

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XIX, 1

SECTIO AA

1964

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Farm. A. M. w Lublinie
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Halina SZUMIŁO
Władysław GOŁKIEWICZ

**Badania nad przebiegiem reakcji nitrowania dwufenylu. I. Opracowanie
szybkiej metody analizy chromatograficznej produktów reakcji**

**Исследование течения реакции нитрования дифенила. I. Разработка
скорого метода хроматографического анализа**

**Investigations on the Nitration of Diphenyl. I. A Rapid Method
of Chromatographic Analysis**

Reakcje podstawiania związków aromatycznych prowadzą z reguły do powstawania całego szeregu izomerów. Ustalenie warunków reakcji, a także oddzielenie właściwego związku od towarzyszących izomerów w syntezie organicznej stanowi rozległą i bardzo ważną dziedzinę badań. Do badania zmian stężenia substratów i produktów w czasie przebiegu reakcji bardzo przydatna okazała się metoda chromatograficzna, która znajduje coraz większe zastosowanie w preparatyce organicznej i przy kontroli przebiegu syntezy na skalę przemysłową.

Jedną z ważniejszych reakcji podstawiania jest niewątpliwie reakcja nitrowania z uwagi na duże zastosowanie związków nitrowych w przemyśle chemicznym jako produktów wyjściowych do dalszych syntez. W takim przypadku czystość półproduktów kolejnych etapów syntezy odgrywa znaczną rolę w uzyskiwaniu dobrej wydajności.

Z tego względu wykonano szereg prac dotyczących rozdziału i oznaczania związków nitrowych. Między innymi K e m u l a i współprac. [1—4] stosując technikę chromato-polarograficzną opracowali metodę rozdzielania i oznaczania całego szeregu związków nitrowych. N e w h a l l i współprac. [5] oraz B r u c e i H o w a r d [6] opracowali metodę kolorymetrycznego oznaczania dwufenylu i jego aminowych pochodnych w materiale biologicznym i w owocach cytrusa.

Do badania kinetyki reakcji i doboru optymalnych warunków syntezy należało w pierwszym rzędzie opracować szybką analizę chromatograficzną produktów reakcji nitrowania dwufenylu i redukcji otrzymanych nitrozwiązków. Opracowano warunki rozdzielania chromatograficznego następujących związków: dwufenylu, 2- i 4-nitrodwufenylu, 2,2'- i 3,3'-dwunitrodwufenylu oraz 2- i 4-aminodwufenylu i 2,2'-, 3,3'-, 4,4'-dwuamino-dwufenylu.

ODCZYNNIKI

2- i 4-nitrodwufenyl otrzymano metodą opisaną przez Schultz a i współprac. [7] działając dymiącym kwasem azotowym na dwufenyl rozpuszczony w kwasie octowym. Otrzymane według tej metody izomery 2- i 4-nitrodwufenylu rozdzielano stosując różne warunki krystalizacji i kilkakrotne oczyszczanie; nie udało się jednak uzyskać wymienionych związków w stanie chromatograficznie czystym.

2,2'- i 3,3'-dwunitrodwufenyl otrzymano metodą opisaną przez Bryd ó w n ę [9]. Poszczególne połączenia aminowe, z wyjątkiem 4,4'-dwuaminodwufenylu (produkt handlowy, CSSR), otrzymano przez redukcję odpowiednich związków nitrowych chlorkiem cynawym [8].

Żel krzemionkowy, stosowany jako adsorbent, pochodził z POCh Gliwice, natomiast gips, stanowiący lepiszcze — z Wytwórni Gipsów Medycznych w Czudcu k. Rzeszowa.

Stosowano w niniejszej pracy rozpuszczalniki: benzen i ksylen (Zakłady Koksochemiczne „Hajduki”), czterochlorek węgla, octan etylu i chloroform (POCh Gliwice), alkohol metylowy (Zakłady Chemiczne Oświęcim), cykloheksan (Zakłady Azotowe w Tarnowie).

