

Stanovenie aktívneho vodíka v niektorých nitrozlúčeninách a nitrozozlúčeninách

P. MAJER, M. JUREČEK

*Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského, Bratislava*

*Katedra analytickej chémie Vysokej školy chemickotechnologickej,
Pardubice*

Študovala sa možnosť plynomerného stanovenia aktívneho vodíka v niektorých nitrozlúčeninách a nitrozozlúčeninách s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne a dibutyléteri. Kinetickým sledovaním priebehu reakcie v prípade, že rýchlosť reakcie nitroskupiny alebo nitrozoskupiny je menšia než rýchlosť reakcie aktívneho vodíka, možno rozlíšiť množstvo plynu zodpovedajúce aktívnemu vodíku od plynu uvoľneného reakciou rušivo pôsobiacej skupiny s činidlom.

Doterajšie metódy stanovenia aktívneho vodíka Grignardovým činidlom [1—20], prípadne tetrahydridohlinitanom lítym [19—27] hodnotia iba konečný výsledok reakcie činidla s organickou látkou, čím poskytujú len statický a nie kinetický obraz o priebehu reakcie, ktorý zo všeobecného hľadiska bližšie charakterizujú skúmanú látku.

Príslušné činidlo sa nechá pôsobiť na látku v určitom rozpúšťadle po dobu 10—25 minút, kým sa reakcia neukončí, pri normálnej alebo vyššej teplote za stáleho miešania, prípadne trepania, načo sa odpočíta objem plynu uvoľnený pri reakcii a z neho sa vypočíta počet aktívnych vodíkov. Niektorí autori uvádzajú čas, kedy je reakcia ukončená. O. Schmitz—Dumont a K. Hamann [28, 29] použili grafickú metódu na rozlíšenie plynu, ktorý sa uvoľní pri reakcii pyridínu s Grignardovým činidlom, od plynu, ktorý zodpovedá skutočnému aktívnemu vodíku.

Nitroskupiny a nitrozoskupiny ovplyvňujú stanovenie aktívneho vodíka Grignardovým činidlom a tetrahydridohlinitanom lítym v tom zmysle, že s uvedenými činidlami reagujú za vývoja plynu, čím znehodnocujú výsledky.

Skutočnosť, že nitrozlúčeniny reagujú s Grignardovým činidlom, je známa veľmi dávno, o čom svedčia práce T. Cerevitinova [2—6]. H. Gilman, R. E. Fotherigal a E. B. Towne [31] ukázali, že takto reagujú aj nitrolátky, ktoré vodík vôbec neobsahujú (tetranitrometán a pentabromnitrobenzén).

Druhý z nás [32] už predtým študoval podrobnejšie problematiku stanovenia aktívneho vodíka Grignardovým činidlom v nitrozlúčeninách a dospel k záveru, že v aromatických nitrozlúčeninách pôsobia nitroskupiny na stanovenie aktívneho vodíka do určitej miery rušivo. Navrhuje pri stanovení aktívneho vodíka v aromatických nitrolátkach pracovať za chladu a objem plynu odpočítať po jednej minúte po zmiešaní činidla s látkou.

Naproti tomu I. M. MacAlpine a P. A. Ongley [33] na základe svojich pokusov tvrdia, že 2-nitroanilín je jedinou nitrozlúčeninou, ktorá dáva vyššie výsledky.

Tetrahydridohlinitan lítý pôsobí na nitrozlúčeniny redukčne. Táto redukcia nitrozlúčenín prebieha rôzne v aromatickom a v alifatickom rade, ako to ukázali aj R. F. Nystrom a W. G. Brown [34]. Alifatické nitrozlúčeniny sa ľahko redukujú na primárne amíny, kým aromatické nitrozlúčeniny sa redukujú pomalšie, prevažne za vzniku azolátok.

Táto práca mala za úlohu preveriť interferenciu nitroskupín pri stanovení aktívneho vodíka a možnosti stanovenia aktívneho vodíka v aromatických nitrozlučeninách a nitrozozlučeninách. Na tento účel sa použilo kinetické sledovanie priebehu reakcie.

Princíp metódy spočíva v tom, že v určitých časových intervaloch (v prípade, že reakcia prebieha pomerne rýchle, v čo najkratších) zaznamenávame množstvo uvoľneného plynu.

Niekedy pre vzájomné porovnávanie výsledkov je výhodnejšie nanášať namiesto množstva uvoľneného plynu pomer móly H_2 /móly látky, čím získame prakticky počet aktívnych vodíkov. Potom pri porovnávaní výsledkov návažok neovplyvňuje výšku grafu a rozdiely sú výraznejšie.

Experimentálna časť

Aparatúra

Pokusy sme robili na prístroji podľa M. Součka [19]. Prístroj sme adaptovali tým spôsobom, že sme ho vložili do skleneného pláštá, v ktorom cirkulovala 20 °C teplá voda z termostatu, takže všetky pokusy sa uskutočnili pri tej istej teplote. Výhoda tejto aparatúry je v tom, že nie je potrebné robiť slepý pokus.

Činidlá

Ako činidlá sa použili roztoky $LiAlH_4$ v dibutyléteri a v *N*-etylmorfolíne pripravené polhodinovým trepaním s nadbytkom činidla. Číry roztok sa získal filtráciou v atmosfére dusíka. Koncentrácia $LiAlH_4$ v dibutyléteri bola 0,051—0,052 M a v *N*-etylmorfolíne 0,202—0,203 M. Roztoky sa prechovávali v zatavených ampulkách v atmosfére dusíka.

Dibutyléter sa 24 hodín sušil sodíkom, potom po dekantácii sa dosušoval 6 hodín za pridania čerstvého sodíka pri bode varu a predestiloval sa. Pri práci sa používala frakcia prechádzajúca pri 141—142 °C.

