

O chinakrydynie.

Napisał

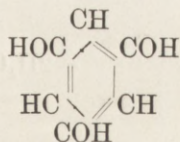
Stefan Niementowski.

(Z ryciną).

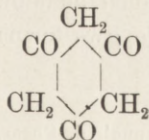
Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. z d. 2. Grudnia 1895 r.;
ref. czł. Olszewski.



Adolf Baeyer okazał w r. 1886, że hydroxylamin, powszechnie używany odczynnik na ketony, reaguje z floroglucyną, dając trójoxim¹⁾. Ażeby objaśnić to działanie, jakoteż i inne dawniej znane, przyjął, że wyrazem chemicznego charakteru floroglucyny są dwa wzory, według których materya ta reagowałaby raz jako



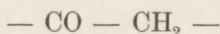
trójoxypochodny benzolu, to znów jako



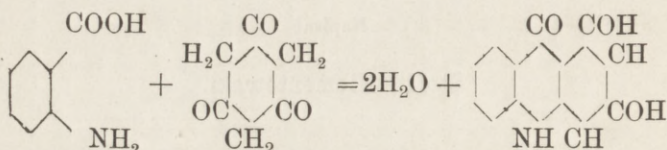
¹⁾ Adolf Baeyer: Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 159.

trójketohexametylen. Baeyer pozostawił na razie nierozstrzygniętą kwestyę, który z tych wzorów odpowiada materji floroglucyny istniejącej w normalnych warunkach, rzecz dla nas wagi podrzędnej, niezbadana do chwili obecnej.

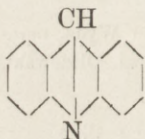
Skoro floroglucyna występuje pod pewnemi działaniami jako trójketon pochodny hexametylenu, tedy powinna reagować z kwasem antranilowym, jak tyle innych związków, przemennie dotąd badanych, a zawierających grupy



Sądziłem, że wyrazem procesu zagęszczenia tych dwóch materji będzie równanie

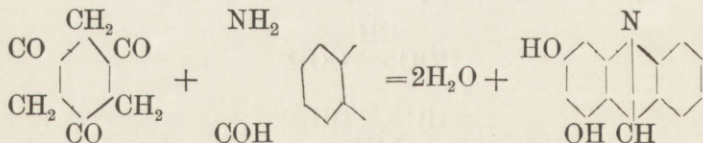


że więc powstaną pochodne akrydyny



istoty znanej z występowania w frakcyach smół pogazowych, przerabianych na antracen ¹⁾, a otrzymanej syntetycznie przez A. Bernthsen ²⁾ z difenylaminu i kwasu mrówkowego.

W tem mniemaniu utwierdziła mię jeszcze wzmianka, zawarta w pracy J. Eliasberga i P. Friedländera ³⁾, o tworzeniu się dioxyakrydyny z floroglucyny i aldehydu o-amidobenzoesowego:



Jeżeli ogrzałem równe co do ciężaru ilości kwasu antranilowego i floroglucyny w kolbecie w kąpeli metalowej do temperatury 150°, zauważyłem, że wkrótce następuje gwałtowna reakcyja z objawami wydzie-

¹⁾ C. Graebe und H. Caro: Annal. d. Chem. u. Pharm. 158, 265.

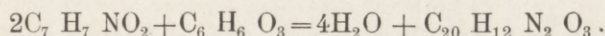
²⁾ August Bernthsen: Annal. d. Chem. u. Pharm. 224, 1.

³⁾ J. Eliasberg u. P. Friedländer: Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 1758.

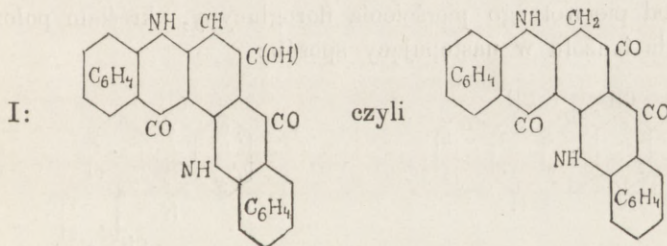
ania się z znaczniejszych ilości wody i bezwodnika węglowego, wskutek czego treść kolbki skrzepła zupełnie. Wydzieloną z wytworu działania, nierozpuszczalną w częściej używanych rozczynnikach, do 400° nieotniejącą materyę uważałem zrazu jako dioxyakrydon. Rozbiory, a jeszcze bardziej wynik destylowania ponad pyłem cynkowym, wskazały mi, że była to zupełnie inna istota.

Materyą macierzystą produktu zagęszczenia kwasu antranilowego z floroglucyną była zasada empirycznego wzoru $C_{20} H_{12} N_2$.