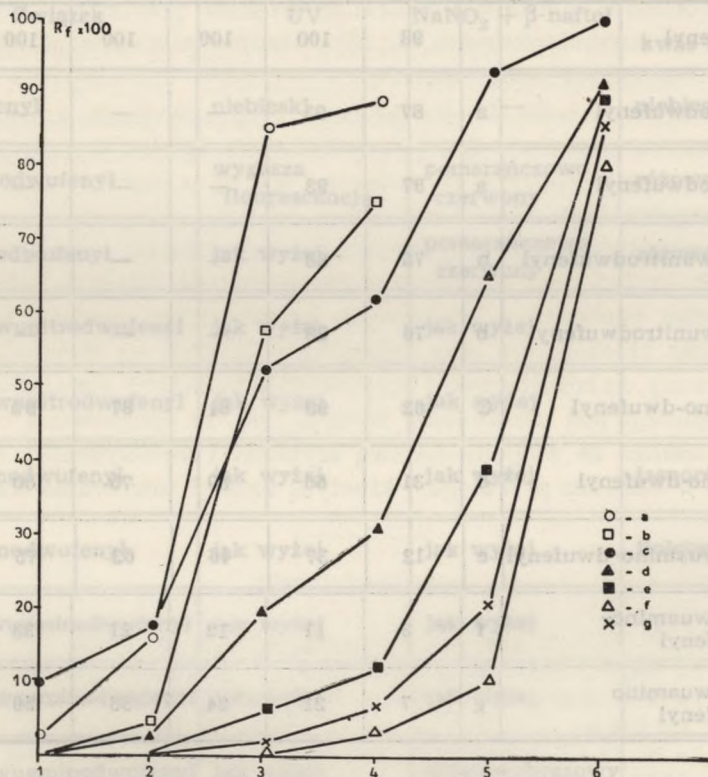
Stosowanie chromatografii bibułowej w przypadku pochodnych nitrowych nie dało zadowalających rezultatów, z tego względu otrzymane związki rozdzielano metodą chromatografii cienkowarstwowej. Poza tym stosowanie chromatografii cienkowarstwowej jest konieczne ze względu na agresywne odczynniki wywołujące (kwas siarkowy) używane przy wywoływaniu chromatogramów.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Dwufenyl i jego pochodne rozdzielano na płytkach szklanych (20 × 20 cm) pokrytych masą sorpcyjną, składającą się z żelu krzemionkowego szerokoporowatego i gipsu zmieszanych w stosunku 85 : 15. Żel krzemionkowy rozdrabniano w porcelanowym młynie kulowym, a następnie sedymentowano w celu uzyskania frakcji o wielkości ziarna 5—20 μ. Frakcję właściwą przemywano 3n kwasem solnym do zaniku reakcji na Fe⁺⁺⁺ (NH₄SCN), a następnie wodą destylowaną do zaniku reakcji na Cl⁻ (AgNO₃). Przemyty żel krzemionkowy suszono w suszarce

na płytkach szklanych w temp. 105°C, a następnie przecierano przez sito o wymiarach oczek 0,12 mm. Żel krzemionkowy i gips mieszano w stosunku 85 : 15 otrzymując masę sorpcyjną. Pastę sorpcyjną, którą powlecano płytki, sporządzano mieszając masę sorpcyjną z wodą w stosunku 7 : 20. Pastę sorpcyjną wlewano następnie do aparatu typu Desaga i wytwarzano cienkie warstewki adsorbentu na szkle. Grubość warstwy sorpcyjnej wynosiła 0,3—0,4 mm. Płytki z naniesionym adsorbentem pozostawiano przez 30 min. w temperaturze pokojowej, następnie przenoszono do suszarki (temp. 60—70°C) i pozostawiano przez 2 godz. Po upływie podanego czasu podwyższano temperaturę do 140°C i ogrzewano chromatopłytki w ciągu 2 godz.

Na tak przygotowane chromatopłytki nanoszono na linię startową, znajdującą się w odległości 2 cm od dolnej krawędzi płytki, 1% alkoholo-



Ryc. 1. Zależność wartości R_f badanych związków od rodzaju użytego rozpuszczalnika; 1 — cykloheksan, 2 — czterochlorek węgla, 3 — ksylen, 4 — benzen, 5 — chloroform, 6 — octan etylu, a — 2- i 4-nitrodwufenyl, b — 2,2'- i 3,3'-dwunitrodwufenyl, c — 2-aminodwufenyl, d — 4-aminodwufenyl, e — 2,2'-dwuaminodwufenyl, f — 3,3'-dwuaminodwufenyl, g — 4,4'-dwuaminodwufenyl

lowe roztwory badanych związków. Po upływie kilku minut chromatopłytki wstawiano do komory szklanej ($10 \times 20 \times 30$ cm) i rozwijano techniką wstępującą na dystansie 16 cm.

Do rozwijania chromatogramów stosowano cały szereg rozpuszczalników czystych i mieszanych. Wyniki pomiarów przedstawiono na ryc. 1 i w tab. 1.