N-etylmorfolín sme pripravili podľa [30]. Sušili sme ho tetrahydridohlinitanom lítym a predestilovali vákuove v atmosfére dusíka. Bod varu bol 138—139 °C.

Testovacie látky

2-Nitrofenol p. a. (Lachema); 3-nitrofenol p. a. (Carlo Erba, Miláno); 4-nitrofenol p. a. (Lachema); 2-nitroanilín ch. č. (Lachema); 3-nitroanilín ch. č. (Lachema); 4-nitroanilín ch. č. (Lachema); kyselina 2-nitrobenzoová (Spolek pro chemickou a hutní výrobu); kyselina 3-nitrobenzoová p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu); 2-nitrobenzaldehyd ch. č. (Fluka AG, Chemische Fabrik, Buchs SC); 3-nitrobenzaldehyd ch. č. (Lachema); 4-nitrobenzaldehyd ch. č. (Fluka AG, Chemische Fabrik, Buchs SC); 2-nitrotoluén ch. č. (Lachema); 4-nitrotoluén ch. č. (Lachema); 2,4-dinitrotoluén ch. č. (Lachema); nitrobenzén ch. č. (Lachema); 1-nitronaftalén ch. č. (Lachema); 1,3-dinitrobenzén ch. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu); 2,5-dinitrofenol ch. č. (Lachema); 4-nitro-2-aminofenol ch. č. (Lachema); 4-nitrofenylhydrazín p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu); 1-nitrozo-2-naftol p. a. (Analytikon, Praha); 4-nitrozodietylanilín p. a. (Lachema); nitrometán pripravený podľa [35].

Všetky látky sa prečistili kryštalizáciou alebo destiláciou. Čistota sa kontrolovala bodom topenia (podľa Koflera) alebo bodom varu (destilačnou metódou) a stanovením dusíka (podľa Dumasa). Tuhé látky sa jemne rozotrelí a zbavili sa zvyškov rozpúšťadla v evakuovanom exsikátore nad vhodným činidlom.

Pracovný postup

Aparatúra sa pripraví spôsobom opísaným v [19]. Do manometra a vyrovnávacej byrety sa dá vysušený dibutyléter zafarbený farbivom Sudan II (alebo iným vhodným farbivom), aby bolo uľahčené vizuálne odpočítanie.

Analyzované látky sa pred analýzou sušili 2 hodiny v exsikátore nad kyslíčnikom fosforečným.

Látka s košíčkom sa zavesí na ohnutý koniec kapiláry. Do vysušenej a v dusíku vychladenej reakčnej nádoby sa dá 5 ml činidla a nádobka sa oceľovými špirálami upevní na hlavu reakčnej nádoby. Prúdom čistého suchého dusíka sa vypudí vniknútí vzduch, prípadne vlhkosť. Cez plášť aparatúry sa nechá z termostatu cirkulovať 20 °C teplá voda. V priebehu 10–15 minút sa aparatúra vytemperuje a dusíkom sa vytlačí vzduch. Potom sa zastaví prívod dusíka, aparatúra sa uzavrie a v prípade, že sa hladiny v manometri nemenia, pristúpi sa k vlastnému stanoveniu.

Zapne sa elektromagnetická miešačka, magnetom sa zhodí košíček do činidla a súčasne sa meria čas. Plyn uvoľnený pri reakcii vytláča kvapalinu z nižšieho rezervoára manometra do vyššieho rezervoára. Vypúšťaním kvapaliny z vyrovnávacej byrety vyrovnáme tlak v aparatúre s vonkajším barometrickým tlakom. Pri každom vyrovnávaní kvapalín v kapilárach manometra sa zapíše príslušný čas a jemu zodpovedajúci objem plynu odpočítaný na vyrovnávacej byrete. Vo väčšine prípadov reakcia spočiatku prebieha rýchle, potom postupne jej rýchlosť klesá. Z takto získaných výsledkov zostrojíme graf. Na os úsečiek nanášame čas a na os poradníc množstvo plynu uvoľneného v príslušnom časovom intervale alebo móly vodíka na móly látky, prípadne móly CH₄ na móly látky, čo prakticky je počet aktívnych vodíkov. Po skončení reakcie látky s príslušným činidlom vypneme termostat. Pri ďalšej analýze zavesíme košíček s naváženou látkou na ohnutý koniec kapiláry a novou reakčnou nádobou s čerstvým činidlom aparát uzavrieme a ďalej postupujeme, ako sme uviedli vyššie.

Skúšky testovacích látok

Výsledky reakcie jednotlivých látok s tetrahydridohlinitanom lítnym v *N*-etylomorfolíne sú v tab. 1 a v dibutyléteri v tab. 2. Časový priebeh reakcií je graficky znázornený na obr. 1 až 7.