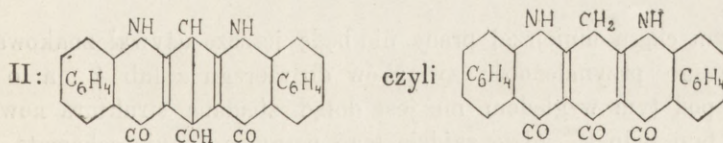
Obecność dwóch atomów azotu w drobinie tej istoty wskazała natychmiast, że proces zagęszczenia odbył się między dwoma drobinami kwasu antranilowego a jedną drobiną floroglucyny



Dążność kondensowania się kwasu antranilowego z drobinami, zawierającymi ugrupowanie $-CO-CH_2-$ jest w tym przypadku tak znaczna, że obejmuje, wbrew założeniu, nie jedną lecz dwie pary atomów węgla, rodzących grupy ketometylenowe. Skoro przypatrzymy się strukturze floroglucyny jako trójketohexametylenu, to znajdziemy, że dwa schematy czynią zadosyć powyższym wymaganiom. Z dwoma drobinami kwasu antranilowego reagować mogą dwie sąsiednie lub dwie przeciwległe pary $-CO-CH_2-$, w ten sposób, że powstałyby związek przypominający strukturą fenantren



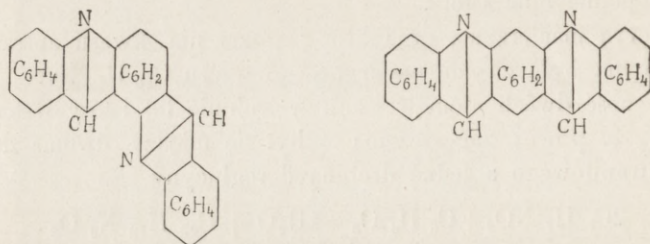
lub w drugim razie analog antracenu:



Dotąd nie rozstrzygnięto, który z tych wzorów jest wyrazem budowy produktu kondensacji. Pewne względy przemawiają za wzorem II; inne znów oznaki wskazują, że wytwór kondensacji jest mieszaniną obydwu materyj. Rozwiązanie tych kwestyi zależne jest od pomyślnego przebiegu

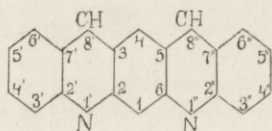
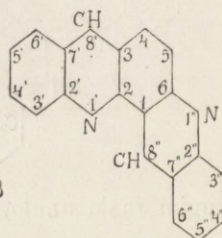
dalszych prac doświadczalnych, te zaś wymagają przede wszystkim znaczniejszych ilości materyału, którego przygotowanie jest dość żmudne i kosztowne.

Istota powstająca z produktu kondensacji w procesie destylowania ponad pyłem cynkowym, musi mieć strukturę wyrażoną jednym z wzorów:



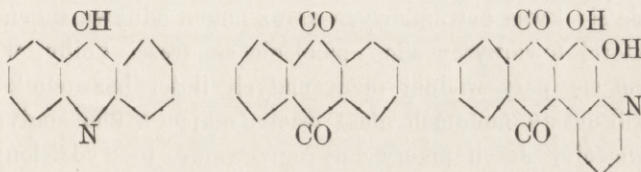
Przedstawia się w jednym i drugim przypadku jako zjednoczenie pierścienia akrydyny i chinoliny, dla tego nazwałem ją chinakrydyną, a wówczas wytwór zagęszczenia się kwasu antranilowego z floroglucyną będzie oxychinakrydonem.

Odróżniam dwie teoretycznie możliwe zasady jako przedstawicielki dwóch szeregów związków α i β . Do szeregu α zaliczam materye pochodne zasady o budowie analogicznej z antracenenem, drugie nazywam szeregiem β . Celem racjonalnego znakowania produktów podstawienia chinakrydyny, przyjmuję schematy, w których cyframi porządkowymi, poczynając od pierwotnego pierścienia floroglucyny, określam położenia atomów węgla i azotu w następujący sposób:

Szereg α Szereg β

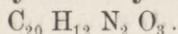
W dalszym ciągu niniejszej pracy nie będę jeszcze używał znakowania oznaczającego przynależność związków do szeregu α lub β , a to dla tego, że pod tym względem nie jest dotąd zbadana struktura nowych materyj; tam jednak, gdzie zajdzie tego potrzeba, użyję schematu szeregu α . Nowy, tu opisany typ materyj organicznych, posiadający o ile dotychczasowe studia okazują najwięcej podobieństwa z zasadami szeregu akrydyny, zasługuje ze wszech miar na szczególną uwagę. Pomimo swej wielkiej drobiny, istoty te mają stosunkowo prostą budowę aroma-

tycznych węglowodorów, fakt, który nasuwa przypuszczenie, iż mogą się znajdować w minimalnych ilościach w smołach pogazowych obok akrydyny, karbazolu itp. Tenże sam wzgląd na strukturę chinakrydyny czyni kwestyę niewątpliwą, iż materya ta stanie się z czasem jednym z cennych chromogenów, posiada przynajmniej pod tym względem wszelkie dane w budowie swej drobiny. Proste zestawienie schematów ciał takich, jak akrydyny, antrachinonu, błękitu alizarynowego itp. z wzorem chinakrydyny przemawia za tem, że twierdzenie to jest prawie pewne:



Inna rzecz, o ile barwici pochodne nowej zasady będą zużytkowane przez technikę. Zdaje się, że ich otrzymywanie w procesie opisanym w niniejszej pracy nie mogłoby być stosowane w przemyśle fabrycznym z powodu zbyt wysokich cen surowców, — gdy jednak raz wiadomo, że istnieje kompleks budowy chinakrydyny, staje się względnie łatwym zadaniem wytworzenie go w inny sposób.

Oxychinakrydon.



Do otrzymywania oxychinakrydonu używałem materyałów kupnych. Kwas antranilowy pochodził z bałeńskiej fabryki aniliny i sody w Ludwikshafen nad Ranem i był oczyszczany w mojej pracowni przez krystalizowanie z toluolu lub 96% wyskoku; okazywał wówczas temperaturę topliwości 145°. Floroglucynę sprowadzałem z fabryki C. A. F. Kahlbauma w Berlinie i wprost używałem ją do kondensacyi, posiadała bowiem temperaturę topliwości 220°, zgodnie z podaniem Baeyera ¹⁾, a z bezwodnikiem octowym i kwasem siarkowym nie dawała zabarwienia fioletowego, lecz czerwone lub żółte, co w każdym razie dowodziło nieobecności direzoreyny ²⁾.