Tab. 1. Wartości R_f ($\times 100$) dwufenylu i jego pochodnych na żelu krzemionkowym w różnych układach rozwijających

Lp.	Związek		$R_f \times 100$					chloroform- -CCl ₄ 50:50
			benzen	chloroform	benzen metanol 99,5:0,5	benzen metanol 99:1	benzen metanol 97:3	
1	Dwufenyl		98	100	100	100	100	100
2	2-nitrodwufenyl	a	87	93	—	—	—	88
3	4-nitrodwufenyl	a	87	93	—	—	—	88
4	2,2'-dwunitrodwufenyl	b	76	88	—	—	—	61
5	3,3' dwunitrodwufenyl	b	76	88	—	—	—	61
6	2-amino-dwufenyl	C	62	90	81	87	95	75
7	4-amino-dwufenyl	d	31	66	59	75	80	35
8	2,2-dwuamino-dwufenyl	e	12	37	46	62	75	10
9	3,3'-dwuamino-dwufenyl	f	3	11	12	21	33	0
10	4,4'-dwuamino-dwufenyl	g	7	21	24	36	50	2

Pomiary przeprowadzono w temp. ok. 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Czas rozwijania wahał się w granicach od 1 do 2 godz., zależnie od użytego rozpuszczalnika.

Pochodne nitrowe redukowano na płytkach skrapiając płytkę roztworem chlorku cynawego w kwasie solnym, następnie w celu uzyskania

barwnych plam spryskiwano płytkę mieszaniną alkalicznego roztworu azotynu sodu i β -naftolu.

W przypadku chromatografowania tylko pochodnych aminowych, płytkę po rozwinięciu wstawiano do komory wypełnionej parami HCl i po upływie 20 min. wywoływano alkalicznym roztworem azotynu sodu i β -naftolu.

Dwufenyl oraz pochodne posiadające jedną grupę nitrową lub aminową, wywoływano roztworem zawierającym 1 ml 37% formaliny w 100 ml stęż. kwasu siarkowego. Wypróbowane przez nas testy, służące do wykrywania badanych substancji, zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Zestawienie testów służących do wywoływania badanych substancji

Lp.	Związek	UV	NaNO ₂ + β -naftol	Formalina + kwas siarkowy
1	Dwufenyl	niebieski	—	niebieski
2	2-nitrodwufenyl	wygasza flourescencję	pomarańczowo czerwony	różowobrunatny
3	4-nitrodwufenyl	jak wyżej	pomarańczowo czerwony	różowobrunatny
4	2,2'-dwunitrodwufenyl	jak wyżej	jak wyżej	—
5	3,3'-dwunitrodwufenyl	jak wyżej	jak wyżej	—
6	2-aminodwufenyl	jak wyżej	jak wyżej	jasnoróżowy
7	4-aminodwufenyl	jak wyżej	jak wyżej	fioletoworóżowy
8	2,2-dwuaminodwufenyl	jak wyżej	jak wyżej	—
9	3,3'-dwuaminodwufenyl	jak wyżej	jak wyżej	—
10	4,4'-dwuaminodwufenyl	jak wyżej	fioletowobrazowy	—

Identyfikacja plamek w świetle UV nie nastęrcza większych trudności, natomiast wywoływanie przy pomocy β -naftolu jest bardzo uciążliwe, szczególnie przy pochodnych nitrowych. Z tego względu wygodniej

jest stosować wywoływacz składający się z formaliny i kwasu siarkowego. Wywoływacz ten reaguje jedynie z dwufenylem oraz jego pochodnymi posiadającymi tylko jedną grupę funkcyjną (w odróżnieniu od związków z dwoma grupami funkcyjnymi).

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Uzyskane wyniki eksperymentalne wskazują na trudności w rozdzielaniu pochodnych nitrowych. Izomery 2- i 4-nitrodwufenylu oraz 2,2'- i 3,3'-dwunitrodwufenylu wykazują we wszystkich stosowanych rozpuszczalnikach czystych i mieszanych jednakowe w stosunku do siebie różnice wartości R_f . Z tego widać, że zdolność rozdzielcza obu par izomerów nie ulega zmianie. Większy nacisk położono więc na rozdzielanie pochodnych aminowych, które różnią się między sobą wartościami R_f . Ponadto pochodne aminowe wykazują większe powinowactwo adsorpcyjne do żelu krzemionkowego niż odpowiednie pochodne nitrowe, mogą więc być rozdzielane obok siebie.

Porównując wartości R_f dla jednego rozpuszczalnika można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości podstawników bardzo wyraźnie wzrasta powinowactwo adsorpcyjne, co związane jest ze wzrostem polarności badanego związku.