Diskusia

Z kinetického sledovania priebehu reakcií nitrofenolov s tetrahydridohlinitanom lítnym (obr. 1a, 1b) je zrejmé, že reakcie všetkých izomérov majú dve fázy. Najprv nastáva rýchly vývoj plynu, ktorý zodpovedá jednému aktívnemu vodíku fenolickej skupiny (prvá fáza reakcie), potom sa priebeh reakcie zreteľne spomalí a nato nadväzuje druhá fáza, ktorá zodpovedá reakcii nitroskupiny s činidlom. Vodík fenolickej skupiny reaguje najrýchlejšie pri 2-nitrofenole,

Tabuľka 1

Reakcie nitrozlučenia a nitrozlučenia s LiAlH_4 v *N*-etyl morfolíne

Látka	Návažok mg	Objem plynu*		Zistený počet aktívnych vodíkov	
		I. fáza ml	II. fáza ml	I. fáza	II. fáza
2-nitrofenol	11,13	1,94	4,46	1,08	2,50
	11,24	1,81	4,61	1,00	2,57
3-nitrofenol	13,97	2,42	4,75	1,06	2,08
	9,24	1,56	2,65	1,03	1,75
4-nitrofenol	12,49	2,14	4,70	1,05	2,30
	11,54	1,90	4,72	1,00	2,50
2-nitroanilín	9,54	1,63	5,74	1,02	3,62
	11,64	1,92	7,00	0,99	3,63
3-nitroanilín	9,48	5,61	—	3,55	—
	10,59	6,15	—	3,50	—
4-nitroanilín	10,85	3,72	3,65	2,07	2,03
	9,99	3,31	3,45	1,99	2,08
kyselina 2-nitrobenzoová	9,80	1,50	2,32	1,15	1,68
	10,04	1,45	2,64	1,10	1,97
kyselina 3-nitrobenzoová	9,88	1,52	2,74	1,12	2,04
	12,20	1,68	3,53	1,01	2,12
kyselina 4-nitrobenzoová	10,76	1,56	2,51	1,06	1,71
	10,34	1,56	2,41	1,10	1,71
2-nitrobenzaldehyd	12,01	3,46	—	1,92	—
	12,21	3,77	—	2,06	—
3-nitrobenzaldehyd	10,53	2,39	—	1,52	—
	10,16	2,04	—	1,34	—
4-nitrobenzaldehyd	11,13	2,81	—	1,68	—
	10,58	2,74	—	1,73	—
2-nitrotoluén	15,69	4,88	—	1,89	—
	9,17	3,15	—	1,89	—
4-nitrotoluén	10,88	3,40	—	1,88	—
	11,29	3,51	—	1,87	—
2,4-dinitrotoluén	11,16	3,62	—	2,59	—
	10,85	3,81	—	2,89	—
nitrobenzén	9,06	3,28	—	1,99	—
	11,30	4,49	—	2,13	—
1-nitronaftalén	11,96	4,24	—	2,69	—
	9,94	3,51	—	2,67	—
1,3-dinitrobenzén	11,85	3,35	—	2,37	—
	14,09	4,40	—	2,32	—
nitrometán	8,93	4,78	—	1,46	—
	5,99	2,92	—	1,32	—
1-nitrozo-2-naftol	13,33	3,94	—	2,29	—
	9,95	3,00	—	2,27	—
4-nitrozodietylanilín	11,62	2,48	—	1,71	—
	11,14	2,35	—	1,70	—

* Objem plynu v ml zodpovedajúci I. fáze, II. fáze, prepočítaný na 0 °C, 760 torr.

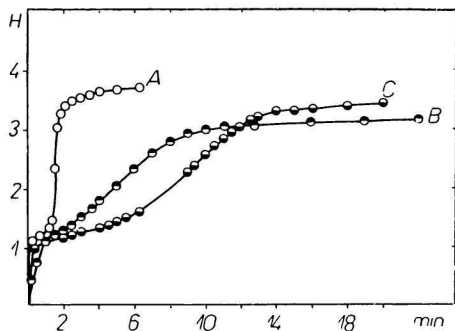
Tabuľka 2

Reakcie nitrozlučéní a nitrozlučéní s LiAlH_4 v dibutyléteri

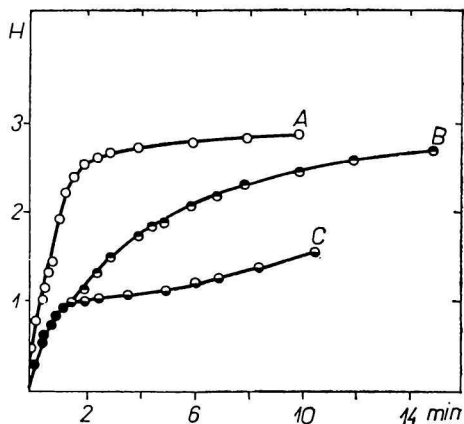
Látka	Návažok mg	Objem plynu*		Zistený počet aktívnych vodíkov	
		I. fáza ml	II. fáza ml	I. fáza	II. fáza
2-nitrofenol	10,21	1,66	3,51	1,01	2,05
	10,22	1,66	3,29	1,01	2,02
3-nitrofenol	10,30	1,82	2,64	1,09	1,59
	10,20	1,64	2,59	1,00	1,59
4-nitrofenol	10,56	1,59	1,20	0,95	0,71
	12,64	2,22	0,68	1,06	0,32
2-nitroanilín	10,22	6,50	—	3,91	—
	10,21	6,57	—	3,97	—
3-nitroanilín	10,68	6,66	—	3,54	—
	10,24	5,78	—	3,48	—
4-nitroanilín	11,38	5,37	—	2,90	—
	10,71	5,42	—	3,12	—
kyselina 2-nitrobenzoová	10,44	3,23	—	2,20	—
	9,56	1,77	—	1,23	—
kyselina 3-nitrobenzoová	10,94	1,76	—	1,14	—
	9,56	1,77	—	1,23	—
kyselina 4-nitrobenzoová	10,31	2,96	—	2,16	—
	10,03	2,74	—	2,05	—
2-nitrobenzaldehyd	9,15	2,25	—	1,65	—
	10,38	2,48	—	1,61	—
4-nitrobenzaldehyd	10,70	0,93	—	0,59	—
	10,73	0,70	—	0,51	—
2-nitrotoluén	11,02	3,42	—	1,86	—
	10,66	3,37	—	1,85	—
4-nitrotoluén	11,86	3,72	—	2,00	—
	10,06	3,41	—	1,96	—
2,4-dinitrotoluén	10,59	2,67	—	2,05	—
	10,18	2,96	—	2,10	—
nitrobenzén	10,36	3,45	—	1,84	—
	12,92	4,62	—	1,89	—
1-nitronaftalén	10,43	2,75	—	2,05	—
	10,50	2,67	—	1,96	—
nitrometán	6,65	5,92	—	2,42	—
	4,12	3,59	—	2,32	—
1,3-dinitrobenzén	10,23	1,52	—	1,10	—
	10,85	2,97	—	1,85	—
1-nitro-2-naftol	10,55	3,14	—	2,31	—
	10,02	3,06	—	2,36	—
4-nitrozodietylanilín	10,16	2,25	—	1,79	—
	10,09	2,25	—	1,79	—