¹⁾ Adolf Baeyer. Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 2186.

²⁾ J. Herzig und S. Zeisel: Monatshefte f. Chemie XI. 421. Nie o wszystkich partyach kupnej floroglucyny można to powiedzieć, niektóre już temperaturą topliwości zdradzają obecność direzoreyny (top. w 310°); powyżej 220° pozostają w rurce cząstki niestopionej materyi.

Ażeby znaleźć warunki najlepszej wydajności oxychinakrydonu, pracowałem w rozmaity sposób. Przedewszystkiem stwierdziłem, że użycie czynników kondensujących, jak ługu sodowego i t. p. nie doprowadza w tym razie do celu. Względnie najlepiej odbywa się działanie kwasu antranilowego na floroglucynę przez proste ogrzanie obydwu dokładnie sproszkowanych i wymieszanych materyj w kąpeli metalowej kilka stopni ponad temperaturę topienia się kwasu antranilowego, a więc do 145—150°. Podczas tego ogrzewania i to mianowicie już w temperaturze około 105° utracą floroglucyna najpierw wodę krystalizacyi, następnie stapia się kwas antranilowy, a zaraz potem odbywa się energiczna reakcyja, której towarzyszy silne pienienie się treści kolby, wywołane wydzielaniem się pary wodnej obok małych ilości bezwodnika węglowego. Po kilkunastu minutach masa tężeje, mając w tem stadyum barwę zielonawo-żółtą. Jeżeli przerwiemy ogrzewanie, to wydzielony sposobem niżej opisanym oxychinakrydon okaże barwę jasno-żółtą z odcieniem zielonawym i znamiona istoty czystej; lecz powstaje go niewiele 20 do 30% ilości sumarycznej użytych do reakcyi składników. Jeżeli natomiast po przeminieciu gwałtownej reakcyi będziemy dalej kolbkę ogrzewać parę godzin w temperaturze powoli wzrastającej do 200 lub nawet 220°, to znajdziemy w wytworze kondensacyi o wiele lepszy wydatek materyi nierozpuszczalnej w acetonie, tj. oxychinakrydonu, co prawda w tym razie znacznie ciemniejszej, brudno zielonawej.

Prócz granic temperatury, w której kondensujemy i czasu trwania reakcyi, ujawnia swój wpływ na wydajność i czystość nowych materyj, także względny stosunek ilości użytej floroglucyny do kwasu antranilowego. Równanie tworzenia się oxychinakrydonu wymaga, by na każdą drobinę floroglucyny znajdowały się dwie drobinny kwasu antranilowego. Tymczasem w takim stosunku składników, znaczna część kwasu antranilowego ulega rozkładowi na anilinę i bezwodnik węglowy, szczególnie w tych przypadkach, w których w pierwszym stadyum ogrzewania nie przestrzegano ściśle maksymalnej granicy temperatury 150 a nawet 140°—i ewentualnie nie zapobiegano zbyt gwałtownej reakcyi przez wydobycie kolby z kąpeli metalowej. O wiele śmieiej można prowadzić zagęszczenie, gdy równe co do ciężaru ilości składników wprowadzamy do działania. Wobec zawartości dwóch drobin wody krystalizacyjnej w molekule floroglucyny, odpowiada ten stosunek wagowy małemu nadmiarowi kwasu antranilowego ponad równodrobinową ilość floroglucyny.

Lepiej, niż długie opisy, informuje o stosunkach kondensacyi następująca tablica:

Ciężar drobinowy kwasu antranilowego wynosi 137,
 floroglucyny + 2 dr. wody kryst. 158.

COOH $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 \cdot 2\text{aq.}$	Temperatura kąpeli w $^{\circ}\text{C.}$	Przeciąg czasu trwania reakcyi	Wydajność i barwa oxy- chinakry- donu	Uwaga
8·5 gr.	8·5 gr.	130° Maxim. 205°.	30' 30' Ogó- łem = 1h.	8·5gr. brudno- zielony.	
12 gr.	10 gr.	150. 130°. Max. 175.	25' Ogó- łem = 45'	6·3 g. zielona- wo-żółty.	
12 gr.	10 gr.	150. 145°. Max. 205°.	35' Ogółem 1 h.	7·9 g. zielona- wo-żółty.	
14 gr.	10 gr.	145° Max. 205°	30' 60' Ogó- łem 1½ h.	8·6 g zielona- wo-żółty.	W większej ilości występuje ani- lina.
10 gr.	10 gr.	135—145° 205° Max. 235°	30' 30' 10' Og. 1h.10'	9·6 g. brudno- zielony.	
20 gr.	20 gr.	145° Max. 185°	20' 20' Ogól. 40'.	8·1 g. jasno- żółty.	
20 gr.	20 gr.	145° Max. 190°	30' 60' Og. 1½h.	13·8 g. żółto- zielony.	
12 gr.	10 gr.	150° 170° Max. 210°	60' 30' 60' Ogól. 3 h.	9·1 g. zielo- nawy.	
13·7 gr.	8·1 gr.	Ze 150° obni- żam na 125—130°.	30' 60' Ogól. 2 h.	3·4 gr. kanar- kowo-żółty.	Wydobywaniem kol- by z kąpeli i miesza- niem zapobiegałem wywiązaniu się CO_2 i $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Po 15' w 130° treść płynna kolby za- krzepła.
13·7 gr.	8·1 gr.	145 Max. 150°	1 h. 3 h. Og. 4h.	5·7 g. zielo- nawo-żółta.	
13·7 gr.	8·1 gr.	145°	6 h.	6·6 gr. zielo- no-żółta.	Surowy wytwór kondensacyi oka- zuje silny zapach $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

