

Roman MAZURKIEWICZ, Bronisław PRAJSNAR

BADANIA IZOMERYZACJI W REAKCJI RITTERA  
Z UDZIAŁEM ALKOHOLI II-RZĘDOWYCH

W wyniku wcześniej przeprowadzonych w Katedrze Chemii Organicznej badań nad możliwością zastosowania reakcji Rittera do identyfikacji II i III-rzędowych alkoholi alifatycznych w postaci podstawionych amidów stwierdzono, że wyższe alkohole II-rzędowe, począwszy od pentanoli, dają w tej reakcji produkty nie będące oczekiwanymi amidami podstawionymi.

W celu wyjaśnienia szczególnego zachowania się alkoholi II-rzędowych w reakcji Rittera szczegółowo przebadano reakcje pentanolu-2 i pentanolu-3 z benzonitrylem w obecności  $H_2SO_4$ . Porównując widma w podczerwieni obu produktów reakcji Rittera z widmami czystych N-pentylobenzamidów (otrzymanych na innej drodze) stwierdzono, że otrzymany produkt, zgodnie z przewidywaniami, w obu wypadkach jest mieszaniną dwu izomerycznych amidów, N(3-pentylo)-benzamid i N-(2-pentylo)-benzamid. W toku dalszych badań wykazano, że oba badane alkohole II-rzędowe ulegają pod wpływem  $H_2SO_4$  stęż. w warunkach reakcji Rittera izomeryzacji, prowadzącej do powstania mieszaniny obu pentanoli. Interesujące wyniki uzyskano badając wpływ zastosowania nadmiaru nitrylu na skład produktu reakcji. Stwierdzono, że zastosowanie dużego nadmiaru benzonitrylu w reakcji powoduje tak w przypadku pentanolu-2, jak i w przypadku pentanolu-3 wyraźny, kilkunastoprocentowy wzrost zawartości w produkcie reakcji amidu odpowiadającego użytemu alkoholowi. Prowadzi to do wniosku, że izomeryzacja zachodzi w stadium poprzedzającym atak karbokationu na atom azotu grupy nitrylowej.

Uzyskane wyniki prowadzą do wniosku, że szczególne zachowanie się alkoholi II-rzędowych w reakcji Rittera można wyjaśnić w ramach ogólnie przyjętego mechanizmu tej reakcji w dwojaki sposób:

a) izomeryzacja polega na izomeryzacji karbokationu powstałego z alkoholu w warunkach reakcji Rittera.

b) izomeryzacja polega na odwodnieniu alkoholu i reakcji otrzymanego alkenu z benzonitrylem prowadzącej do mieszaniny obu amidów podstawionych.

Przeprowadzono próby zrealizowania reakcji Rittera przy pomocy innych katalizatorów niż powodujący izomeryzację  $H_2SO_4$  stęż. Stwierdzono, że kwasy p-toluenosulfonowy, mrówkowy 90% i  $H_2SO_4$  o stężeniu poniżej 85% nie katalizują reakcji Rittera z udziałem alkoholi II-rzędowych, pomimo iż katalizują reakcje z udziałem alkoholi III-rzędowych. Wiąże się to prawdopodobnie z znaną niższą aktywnością alkoholi II-rzędowych w tej reakcji.