* Objem plynu v ml zodpovedajúci I. fáze, II. fáze, prepočítaný na 0 °C, 760 torr.

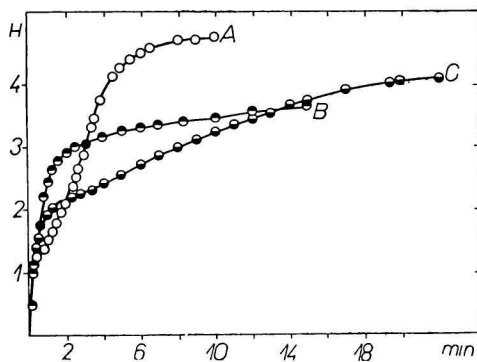
pomalšie pri 4-nitrofenole a najpomalšie pri 3-nitrofenole. Väčšia reaktivnosť vodíkov fenolickej skupiny pri *orto*-izoméroch a *para*-izoméroch je pravdepodobne spôsobená elektrofilným účinkom nitroskupiny, ktorý sa nemôže uplatniť pri *meta*-izomére. Podobné pomery sa prejavujú pri nitroanilínoch v *N*-etyl-



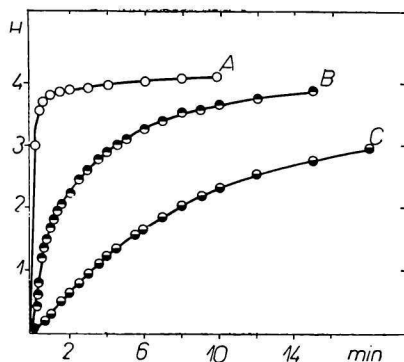
Obr. 1a. Reakcie nitrofenolov s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne. Krivka A: 2-nitrofenol; krivka B: 3-nitrofenol; krivka C: 4-nitrofenol.



Obr. 1b. Reakcie nitrofenolov s LiAlH_4 v dibutyléteri. Krivka A: 2-nitrofenol; krivka B: 3-nitrofenol; krivka C: 4-nitrofenol.



Obr. 2a. Reakcie nitroanilínov s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne. Krivka A: 2-nitroanilín; krivka B: 3-nitroanilín; krivka C: 4-nitroanilín.



Obr. 2b. Reakcie nitroanilínov s LiAlH_4 v dibutyléteri. Krivka A: 2-nitroanilín; krivka B: 3-nitroanilín; krivka C: 4-nitroanilín.

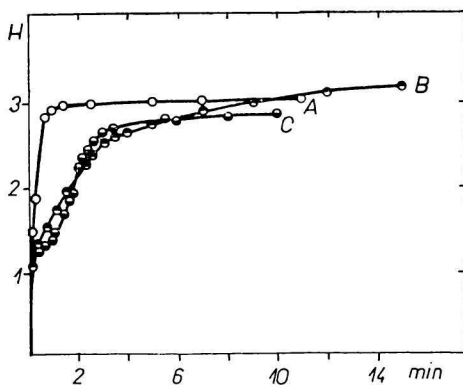
morfolíne (obr. 2a). Naproti tomu chelátová väzba pri 2-nitrofenole a 2-nitroanilíne nemá zrejme na aktivitu vodíka vplyv. Rýchlosť redukcie nitroskupiny v prípade nitrofenolov klesá v poradí 2-nitrofenol > 3-nitrofenol >

4-nitrofenol podobne ako pri nitroanilínoch a kyselinách nitrobenzoových (obr. 1a, 1b, 2a, 2b, 3a). Reakcia aktívneho vodíka s činidlom v dibutyléteri prebieha pomalšie než v *N*-etyl-morfolíne, takže odlíšenie obidvoch fáz nie je také ostré. Okrem toho množstvo plynu zodpovedajúce reakcii nitroskupiny je menšie v dibutyléteri než v *N*-etyl-morfolíne.

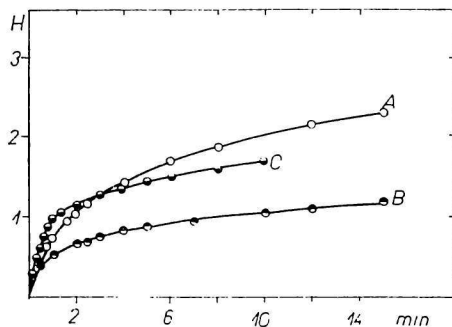
Priebeh reakcie nitroanilínov je charakteristicky odlišný v prostredí *N*-etyl-morfolínu a dibutyléteri s výnimkou 3-nitroanilínu. Reakcia 2-nitroanilínu v *N*-etyl-morfolíne ukazuje zreteľne dve fázy, pri 3-nitroanilíne len jednu fázu a pri 4-nitroanilíne sa prejavuje náznak troch fáz (obr. 2a). Pri 2-nitroanilíne najprv nastáva rýchly vývoj plynu zodpovedajúci aktívnemu vodíku primárnej aminoskupiny (prvá fáza), potom sa vývoj plynu znateľne spomalí. Táto druhá fáza je výsledkom reakcie druhého aktívneho vodíka aminoskupiny a reakcie nitroskupiny s činidlom. Pri 3-nitroanilíne je vývin plynu plynulý. Pri 4-nitroanilíne prvý rýchly vývoj plynu zodpovedá jednému vodíku aminoskupiny, druhý pomalší druhému vodíku aminoskupiny a tretí veľmi pozvoľný reakcii nitroskupiny s činidlom.