W kolumnie trzeciej podane są najpierw temperatury, w których treść kolby doprowadzałem do stopienia się; były one zarazem temperaturą energeticznej reakcyi mas; — podnosiłem je następnie do pewnego

maximum, w wyjątkowych razach obniżałem je. W czwartej kolumnie w minutach i godzinach notowałem odnośne czasy i wreszcie ogólny czas trwania procesu zagęszczenia. W kolumnie piątej podaję wydajność i barwę czystego oxychinakrydonu. Liczba wydajności jest tą częścią wytworu działania, która jako w acetonie nierozpuszczalna pozostawała na filtrze, mimo kilkakrotnego wygotowywania tym rozczynnikiem. Do osiągnięcia prawie zupełnej bezbarwności przesączy, trzeba było zwykle zużyć 1 — 1½ litra acetonu. Skoro oxychinakrydon jest praktycznie nierozpuszczalny we wszystkich pospolitszych rozczynnikach, analizowałem go w tym stanie, w jakim pozostawał z produktu kondensacji kwasu antranilowego i floroglucyny po wygotowaniu acetonem. Tylko w IV-y m rozbiórce użyta materya była wykrystalizowaną z wielkich ilości wysoku.

I. 0·2218 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·5901 gr. bezwodnika węglowego i 0·0792 gr. wody.

II. 0·2955 gr. tej samej istoty dały 0·7886 gr. bezwodnika węglowego i 0·1046 gr. wody.

III. 0·1728 gr. dały 12·6 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 738 mm. a w temperaturze 14° C., co odpowiada 0·0143892 gr. azotu.

IV. 0·0449 gr. istoty oczyszczonej krystalizowaniem dały 3·4 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 731·5 mm. w temperaturze 15° C., co odpowiada 0·0038301 gr. azotu.

Oblicza się

dla NH CH NH

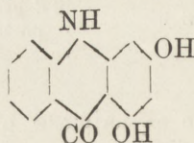


Znaleziono

			I.	II.	III.	IV.
C ₂₀	240	73·17	72·55	72·78	—	—
H ₁₂	12	3·66	3·96	3·93	—	—
N ₂	28	8·53	—	—	8·32	8·53
O ₃	48	14·64				
	328	100·00				

Obok zestawiam jeszcze liczby obliczone dla

dioxyakrydonu



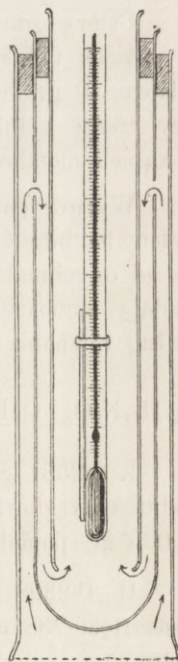
C ₁₈	156	68·72
H ₉	9	3·96
N	14	6·17
O ₃	48	21·15

227 100·00.

Oxychinakrydon posiada, zależnie od warunków otrzymywania, barwę zielanawo żółtą lub brudno-zieloną. Jest materyą praktycznie nierozpuszczalną w wodzie i w organicznych rozczynnikach, w minimalnej ilości rozpuszcza się w wrzącym fenolu lub fenylhydracynie a wydziela się z tych rozczynów w grudkach szarych, złożonych z mikroskopowych igiełek. W anilinie nierozpuszczalny. W preparatach otrzymanych w rozmaity sposób, nie zauważyłem nigdy wyraźnej temperatury topienia się, co zapewne objaśnia się niezupełną czystością materyi; — ogrzewane w rurkach włoskowatych w kąpeli powietrznej zaczynały ciemnieć w temperaturze około 390° i rozkładały się powoli na czarną suchą masę węglonej materyi w przejściu do temperatury 425° 1).

Nierozpuszczalny w alkaliach i w rozcieńczonych kwasach mineralnych. W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się w cieczy, które z oxychinakrydonem barwy brudno-zielonej okazują ton ciemny, nieprzejrzysty, zielonawy, — używając zaś materyi jaśniejszej, zielonawo-żółtej lub szarej, posiadają barwę jasno żółtą, a w świetle odbitem żywo zielonawo fluoryzują. Z rozczynów tych strąca woda niezmienny

