

Acetylace aminů pomocí α -acetoxyakrylonitrilu

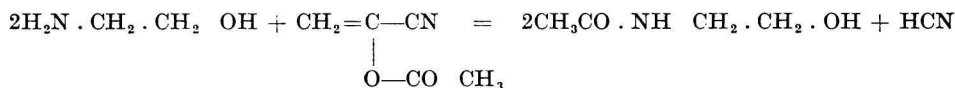
J. POKORNÝ

Katedra anorganické chemie Vysoké školy chemickotechnologické, Praha

Byla studována možnost použití α -acetoxyakrylonitrilu jako acetylačního činidla. Bylo shledáno, že za přítomnosti bazických látek reagují vždy dvě molekuly aminu s jednou molekulou činidla. α -Acetoxyakrylonitril reaguje selektivně pouze s aminoskupinou, v žádném případě nenastává esterifikace. Nebyl pozorován vznik diacetylderivátu.

K acetylaci aminoskupin bývá používáno různých acetylačních činidel, jak uvádějí v kritickém přehledu H. Meyer [1] a J. Houben a T. Weyl [2]. V souvislosti se studiem reakcí ketenu připravili F. Šorm a J. Smrt [3] α -acetoxyakrylonitril, a to reakcí ketenu s kyanovodíkem za přítomnosti alkalicky reagujících katalyzátorů. Zjistili dále, že tato látka acetyluje piperidin. α -Acetoxyakrylonitril prvně popsali S. Deakin a N. T. M. Wilsmore [4]. Tito autoři se také zmiňují o acetylaci anilinu α -acetoxyakrylonitrilem.

Zabýval jsem se nyní touto acetylační reakcí podrobněji. Acetylace lze provádět v prostředí dioxanu, chloroformu, etheru a někdy dokonce bez rozpouštědla. Pokud je reakce rychlejší než hydrolyza α -acetoxyakrylonitrilu, lze ji provést i ve vodě. Předností tohoto činidla je, že acetyluje pouze aminy, nereaguje s alkoholy nebo fenoly. Například při acetylaci kolaminu vzniká hydroxyetylolacetamid a hydroxylová skupina zůstává nedotčena ani po delším působení přebytku činidla.



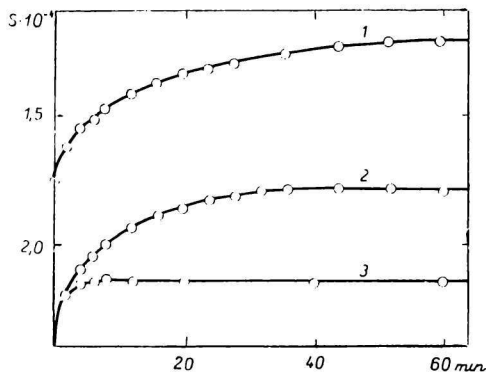
Reakce je vždy exotermní a pokud je bazicita aminu dostatečná, probíhá velmi rychle. Je-li přítomností dalších skupin, například karboxylu celková bazicita snížena, probíhá reakce teprve po přidání alkalicky reagující látky, například trimethylaminu. Tento případ byl pozorován při acetylaci glycinu. Hydrolyza α -acetoxyakrylonitrilu byla sledována konduktometricky. Působení 0,1 M-NaOH je skoro okamžité a bylo ho použito k titračnímu stanovení koncentrace roztoků α -acetoxyakrylonitrilu. V žádném případě nebyl pozorován vznik *N*-diacetylderivátu.

Experimentální část

Všechny údaje teploty jsou nekorigovány. Krystalické sloučeniny byly před analýzou sušeny 8 hodin při 0,5 torr a teplotách přiměřených bodu tání. Vodivost byla měřena přístrojem Conductoscop (Laboratorní přístroje, n. p.) a byla použita vodivostní nádobka Philips GM 4221 (faktor 2,19).

Stanovení obsahu α -acetoxyakrylonitrilu

Do 10 ml dioxanového roztoku α -acetoxyakrylonitrilu (0,001 molu) bylo přidáno 50 ml m -NaOH a směs byla zahřívána pod zpětným chladičem půl hodiny k varu. Po ochlazení byl titrován nezreagovaný hydroxid sodný 0,1 M -HCl (indikátor thymolftalein). 1 ml 0,1 M -NaOH odpovídá 55,52 mg α -acetoxyakrylonitrilu. Stanovení bylo provedeno též úspěšně konduktometricky.



Obr. 1. Průběh hydrolyzy α -acetoxyakrylonitrilu. Křivka 1: 0 °C; 2: 20 °C; 3: 40 °C.