Reakcia nitroanilínov s tetrahydridohlinitanom lítym v dibutyléteri prebieha jednofázove (obr. 2b). Najrýchlejší je vývin plynu pri 2-nitroanilíne, ktorý je ukončený asi v prvej minúte, potom objem plynu rastie len veľmi pozvoľna. 3-Nitroanilín reaguje pomalšie a 4-nitroanilín najpomalšie.

Z kyselín nitrobenzoových kyselina 4-nitrobenzoová reaguje s tetrahydridohlinitanom lítym v *N*-etyl-morfolíne zreteľne dvojfázove, na časovej krivke sú zreteľné zlom i zdržanie (obr. 3a). Prvý rýchly vývin plynu zodpovedá

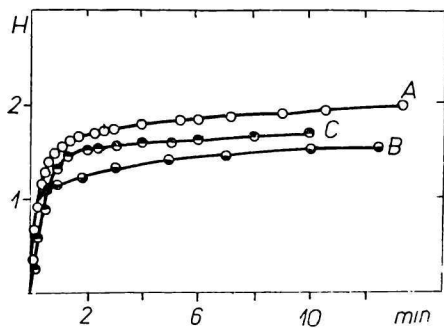


Obr. 3a. Reakcie kyselín nitrobenzoových s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne. Krivka A: kyselina 2-nitrobenzoová; krivka B: kyselina 3-nitrobenzoová; krivka C: kyselina 4-nitrobenzoová.

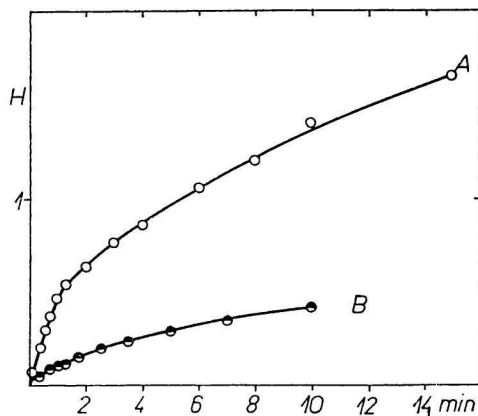


Obr. 3b. Reakcie kyselín nitrobenzoových s LiAlH_4 v dibutyléteri. Krivka A: kyselina 2-nitrobenzoová; krivka B: kyselina 3-nitrobenzoová; krivka C: kyselina 4-nitrobenzoová.

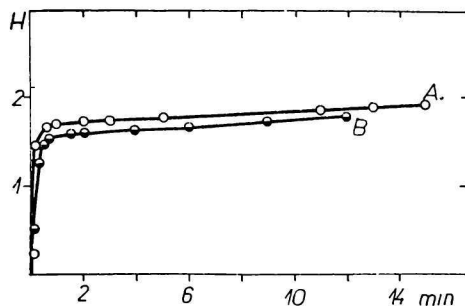
vodíku karboxylovej skupiny, druhý pozvolnejší reakcii nitroskupiny s činidlom. Pri kyseline 2-nitrobenzoovej a kyseline 3-nitrobenzoovej je na krivke zreteľný zlom, ktorý umožňuje rozlíšiť aktívny vodík karboxylu od reakcie nitroskupiny s činidlom. Kyslosť vodíkov karboxylovej skupiny je pri všetkých troch izoméroch taká veľká, že sa pozorovateľne neprejavuje elektrofilný vplyv nitroskupiny. Všetky kyseliny nitrobenzoové reagujú s tetrahydridohlinitanom lítnym v dibutyléteri jednofázove za plynulého vývoja plynu, ktorý zodpovedá reakcii karboxylovej skupiny, ako aj reakcii nitroskupiny s činidlom (obr. 3b).



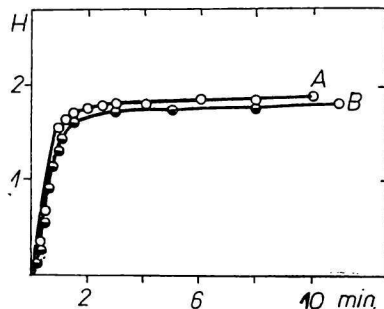
Obr. 4a. Reakcie nitrobenzaldehydov s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne. Krivka A: 2-nitrobenzaldehyd; krivka B: 3-nitrobenzaldehyd; krivka C: 4-nitrobenzaldehyd.



Obr. 4b. Reakcie nitrobenzaldehydov s LiAlH_4 v dibutyléteri. Krivka A: 2-nitrobenzaldehyd; krivka B: 4-nitrobenzaldehyd.



Obr. 5a. Reakcie nitrotoluénov s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne. Krivka A: 2-nitrotoluén; krivka B: 4-nitrotoluén.