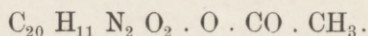
1) Do oznaczeń temperatur topienia się lub wrzenia, leżących powyżej 340° , używam od pewnego czasu termometru rtęciowego, wypełnionego bezwodnikiem węglowym, z podziałką sięgającą do 450° firmy Warmbrunn Quilitz & C^o. w Berlinie. Do 360° służyć mi w badaniu temperatur topienia jako kąpiel kolbki wypełnione parafiną — gdy jednak parafina zaczyna wrzeć około 380° , więc do oznaczeń wyższych temperatur potrzebna jest kąpiel powietrzna. Tę skonstruowałem z trzech próbek; w najobszerniejszej z nich wydałem dno, a w powstałym otworze utworzyłem z kilku pasemek włókien asbestu ciekłą siatkę. W próbówkę tę wsunąłem i korkiem stałe utwierdziłem drugą węższą, która w $\frac{3}{4}$ swej wysokości posiada dwa lub trzy otwory średnicy około 5 mm. W niej w taki sam sposób umocowałem trzecią najwęższą, w której dno również jak w pierwszej, wydałem i otworzyłem. W tej ostatniej z obydwu stron otwartej rurce pomieszczam dopiero termometr wraz z rurką wypełnioną materyą, a utwierdzoną obok kulki rtęciowej zapomocą sprężynki zwiniętej z cienkiej blaszki miedzianej lub platynowej. Opisanem, z ryciny (Ryc. 1) dokładnie widocznym zestawieniem próbek, osiąga się podczas ogrzewania dość równomierne i stopniowe wznoszenie się temperatury, od jej raptownych zmian ochrania się termometr, wykluczeniem wszelkiej cieczy a użyciem cienkich rurek szklanych podnosi się przejrzystość aparatu, tem samem dokładność zaobserwowanego punktu topienia się badanej istoty.



oxychinakrydon. Dopiero wskutek dłuższego ogrzewania rozczyńców w zgęszczonym kwasie siarkowym do temperatury około 175° wywołuje się istotną zmianę materji pierwotnej i przeprowadza się ją w formy związków w wodzie rozpuszczalnych, prawdopodobnie sulfokwasów oxychinakrydonowych.

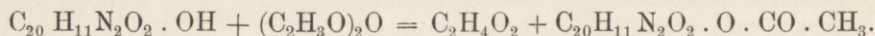
Wobec ogólnej nierozpuszczalności oxychinakrydonu niemożliwe było stwierdzenie jego ciężaru drobinowego oznaczeniami zniżek temperatury zmarzania rozczyńców. Jedynym tu dopuszczalnym rozczynnikiem był fenol, ten jednak przejmuje tak małe ilości oxychinakrydonu, że wywołane niemi depresye temperatury zmarzania nie zapowiadały rezultatów dość dokładnych. Pracę pod tym względem tem snadniej mogłem zaniechać, o ile powstająca z oxychinakrydonu w procesie destylacyi ponad pyłem cynkowym wolna zasada, chinakrydyna jest względnie łatwiej rozpuszczalna w organicznych rozczynnikach, a więc dostępniejsza do oznaczania ciężaru drobinowego za pomocą metod fizycznych.

Acetoxychinakrydon.



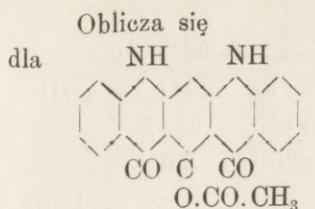
Cztery gramy oxychinakrydonu barwy zielonawo-żółtej roztarłem na proszek i dokładnie zmieszałem z 4 gr. stopionego octanu sodowego, nalałem 10 gr. bezwodnika octowego (słabe podniesienie się temperatury treści kolbki) i ogrzewałem pod wzniesioną rurą chłodnikową w kąpeli metalowej godzin 20 do temperatury 175° C.

Wytwór nalałem wodą, dobrze na filtrze wodą przemyłem, i osuszyłem na bibule. Otrzymana w ten sposób istota nie różniła się pozornie od oxychinakrydonu, dała jednak w rozbiórce liczby, które odpowiadają monoacidylopo pochodnemu materji pierwotnej, powstała zatem podług równania:



I. 0.2681 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.6972 gr. bezwodnika węglowego i 0.0938 gr. wody, a w czółenku pozostawiają 0.0025 gr. popiołu, który odjąłem w obliczeniu % C i H.

II. 0.2398 gr. tej samej istoty dały 15.8 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 738 mm. w temperaturze 19° C., co odpowiada 0.01762648 gr. azotu.



Znaleziono

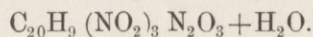
			I	II
C ₂₂	264	71·35 ⁰ / ₀	71·59 ⁰ / ₀	—
H ₁₄	14	3·78 „	3·92 „	—
N ₂	28	7·57 „	—	7·35 ⁰ / ₀
O ₄	64	17·30 „	—	—
	370	100·00		

Powstanie w niniejszym przypadku produktu jednorazowego przedstawienia grupą octową, pomimo danych warunków do działania energiczniejszego, dowodzi, że oxychinakrydon zawiera tylko jedną grupę hydroxyłową, — że zatem obydwa dalsze atomy tlenu występują w jego drobinie jako części składowe grup ketonowych.

W powyższy sposób otrzymany acetyoxychinakrydon był proszkiem szaro-żółtym, bezpostaciowym, tak samo nierozpuszczalnym w najrozmaitszych rozczynnikach, jak i jego materya macierzysta.

Ogrzewany w rurce włoskowej, zaczyna czernieć w 350⁰, w temperaturze około 370⁰ rozkłada się.

Trinitrooxychinakrydon.