Sledování hydrolyzy roztoku α -acetoxyakrylonitrilu

10 ml 0,001 M roztoku nitrilu v dioxanu bylo zředěno vodou, doplněno na 100 ml a byla měřena vodivost při 20 °C v krátkých časových intervalech. Výsledky byly zpracovány graficky. Totéž měření bylo opakováno při 0 °C a 40 °C. Z průběhu grafu vyplývá, že hydrolyza tohoto roztoku proběhla při 0 °C během jedné hodiny, při 20 °C asi během 35 minut, ale při 40 °C je ukončena v několika minutách (obr. 1).

Acetylce aminů

Do 0,04 ml aminu bylo přidáno 20 ml zásobního roztoku α -acetoxyakrylonitrilu v dioxanu (0,02 molu) a kapička trimethylaminu. Reakce se projevila zvýšením teploty. Byla zakončena jednohodinovým zahříváním pod zpětným chladičem. Poté byl oddestilován dioxan a *N*-acetylamin byl překrystalován z vhodného rozpouštědla. Takto byly provedeny acetylce anilinu, benzidinu, *m*-, *p*- a *o*-toluidinu, *N*-metylanilinu, *N*-etylanilinu a benzylaminu. Body tání acetylderivátů jsou souhlasné s údaji v literatuře [5] a nejevily depresi ve směsi s látkami připravenými jinou cestou.

Etylacetamid

5,55 g α -acetoxyakrylonitrilu (0,05 molu) bylo rozpuštěno v 50 ml čistého dioxanu a bylo přidáno 6,108 g kolaminu (0,1 molu). Směs se reakčním teplem zahřála na 55 °C. Po dvanácti minutách byl dioxan oddestilován ve vakuu. Zbytek v baňce byl předestilován ve vakuu. Bod varu je 155 °C/2 torr, $n_D^{20} = 1,4609$. Výtěžek je 8,26 g (80 %). Po ochlazení na 0 °C amid vykristaloval, bod tání je 40 °C. Vlastnosti látky byly shodné s údaji v literatuře [6—8].

Etylester kyseliny aceturové

2,8 g glycinesterhydrochloridu bylo rozptýleno v 30 ml suchého chloroformu a neutralováno roztokem amoniaku v chloroformu. Po odsátí vzniklého chloridu amonného bylo přidáno 10 ml roztoku α -acetoxyakrylonitrilu v dioxanu (1,111 g). Teplota roztoku

stoupla ze 14 °C na 22 °C. Směs byla potom zahřívána půl hodiny pod zpětným chladičem. Rozpouštědla byla oddestilována ve vakuu a zbytek v baňce byl předestilován ve vakuu. Bod varu je 110 °C/1 torr. Látka snadno krystaluje, bod tání je 45 °C. Výtěžek je 2,5 g (71 %). Vlastnosti látky byly shodné s údaji v literatuře [9].

Nitril kyseliny aceturové

1,12 g aminoacetonitrilu [10] (0,02 molu) bylo smícháno s 10 ml (0,01 molu) roztoku α -acetoxyakrylonitrilu v dioxanu. Reakce byla mírná a teplota stoupla z 18 °C na 27 °C. Směs byla potom zahřáta k varu půl hodiny pod zpětným chladičem. Dioxan byl oddestilován ve vakuu. Zbytek v baňce vykristaloval. Bod tání je 75 °C. Látka byla přečištěna rozpouštěním v chloroformu a vysrážením petroletherem. Bod tání je 77 °C. Výtěžek je 1,6 g (81,5 %). Nitril měl shodné vlastnosti s látkou popsanou v literatuře [11].

Amid kyseliny aceturové

4,54 g (0,04 molu) 5-imino-2:2-dimetyloxasolidinu [10] bylo rozpuštěno v 20 ml vody. Hydrolyzou vzniklý aceton byl oddestilován při slabém vakuu vodní vývěvy. Do takto získaného roztoku glycilamidu bylo přidáno 20 ml (0,02 molu) roztoku α -acetoxyakrylonitrilu v dioxanu. Směs byla ponechána stát do druhého dne. Dioxan byl odpařen ve vakuu. Odsáté krystaly byly překrystalovány z vody a promyty methanolem. Bod tání je 137 °C. Výtěžek byl 2,15 g (91 %). Bod tání byl shodný s údajem v literatuře [12].