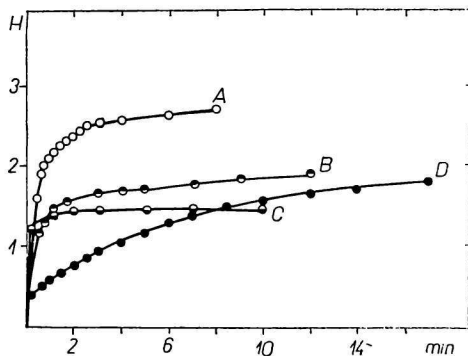


Obr. 5b. Reakcie nitrotoluénov s LiAlH_4 v dibutyléteri. Krivka A: 2-nitrotoluén; krivka B: 4-nitrotoluén.

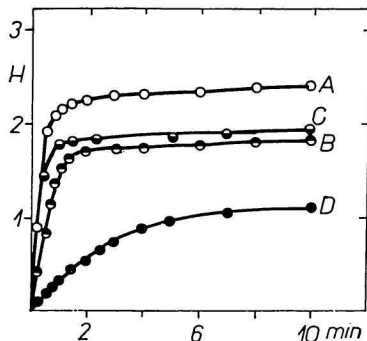
Priebeh reakcie je pozvolnejší než v *N*-etyl-morfolíne, čo je pravdepodobne spôsobené nerozpustnosťou reakčného produktu v použitom rozpúšťadle.

Ostatné skúšané nitrozlučieniny, ktoré neobsahujú aktívny vodík, reagujú (s výnimkou 1,3-dinitrobenzenu) s tetrahydridohlinitanom lítym v obidvoch rozpúšťadlách za rýchleho vývoja plynu, ktorý trvá 1 až 2 minúty, načo objem plynu rastie veľmi pozvoľna (obr. 4a, 4b až 6a, 6b).

Nitrobenzaldehydy reagujú v dibutyléteri podstatne pozvolnejšie než v *N*-etyl-morfolíne. Nápadné je malé množstvo vyvinutého plynu pri reakcii 4-nitrobenzaldehydu v dibutyléteri (menej než 0,5 aktívneho vodíka). Veľmi pozvoľna sa vyvíja plyn pri reakcii 1,3-dinitrobenzenu s tetrahydridohlinitanom lítym v obidvoch rozpúšťadlách, pričom vzniká zrazenina reakčného produktu, ktorá pravdepodobne obaluje pôvodnú dosiaľ nezreagovanú látku a bráni ďalšej reakcii.



Obr. 6a. Reakcie nitrozlučienín bez aktívneho vodíka s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne. Krivka A: 1-nitronaftalén; krivka B: nitrobenzén; krivka C: nitrometán; krivka D: 1,3-dinitrobenzén.

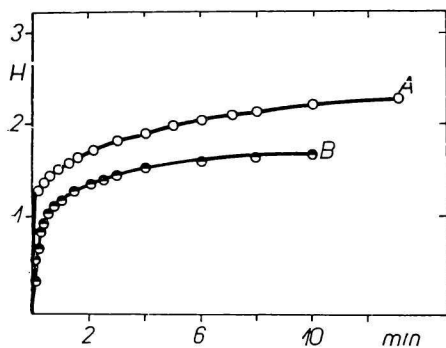


Obr. 6b. Reakcie nitrozlučienín bez aktívneho vodíka s LiAlH_4 v dibutyléteri. Krivka A: nitrometán; krivka B: nitrobenzén; krivka C: 1-nitronaftalén; krivka D: 1,3-dinitrobenzén.

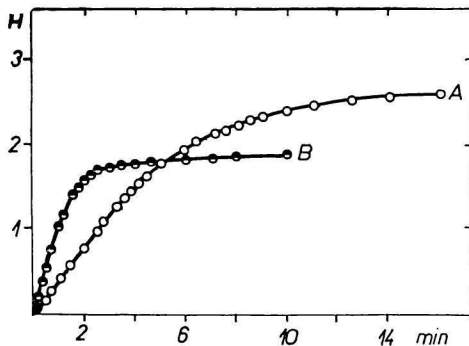
Nitrometán reaguje s tetrahydridohlinitanom lítym v *N*-etyl-morfolíne veľmi prudko (obr. 6a, krivka A): vývoj plynu je po pol minúte prakticky ukončený a potom je objem plynu konštantný. Objem plynu zodpovedá asi 1,5 aktívneho vodíka. Krivka má rovnaký tvar ako pri látkach s aktívnym vodíkom, ktoré neobsahujú iné funkčné skupiny reagujúce s činidlom za vývoja plynu. V nitrometáne možno predpokladať prítomnosť aktívnych atómov vodíka na α -uhlíku na rozdiel od aromatických nitrozlučienín neobsahujúcich funkčné skupiny s aktívnym vodíkom, kde vývin plynu je spôsobený reakciou nitroskupiny s činidlom. Nitrometán reaguje v dibutyléteri pomalšie než v *N*-etyl-morfolíne (obr. 6b, krivka A). Objem plynu po

dvoch minútach však zodpovedá viac než dvom aktívnym vodíkom a potom rastie len veľmi pozvoľna.

1-Nitrozo-2-naftol reaguje s tetrahydridohlinitanom lítnym v *N*-etyl-morfolíne v dvoch fázach (obr. 7a, krivka A). Po počiatočnom rýchlom vývine plynu, ktorého objem zodpovedá oniečo viac než jednému aktívnemu vodíku, reakcia sa spomalí a potom objem plynu rastie s časom len pozvoľna. Prvá fáza reakcie zodpovedá aktívnemu vodíku fenolického hydroxidu, druhá fáza je spôsobená reakciou nitrozoskopiny s činidlom. Naproti tomu v dibutyléteri reaguje 1-nitrozo-2-naftol za pozvoľného plynulého vývoja plynu (obr. 7b, krivka A), na rozdiel od reakcie v *N*-etyl-morfolíne sa aktívny vodík skupiny —OH nediferencuje od reakcie nitrozoskopiny, 4-nitrozodietylanilín reaguje s tetrahydridohlinitanom lítnym v oboch rozpúšťadlách za plynulého vývoja plynu (obr. 7a, 7b, krivka B). Reakcia má podobný priebeh ako pri aromatických nitrozlučeninách.