Pięć gramów oxychinakrydonu wprowadziłem w małych partyach do 40 gr. kwasu azotowego c. g. 1·52, zawartego w kolbce chłodzonej z zewnątrz zimną wodą. Wytwór działania, ciecz intensywnie czerwoną, wlałem w wodę, a powstały strąk brunatno-żółtych kłaczków przemyłem dokładnie na sączku zimną wodą. Osuszona materya była zupełnie nierozpuszczalna we wszelkich obojętnych rozczynnikach, musiałem ją więc rozebrać w surowym stanie:

I. 0·3281 gr. osuszonych na powietrzu dały 0·6045 gr. bezwodnika węglowego i 0·0770 gr. wody. Popiół ważył 0·0005 gr.

II. 0·3548 gr. dały 0·6568 gr. bezwodnika węglowego i 0·0835 gr. wody.

III. 0·1139 gr. dały 13·6 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 722mm. a w temp. 15⁰ C. odpowiada 0·01517357 gr. N.

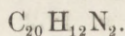
dla	Oblicza się			Znaleziono		
	C_{20}	H_9	$(NO_2)_3 N_2 O_3 + H_2 O$	I	II	III
	240	—	49.90	50.25	50.47	—
	—	11	2.28	2.60	2.61	—
	—	70	14.55	—	—	13.32
	—	160	33.26	—	—	—
	481			99.99		

Jednej drobiny wody, której egzystencję przyjąłem na podstawie wyniku rozbiórów, nie mogłem oznaczyć bezpośrednio, albowiem ogrzewana materya już w 105° utracza wprawdzie wodę, lecz równocześnie zaczyna się powoli rozkładać, oddając prawdopodobnie tlenki azotu.

Trinitrooxychinakrydon rozkłada się zupełnie z czernieniem w $270 - 280^{\circ} C$. W rozczynnikach nierozpuszczalny.

Związek ten wytworzyłem w zamiarze zbadania wpływu grup nitrowych na charakter oxychinakrydonu jako chromogenu. Okazało się, że wprowadzeniem rodni kwasowych zmieniłem pierwotny obojętny kompleks w barwik, posiadający powinowactwo do wełny lub bawełny bajcowanych solami chromowemi. Firma „Farbwerke vorm: Meister Lucius & Brüning“ w Hoecht nad Menem, która badała własności farbierskie trinitrooxychinakrydonu, podała mi o nim co następuje: „... färbt wohl chromgebeizte Wolle und Baumwolle in hellreihbraunen Tönen, es egalisiert indessen schwer, ist nicht vollständig walkecht und auch auf Baumwolle nur mässig seifenecht; ... die Farbkraft gering“.

Chinakrydyna.



Do destylowania oxychinakrydonu ponad pyłem cynkowym używałem rur z trudnotopliwego szkła, długości około 30 cm. Rury te wyciągałem w bagniet, który łączyłem podczas destylowania z aparatem Kippa, dostarczającym wodu. Z drugiej strony przeginałem je pod kątem rozwartym w dziób szeroki, który osadzałem w korku podwójnie tubulowanej kuli, połączonej dalej z aparatem kulkowym Will-Varentrapp'a, wypełnionym rozwodnionym kwasem siarkowym lub solnym. Ładunek każdej rury tworzyła w części środkowej mieszanina 4 do 5 gr. oxychinakrydonu i około 50—70 gr. pyłu cynkowego, ujęta z obydwóch stron w warstwy czystego pyłu cynkowego. Proces wydestylowania materyi z każdej rury prowadziłem zawsze w żywym strumieniu wodu,

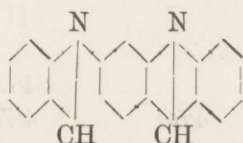
w temperaturach jasnego żaru, w ciągu pół godziny. Przerabiałem razem materiały zebrane z większej ilości, np. dziesięciu rur: z osobna części trudniej lotne, zagęszczone już w dzióbach w materię stałą krystaliczną, od łatwiej lotnych produktów redukcji, zawartych w aparatach absorbacyjnych, w kwaśnym roztworze. Pilnikiem odcięte a w moździerzu potłuczone dzioby gotowałem z benzolem. Przefiltrowany, od szklawa i śladów porwanego pyłu cynkowego, roztwór benzolowy podgęszczałem przez poddestylowanie do pojemności kilkunastu kubicznych centymetrów cieczy. Z tak zagęszczonego roztworu wydzielają się płytki, które przekryształowaniem z wysoku doprowadzałem do stanu prawie zupełnej białości i stałej temperatury topliwości 220° C.

I. 0.1990 gr. istoty osuszonej w 105° C. dały 0.6264 gr. bezwodnika węglowego i 0.0821 gr. wody.

II. 0.1347 gr. tejże istoty osuszonej w eksykatorze dały 12.8 c³ azotu w temperaturze 18.5° C, pod ciśnieniem słupa rtęci 725 mm., co odpowiada 0.01405568 gr. N.

Oblicza się

dla



		Znaleziono	
		I.	II.
C ₂₀	240	85.71	—
H ₁₂	12	4.29	—
N ₂	28	10.00	10.43
	280	100.00	

Chinakrydyna krystalizuje się w bezbarwnych dość szerokich płytkach, topniejących w 220° w płyn żółtawy. Jej drobne cząsteczki drażnią błony śluzowe i delikatny naskórek twarzy, działają tedy podobnie jak akrydyna, lecz w znacznie słabszym stopniu. W obojętnych organicznych rozpuszczalnikach rozpuszcza się w ogóle trudno, dopiero podczas gotowania; stosunkowo najtrudniej w eterze, najłatwiej w benzolu i octanie etylowym. Niektóre z tych roztworów, jak eterowy lub w octanie etylowym fluoryzują zielonawo. W kwasach rozpuszczalna, nierozpuszczalna w alkaliach.