Kyselina aceturová

Metoda A

3,75 g glycinu (0,05 molu) bylo zneutralizováno roztokem hydroxidu sodného nebo draselného a bylo přidáno 10 g α -acetoxyakrylonitrilu. Směs byla třepána tři dny při laboratorní teplotě a poté odpařena ve vakuu do sucha. V odparku byl stanoven obsah dusíku Kjeldahlovou metodou (spalováno za přítomnosti kyslíčnicku seleničitého) (12,34 % N). Aminický dusík byl stanoven Van Slykeho metodou (1,95 % N). Reakce tedy proběhla asi na 84 %. Kyselina aceturová byla izolována tak, že odparek byl znovu zředěn 50 ml vody a přefiltrován přes kolonu katexu (25 g) v kyselém cyklu. Byl použit upravený katex F 4m extra tuzemské výroby. Filtrace byla provedena rychlostí 1 kapky za vteřinu. Kyselina aceturová byla vymyta celkem 250 ml vody a roztok byl zahuštěn ke krystalizaci ve vakuu. Bod tání je 206 °C. Výtěžek je 3,1 g čisté látky (55 %).

Metoda B

730 mg glycinu (0,01 molu) bylo rozpuštěno v 10 ml vody a bylo přidáno 10 ml roztoku (0,01 molu) α -acetoxyakrylonitrilu v dioxanu. Pak byla přidána kapka čerstvě předestilovaného trimethylaminu. Okamžitě proběhla reakce za slabého vývoje tepla. Po třech dnech byla oddestilována ve vakuu vodní vývěvy rozpouštědla a zbylý sirup byl ponechán krystalovat. Kyselina aceturová byla překrystalována z vody. Bod tání je 206 °C. Výtěžek je 450 mg (38,4 %). Látky připravené oběma způsoby nejevily depresi bodu tání s autentičnou kyselinou aceturovou [13].

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ С ПОМОЩЬЮ α -АЦЕТОКСИАКРИЛОНИТРИЛОВ

Й. Покорны

Кафедра неорганической химии Химико-технологического института,
Прага

Исследовалась возможность применить в качестве ацетилирующего реагента α -ацетоксиакрилонитрил. Было найдено, что в присутствии основных веществ реагируют всегда две молекулы амина с одной молекулой реактива. α -Ацетоксиакрилонитрил реагирует только с аминогруппой, причем ни в коем случае не происходит этерификация. Образование диацетилпроизводных не было обнаружено.

*Preložila T. Dillingerová*ACETYLIERUNG VON AMINEN MIT HILFE VON
 α -ACETOXYACRYLSÄURENITRIL

J. Pokorný

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Chemisch-Technologischen Hochschule,
Prag

Es wurde die Möglichkeit der Anwendung von α -Acetoxyacrylsäurenitril als Acetylierungsmittel einem Studium unterworfen. Dabei wurde festgestellt, dass in Gegenwart basischer Stoffe stets zwei Aminmoleküle mit einem Molekül des Reagens reagieren, dass das α -Acetoxyacrylsäurenitril selektiv nur mit der Aminogruppe in Reaktion tritt, und dass es in keinem Fall zu einer Veresterung kommt. Die Entstehung von Diacetylderivaten ist nicht beobachtet worden.

Preložil K. Ullrich

LITERATURA

1. Meyer H., *Analyse- und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 131, 623. Springer Verlag, Wien 1938.
2. Houben J., Weyl T., *Methoden der organischen Chemie*, XI/2, 3. Thieme, Stuttgart 1958.
3. Smrt J., Šorm F., *Chem. listy* **48**, 217 (1954).
4. Deakin S., Wilsmore N. T. M., *J. Chem. Soc.* **97**, 1970 (1910).
5. Kempf R., Kutter F., *Schmelzpunktstabellen zur organischen Molekular-Analyse*, 671. Vieweg, Braunschweig 1928.
6. Wenker H., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1079 (1935).
7. D'Alelio G. F., Reide E., *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 111 (1937).
8. Jones G. D., Zomlefer J., Hawkins K., *J. Org. Chem.* **9**, 500 (1929).
9. Cherbuliez E., Plattner P., *Helv. Chim. Acta* **12**, 322 (1929).
10. Cook A. H., Heilbron I., Levy A. L., *J. Chem. Soc.* **1948**, 201.
11. Johnson T. B., Gatewood E., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1815 (1929).
12. Curtius T., *Ber.* **17**, 1674 (1884).
13. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II, 11 (red. H. Blatt). Wiley, New York 1946.

Do redakcie došlo 11. 3. 1963

V revidovanej podobe 10. 10. 1963

*Adresa autora:**Inž. Josef Pokorný, Katedra anorganické chemie Vysoké školy chemickotechnologické, Praha 6, Dejvice, Technická 1905.*