Najlepszy rozdział pochodnych nitrowych uzyskano stosując jako rozpuszczalnik ksylen oraz mieszaninę: czterochlorek węgla — chloroform. W przypadku pochodnych aminowych bardzo dobry rozdział otrzymuje się używając chloroformu oraz mieszaninę: benzen — metanol.

Zważywszy, że rozdzielanie i oczyszczanie badanych związków na drodze krystalizacji jest utrudnione, wydaje się, że opracowana chromatograficzna analiza ze względu na swą szybkość i selektywność, może być przydatna w badaniu przebiegu i kinetyki reakcji nitrowania dwufenylu.

PIŚMIENNICTWO

1. Kemula W., Krzemińska A.: Chem. Anal., **1**, 137 (1956).
2. Kemula W., Sybilska D., Geisler J.: Chem. Anal., **1**, 144 (1956).
3. Kemula W., Butkiewicz K., Geisler J., Sybilska D.: Chem. Anal., **1**, 158 (1956).
4. Kemula W., Sybilska D., Geisler J.: Roczn. Chem., **29**, 643 (1955).
5. Newhall W. F., Elvin E. J., Knodel L. R.: Anal. Chem. **26**, 1234 (1954).
6. Bruce R. B., Howard J. W.: Anal. Chem., **28**, 1973 (1956).
7. Schultz G., Schmidt H., Strafer H.: Ann., **207**, 352 (1881).
8. Fichter F., Sulzberger A.: Ber., **37**, 881 (1904).
9. Brydówka W.: Roczn. Chem., **7**, 442 (1927).

РЕЗЮМЕ

Разработан скорый метод разделения нитро и amino производных дифенила пользуясь методом тонкослойной хроматографии. Как адсорбент был применен силика-гель соответственно приготовленный для целей тонкослойной хроматографии.

Величины R_f полученные при применении чистых растворителей представлены на рис. 1, а для смешанных растворителей в таб. 1. Самое хорошее разделение нитровых соединений получено при применении как растворителя ксилола.

Для производных аминовых лучшим растворителем является бензол-метанол в отношении 9:1.

SUMMARY

A rapid method of analysis of some amino- and nitro-derivatives of diphenyl by thin-layer chromatography has been elaborated.

Silica-gel suitably prepared for TLC was used as adsorbent. The R_f values for pure solvents are presented in Fig. 1 and for mixed solvents in Table 1.

The best separation of nitro-compounds was obtained using xylene as the developing solvent; for amino-compounds the best solvent system was a 99 : 1 mixture of benzene and methanol.

RESUME

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad kinetyką i mechanizmem nitrowania dwufenylu. Wyniki te wskazują, że reakcja ta przebiega zgodnie z teorią kompleksu arenowego. Wskazano również na rolę wody w tym procesie.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad kinetyką i mechanizmem nitrowania dwufenylu. Wyniki te wskazują, że reakcja ta przebiega zgodnie z teorią kompleksu arenowego. Wskazano również na rolę wody w tym procesie.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad kinetyką i mechanizmem nitrowania dwufenylu. Wyniki te wskazują, że reakcja ta przebiega zgodnie z teorią kompleksu arenowego. Wskazano również na rolę wody w tym procesie.

SUMMARY

The present article describes the kinetics and mechanism of the nitration of diphenyl. The results indicate that the reaction proceeds according to the arenium ion theory. The role of water in this process is also discussed.

The present article describes the kinetics and mechanism of the nitration of diphenyl. The results indicate that the reaction proceeds according to the arenium ion theory. The role of water in this process is also discussed.

The present article describes the kinetics and mechanism of the nitration of diphenyl. The results indicate that the reaction proceeds according to the arenium ion theory. The role of water in this process is also discussed.

BIBLIOGRAPHY

1. Kemula W., Krzywicki A.: *Chem. Anal.* **1**, 137 (1956).
2. Kemula W., Sybilka D., Geisler J.: *Chem. Anal.* **1**, 144 (1956).
3. Kemula W., Bukszewicz K., Geisler J., Sybilka D.: *Chem. Anal.* **1**, 153 (1956).
4. Kemula W., Sybilka D., Geisler J.: *Recan. Chem.* **23**, 543 (1956).
5. Newhall W. K., Eivin E. J., Knobel L. R.: *Anal. Chem.* **28**, 1234 (1956).
6. Bruce R. D., Howard J. W.: *Anal. Chem.* **28**, 1912 (1956).