Obr. 7a. Reakcie nitrozozlúčenín s LiAlH_4 v *N*-etyl-morfolíne. Krivka A: 1-nitrozo-2-naftol; krivka B: 4-nitrozodietylanilín. Krivka A: 1-nitrozo-2-naftol; krivka B: 4-nitrozodietylanilín.



Obr. 7b. Reakcie nitrozozlúčenín s LiAlH_4 v dibutyléteri. Krivka A: 1-nitrozo-2-naftol; krivka B: 4-nitrozodietylanilín.

Reakčné produkty nitrolátok s tetrahydridohlinitanom lítnym boli všetky farebné, väčšinou žltočervené alebo hnedé. 2-Nitroanilín poskytol pri reakcii v *N*-etyl-morfolíne azúrovomodré zafarbenie. Reakčné produkty sa lepšie rozpúšťajú v *N*-etyl-morfolíne než v dibutyléteri. V *N*-etyl-morfolíne sú nerozpustné 1,3-dinitrobenzén, 2,4-dinitrotoluén, kyselina 2-nitrobenzoová, kyselina 3-nitrobenzoová a kyselina 4-nitrobenzoová.

Analýzou plynov vzniknutých pri reakcii 2-nitrofenolu, 2-nitroanilínu a nitrobenzenu s tetrahydridohlinitanom lítnym v oboch rozpúšťadlách sa zistilo, že obsahujú asi 50 % kyslíka, vyše 30 % vodíka a zvyšok je dusík.

Záver

Rozborom kinetického sledovania priebehu reakcií testovacích látok s tetrahydridohlinitanom lítnym možno dôjsť k týmto záverom:

1. Nitroskupiny a nitrozoskupiny reagujú s tetrahydridohlinitanom lítnym za vývoja plynu, a preto rušivo pôsobia pri stanovení aktívneho vodíka v nitrozlúčeninách a nitrozozlúčeninách obvyklým spôsobom (staticky).

2. Kinetické sledovanie priebehu reakcie umožňuje v niektorých prípadoch odlišiť reakciu aktívneho vodíka od reakcie nitroskupiny alebo nitrozoskupiny, a to vtedy, ak je rýchlosť reakcie nitroskupiny podstatne menšia než reakcia aktívneho vodíka s činidlom.

3. Grafickým vyhodnotením reakcií skúmaných nitrozlúčenín a nitrozozlúčenín s tetrahydridohlinitanom lítnym sa získali zhruba tri typy kriviek:

a) Prvý typ predstavuje dvojfázový časový priebeh reakcie; na krivke sa prejaví zlom a zdržanie alebo len zlom. Objem plynu vyvinutý v prvej fáze zodpovedá reakcii aktívneho vodíka, druhá fáza zodpovedá reakcii nitroskupiny nitrozoskupiny. Prvý typ kriviek dáva väčšina nitrozlúčenín obsahujúcich aktívny vodík alebo aj 1-nitrozo-2-naftol v *N*-etylморfolíne ako rozpúšťadla. V takýchto prípadoch môžeme kinetické sledovanie priebehu reakcie analyticky využiť na stanovenie aktívneho vodíka za prítomnosti nitroskupín alebo nitrozoskupín.

b) Druhý typ poukazuje na jednofázový priebeh reakcie; začiatkový prudký vývoj plynu sa náhle spomalí a ďalej objem plynu vzrastá s časom len veľmi pozvoľna alebo sa zastaví. Krivka najprv strmo stúpa, potom sa ohne a prechádza v priamku mierne stúpajúcu alebo rovnobežnú s osou času. Takto reaguje väčšina nitrozlúčenín, ktoré neobsahujú aktívny vodík v obidvoch rozpúšťadlách. Časový priebeh reakcie je podobný ako pri látkach s aktívnym vodíkom, ktoré neobsahujú nitroskupiny. Tento typ kriviek môžu dávať i niektoré nitrozlúčeniny s aktívnym vodíkom (2-nitroanilín v dibutyléteri, nitrometán). Kinetické sledovanie priebehu reakcie tu nedáva možnosť analytického vyhodnotenia.

c) Napokon tretí typ kriviek predstavuje takisto jednofázový priebeh reakcie, avšak plyn sa už od začiatku vyvíja pozvoľna a s časom sa stále spomaľuje. Krivka je plynulá a konkávna k osi času. Týmto charakteristickým spôsobom reaguje väčšina nitrolátok s aktívnym vodíkom v dibutyléteri ako rozpúšťadla. Tento typ kriviek je význačný pre dinitrozlúčeniny. Reakcia dinitrozlúčenín s činidlom je brzdená tvorbou nerozpustných produktov (1,3-dinitrobenzén). Vyhodnocovanie týchto kriviek nie je možné.

4. Druh rozpúšťadla má podstatný vplyv na priebeh reakcie nitrozlúčenín a nitrozozlúčenín s tetrahydridohlinitanom lítnym.

Časový priebeh tej istej látky v každom z obidvoch rozpúšťadiel môže byť

rôzny. Znížením koncentrácie činidla v dibutyléteri môžeme potlačiť reakciu nitroskupín a odlíšiť reakciu aktívneho vodíka, ktorá pri vyššej koncentrácii činidla prebieha súčasne s redukciou.