W benzolowych ługach poksztalnych chinakrydyny topniejącej w 220° znajduje się materia, która wykryształowana przez dalsze podgęszczenie płynu i na sączku wysokiem przemity, topniała w 213°.

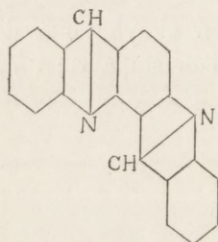
Tej temperatury topienia się nie mogłem podnieść krystalizowaniem istoty z wysoku, pomimo tego, że z wejrzenia obydwu ciał są zupełnie do siebie podobne, nie jest na razie wykluczona możliwość, że mamy tu drugą izomerną postać chinakrydyny, powstałej z zawartego w pierwotnym produkcie kondensacji izomernego oxychinakrydonu. Kwestyi tej nie mogłem na razie rozjaśnić dla braku dostatecznej ilości materiałów. Stwierdziłem tylko analizą chemiczną, że związek topniejący w 213° posiadał również skład empiryczny chinakrydyny $C_{20}H_{12}N_2$.

I. 0·2007 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·0815 gr. wody; oznaczenie węgla wskutek przypadku straciłem.

II. 0·0754 gr. istoty innego otrzymywania dały 0·2339 gr. bezwodnika węglowego i 0·0323 gr. wody.

Oblicza się

dla



Znaleziono:

			I	II
C_{20}	240	85·71	—	84·60
H_{12}	12	4·29	4·50	4·75
N_2	28	10·00		
	<hr/>	<hr/>		
	280	100·00		

Co do frakcyi materyi topniejącej w granicy 210—213°, to znalazłem, że otrzymana z niej sól podwójna platynowa, a mianowicie jej frakcyja najczystsza, najtrudniej w wodzie rozpuszczalna, topniejąca z rozkładem w 265°, zawierała platynę w ilości odpowiadającej podwójnej soli akrydynowej.

I. 0·1700 gr. istoty osuszonej w 106° dały 0·0414 gr. platyny.

II. 0·2221 gr. dały 0·0547 gr. platyny.

Oblicza się

Znaleziono

dla $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$	I.	II.
Platyny ¹⁾ . . . 25·34%	24·35	24·62%

O ile akrydyna znajdowała się już pierwotnie w materiale użytym do wytworzenia soli podwójnej platynowej i w nim swą obecnością

¹⁾ Obliczyłem na podstawie ciężarów atomowych Pt=194·3, Cl=35·4.

obniżała temperaturę topienia się, lub może dopiero w trakcie otrzymywania soli platynowej, powstała z izomernej chinakrydyny 213° pod wpływem kwasu solnego, powinny wykazać dalsze doświadczenia.

Produkta destylacji oxychinakrydonu ponad pyłem cynkowym zawarte w aparacie kulkowym, w roztworze kwaśnym, izolowałem w następujący sposób:

Oliwkowy roztwór w kwasie siarkowym, o intensywnej zielonawej fluorescencji, filtrowałem na gorąco, w celu oddalenia śladów ciał smo-listych. Z cieczy pozostawionej w spokoju kilkanaście godzin, osadzają się z czasem małe ilości kłaczków czerwonych, które również usuwałem filtrowaniem od dalszego badania. Klarowne filtraty zadawałem amoniakiem. Otrzymany osad na sączku przemywałem wodą i osuszałem na porcelanie. Zdarzało się, że posiadał on temperaturę topienia się około 200° lub 210°, wówczas krystalizowanie z benzolu a następnie z wysoko doprowadzało do materii topniejącej w 213°. W jej pierwszych benzolowych ługach wykrywałem zawsze akrydynę. W regule jednak materia osuszona na porcelanie, topniała w 100°, a po przekrystalizowaniu z wody lub z eteru, z którego otrzymuje się ją w kryształkach pryzmatycznych w 107°, i okazywała wszelkie charakterystyczne cechy akrydyny.

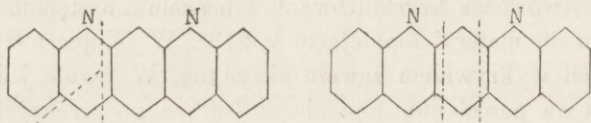
Wodne amoniakalne przesącze, pozostałe po wydzieleniu surowej akrydyny z płynu kwaśnego wykłócałem eterem. Eter osuszony chlorkiem wapniowym i oddestylowany, dawał parę kropel oleju, niekrzepnącego o charakterystycznym zapachu chinoliny a reakcjach aniliny. Obecność tej ostatniej zasady stwierdziłem dokładnie, przetwarzając olej działaniem bezwodnika octowego w pochodny acydyłowy. Powstał acetanilid topniejący w 112—114°.

Wytworami redukcji oxychinakrydonu pod wpływem pyłu cynkowego w temperaturze żaru są więc, podług powyższych danych, chinakrydyna topniejąca w 221°, ewentualnie jej izomer, topniejący w 213°, którego egzystencja, jako ciała jednolitego, musi być jeszcze stwierdzona nowymi doświadczeniami, akrydyna topniejąca w 107°, anilina i chinolina, o której tworzeniu się w tym procesie w ilościach minimalnych, wnoszę tylko na podstawie charakterystycznego zapachu, zauważanego w oleju, będącym głównie aniliną. O względnych stosunkach, w których te zasady powstają, jak i o wydajności destylacji ponad pyłem cynkowym, świadczą wymownie następujące liczby: z 33 gr. oxychinakrydonu otrzymałem 1·3 gr. chinakrydyny topniejącej w 220°, 0·3 gr. związku topniejącego dokładnie w 213°, 0·45 gr. akrydyny topniejącej w 107° i parę kropel oleju, który wystarczył do wytworze-

nia acetanilidu w ilości wystarczającej do oznaczenia temperatury topliwości.