5. Teplo uvoľnené pri reakcii, i keď nie je niekedy značné, na tvare kriviek sa zreteľne neprejaví, pretože pri reakcii látky s činidlom pridáme relatívne malé množstvo látky (približne 10 mg) do vytemperovanej kvapaliny (5 ml) za intenzívneho miešania a cirkulácie vody o konštantnej teplote.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ВОДОРОДА В НЕКОТОРЫХ НИТРО- И НИТРОСОСОЕДИНЕНИЯХ

П. Майер, М. Юречек

Кафедра аналитической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Кафедра аналитической химии Химико-технологического института,
Пардубице

Нитрогруппы и нитрозогруппы мешают при обыкновенном газомерном определении активного водорода, так как реагируют с метилмагниййодидом и тетрагидроалюминатом лития с образованием газа. Обсуждалась зависимость полученного объема газа от времени при реакции с тетрагидроалюминатом лития, где в качестве растворителей были *N*-этилморфолин и ди-бутилэфир. Из реакционных кривых было найдено, что для некоторых контрольных веществ при кинетическом изучении хода реакций становится возможным отличить реакцию активного водорода от реакции нитро- или же нитрозогрупп с реагентом, а поэтому возможно определить активный водород в присутствии нитро- или нитрозогрупп.

Preložila T. Dillingerová

UNTERSUCHUNG DES AKTIVEN WASSERSTOFFS IN EINIGEN NITRO- UND NITROSOVERBINDUNGEN

P. Majer, M. Jureček

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der
Komenský-Universität, Bratislava

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Chemisch-Technologischen Hochschule,
Pardubice

Wie bekannt, stören Nitrogruppen und Nitrosgruppen die gasvolumetrische Bestimmung von aktivem Wasserstoff, da sie mit Methylmagnesiumjodid und mit Lithiumaluminiumhydrid unter Gasentwicklung reagieren. Die Abhängigkeit des entwickelten Gasvolumens von der Zeit bei der Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in *N*-Äthylmorpholin und in Di-butyläther als Lösungsmittel wurde einer Diskussion unterworfen. Aus den Reaktionskurven wurde festgestellt, daß bei einigen Teststoffen die kinetische Untersuchung des Reaktionsverlaufs die Möglichkeit bietet, die Reaktion des aktiven Wasserstoffs von der Reaktion der Nitro- bzw. Nitrosgruppen mit dem Reagens zu

unterscheiden, und daß deshalb die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in Gegenwart von Nitro- oder Nitrosogruppen ermöglicht wird.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Čugajev L., *Chem. Ber.* **35**, 3912 (1902).
2. Cerevitinov T., *Chem. Ber.* **40**, 2023 (1907).
3. Cerevitinov T., *Chem. Ber.* **41**, 2233 (1909).
4. Cerevitinov T., *Chem. Ber.* **43**, 3590 (1910).
5. Cerevitinov T., *Chem. Ber.* **45**, 3284 (1912).
6. Cerevitinov T., *Chem. Ber.* **47**, 2417 (1914).
7. Flaschenträger B., *Z. physiol. Chem.* **146**, 219 (1925).
8. Marrian P. M., Marrian C. F., *Biochem. J.* **24**, 746 (1930).
9. Kohler E. P., Stone J. F., Fuson R. C., *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3181 (1927).
10. Kohler E. P., Richtmayer N. K., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3736 (1930).
11. Roth H., *Mikrochemie* **11**, 140 (1932).
12. Lüttgens W., Negelein E., *Biochem. Z.* **269**, 177 (1934).
13. Soltys A., *Mikrochemie* **20**, 107 (1936).
14. Larsen R. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 195 (1938).
15. Assaf A. G., Gladding E. K., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **11**, 164 (1939).
16. Evans R. N., Davenport J. E., Revukas A. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **11**, 553 (1939).
17. Evans R. N., Davenport J. E., Revukas A. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **12**, 301 (1940).
18. Fuchs W., Ischler N. H., Sandorf A. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **12**, 507 (1940).
19. Souček M., *Chem. listy* **50**, 323 (1956).
20. Budešínský B., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 2948 (1959).
21. Zaugg H. E., Horrom B. W., *Anal. Chem.* **20**, 1026 (1948).
22. Hochstein F. A., *J. Chem. Soc.* **71**, 305 (1949).
23. Lieb H., Schöniger W., *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta* **35**, 400 (1950).
24. Krynitský J. A., Johnson J. E., Carhart H. W., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 487 (1948).
25. Pechanec V., Horáček J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **26**, 1805 (1961).
26. Buděšínský B., *Mikrochim. Acta* **1961**, 811.
27. Schöniger W., *Z. anal. Chem.* **133**, 4 (1951).
28. Schmitz—Dumont O., Hamann K., *Chem. Ber.* **66**, 71 (1933).
29. Schmitz—Dumont O., Hamann K., *J. prakt. Chem.* **139**, 162 (1934).
30. Knorr L., *Ann.* **301**, 14 (1898).
31. Gilman H., Fotherigal R. E., Towne E. B., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 405 (1930).
32. Jureček M., *Chem. listy* **40**, 239 (1946).
33. MacAlpine I. M., Ongley P. A., *Anal. Chem.* **27**, 55 (1955).
34. Nystrom R. F., Brown W. G., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1197 (1947).
35. Asmus R., *Organische Synthesen*, 400. F. Vieweg, Braunschweig 1937.

Do redakcie došlo 15. 2. 1963
V revidovanej podobe 6. 9. 1964

Adresa autorov:

*Doc. Pavol Majer, C. Sc., Katedra analytickej chémie PF UK, Bratislava, Šmeralova 2.
Prof. dr. inž. Miroslav Jureček, DSc., Katedra analytickej chémie Vysokej školy chemickotechnologickej, Pardubice.*