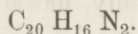
Czem objaśnić w tym procesie powstanie akrydyny, aniliny, a może także śladów zasad chinolinowych?

Wysoka temperatura rozkładu i wyniki rozborów oxychinakrydonu, staranna ekstrakcyja acetonem lub wysokiem, której poddawałem tę materyę, wykluczają w mojem przekonaniu przypuszczenie o preegzystencyi połączeń akrydonowych lub pochodnych aniliny i floroglu-cyny w produkcji destylowania ponad pyłem cynkowym. Natomiast zdaje mi się rzeczą pewną, iż ciała te powstały w wysokiej temperaturze żaru wskutek rozpadnięcia się drobin chinakrydyny. Produktami jej rozkładu może być rzeczywiście każda z tych zasad, które zauważyłem jako produkty uboczne procesu destylacyi, a więc akrydyna, anilina,

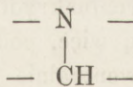


ewentualnie chinolina lub może o-toluidyna, związki których wobec minimalnej ilości dostępnego mi materyału, pewnemi reakcyami wykryć nie mogłem.

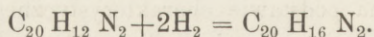
Tetrahydrochinakrydyna.



Jeżeli akrydynę redukuje się amalgamatem sodowym, powstaje dihydroakrydyna skutkiem zerwania połączenia atomu azotu z grupą metynową. Ponieważ we wzorze przyjętym dla chinakrydyny ugrupowanie



powtarza się dwukrotnie, można się więc było spodziewać, że ten sam odczynnik zaatakuje obydwie grupy drobiny chinakrydyny i przetworzy tę zasadę w tetrahydro pochodny:

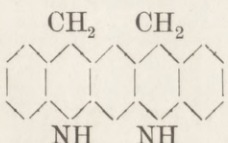


Uskutecznienie tej przemiany ważnem było w celu ustalenia wzoru chinakrydyny. Doświadczenie stwierdziło zupełnie powyższe przypuszczenie.

Wziąwszy 1.3 gr. chinakrydyny topniejącej w 220°, zawiesiłem w 120 c³ wysokoku i gotowałem z nadmiarem ortęci sodowej około dwu-

nastu godzin. W płynie zawarty osad zebrałem na filtrze i krystalizowałem z wrzącego benzolu. Po ostygnięciu, wydzieloną w pięknych lśniących łuskach skryształowaną materię przemyłem wodą, potem znowu z benzolu krystalizowałem. Tak oczyszczoną istotę rozebrałem z następującym skutkiem:

I. 0·2190 gr. materji osuszonej w ekssykatorze dały 0·6806 gr. bezwodnika węglowego i 0·1124 gr. wody.

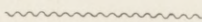
Oblicza się		Znaleziono
dla		I.
C_{20}	240 84·51	84·75%
H_{16}	16 5·63	5·70 „
N_2	28 9·86	—
	284 100·00	

Tetrahydrochinakrydyna ogrzana w rurce włoskowatej mięknie w 225°, topnieje w 272°. Krystalizuje się z benzolu w wspaniałych złoto-żółtych, lśniących listkach, a okazuje w tym rozczynniku barwę jasno-żółtą i silną zieloną fluorescencję.

W organicznych rozczynnikach jest w ogóle bardzo trudno rozpuszczalna, i to mianowicie znacznie trudniej od chinakrydyny. We wodzie nierozpuszczalna.

Nierozpuszczalna w alkaliach i kwasach, rzecz interesująca wobec własności istoty macierzystej — wynik widocznie kwaśnego charakteru dwu grup imidowych.

Tetrahydrochinakrydyna polana bezwodnikiem octowym, barwi płyn zimny blado-karminowo, po zagotowaniu cieczy rozpuszcza się zupełnie, tworząc rozczyn krwisty. Po dłuższym czasie osadziły się w cieczy utwory kulkowate, złożone z igiełek. Zebrałem je na sączku i tak długo przemywałem wyskokiem, jak długo jeszcze przesącze były intensywnie wiśniowo zabarwione. Przekryształowane z wysokoku okazały formę cieniutkich, prawie białych igiełek i topniały w 220°. Widocznie działał bezwodnik octowy przedewszystkiem utleniająco, zamieniał tetrahydrozwiązek w istotę macierzystą, chinakrydynę, — obok powstawały jednak, jako produkt uboczny, bliżej dotąd niezbadane, intensywnej krwistej barwy rozpuszczalne materje.



W pracy tej zebrałem tylko najistotniejszą część doświadczeń, zmierzających do wyjaśnienia struktury chinakrydyny. Zajmuje się ona tylko tą częścią pierwotnego wytworu zagęszczenia kwasu antranilowego z floroglucyną, która okazała się praktycznie nierozpuszczalną we wszelkich organicznych rozczynnikach. Całą znaczną część materiału, przechodzącego w roztwór acetonowy, badam obecnie. Posiadam też wiele danych o wytworach utleniania oxychinakrydonu, o istotach powstałych wskutek zagęszczenia się kwasu m-homoantranilowego z floroglucyną itp. rzeczy, które będą uwzględnione w moich najbliższych publikacjach.

