

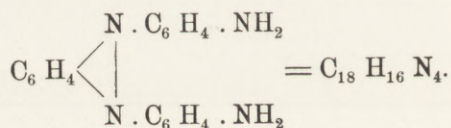
O działaniu bromonitrobenzoli na parafenylenodwuamin

Przez

E. Bandrowskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 7. maja 1900.

Pracę niniejszą rozpocząłem w celu syntezy nieznanych dotąd dwu-amido-dwufenylo-parazofenylenów ogólnego wzoru:



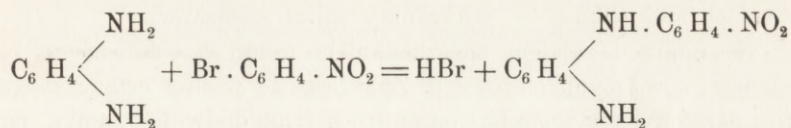
Związki te, pochodne dwufenyloparazofenyleny ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ¹⁾), zapowiadają się jako barwiki a ze względu na pewne podobieństwo swej budowy zbliżonej do safranin, zasługiwałyby na bliższe zbadanie. Niestety — usiłowania moje nie zostały dotychczas uwieńczone pomyślnym skutkiem; nie zdołałem bowiem dokonać powyższej syntezy. Nie pozostaje mi przeto nic innego, jak tylko zapisać te nowe fakta, które w ciągu moich badań stwierdziłem.

Z trzech bromonitrobenzoli działają na parafenylenodwuamin tylko dwa, t. j. tylko para i ortobromonitrobenzol; trzeci, t. j. meta-

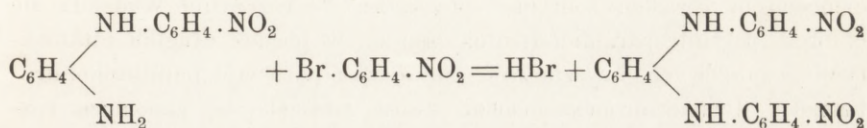
¹⁾ Rozpr. Wydz. mat.-przyr.

związek nie wchodzi w działanie, co się zgadza z postrzeżeniami w tej sprawie dotąd czynionemi.

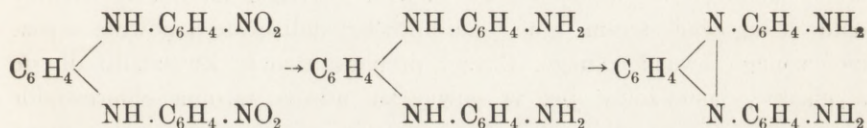
Oba bromonitrobenzole działają na parafenylenodwuamin według równania:



t. zn. wytwarzają odnośne nitroamidodwufenylaminy. Dalszej reakcyi teoretycznie uzasadnionej, mogącej doprowadzić do odpowiednich dwunitrofenylo-parafenylenodwuaminów według równania:



nie zdołałem urzeczywistnić; z tego też powodu synteza dwuamido-dwufenylo-parazofenylenów w myśl zestawienia:



okazała się niemożliwa.

Ale i pierwsze działania odbywają się opornie, nigdy ilościowo, a zawsze obok kilku innych powodujących powstawanie kilku przetworów ubocznych.

Działanie parabromonitrobenzolu na parafenylenodwuamin.

Po licznych próbach pokazało się, że najlepiej postępować według następującego przepisu:

Parafenylenodwuamin, parabromonitrobenzol i suchy octan sodowy lub potasowy miesza się w stosunku drobinowym 2:1:1, rozciera w moździerzyku porcelanowym, zatapia w ilościach po 20 gr. w rurach szklanych z 15—20 cm. wysokości i ogrzewa przez 8—10 godzin w ciepocie 160—170°. Po oziębieniu i otwarciu rur — niema żadnego ciśnienia — paruje się ich zawartość w łaźni wodnej w czarce

porcelanowej do suchości, a roztartą pozostałość ługuje eterem w przyrządzie Soxleta, aż odpływający eter nie będzie bezbarwny. Z roztworu eterowego, który jest zawsze krwisto-czerwony, wydzielają się już podczas ługowania kryształki szaro-czerwone i to w znacznej ilości. W torebce ekstraktora pozostaje dużo stosunkowo ciała szarego — jak się później pokaże — mieszaniny kilku związków.

Nasamprzód zająłem się zbadaniem osadu krystalicznego, wydzielonego z roztworu eterowego. Znajdują się w nim cztery związki, a to: parafenylenodwuamin, paranitro-paraamidodwufenylamin, parabromonitrobenzol i dwuparabromoazobenzol.

W celu oddzielenia parafenylenodwuaminy przemywa się osad na sączku wrzącą wodą tak długo, aż w opłuczynach stężony kwas solny nie wywołuje już osadu. Później gotuje się pozostałość z rozcieńczonym kwasem solnym i przesącza. W roztworze wydziela się chlorek paranitroparamidodwufenylaminu w postaci długich nitkowatych jasno-żółtych kryształków; na sączku pozostaje parabromonitrobenzol i dwuparabromoazobenzol, które rozdziela się zapomocą rozcieńzonego wysokoku.

Chlorek paranitro-paraamidodwufenylaminu jest zazwyczaj zanieczyszczony małymi ilościami parabromonitrobenzolu, który rozpuszcza się nieco w gorącej wodzie; w celu oczyszczenia należy surowy chlorek ługować eterem, a następnie przekryształować ponownie z rozcieńzonego kwasu solnego. Czysty preparat tworzy kryształki długie a płaskie, jasno-żółte; już w powietrzu utracą swolną chlorowodór i zamienia się na wolną zasadę, wskutek czego czerwienieje; tegoż samego rozkładu doznaje także pod wpływem wody, z czego wnosić należy, że paranitro-para-amidodwufenylamin jest słabą zasadą.

otrzymano:

wzór $C_{12}H_{12}N_3O_2 \cdot Cl$ wymaga:

Cl = 14.60

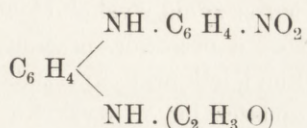
Cl = 14.84

Z chlorku łatwo już otrzymać wolną zasadę działając amoniakiem na roztwór jego w kwasie solnym; wtedy opada ona w postaci drobnych kryształków ciemno-czerwonych. Po przekryształowaniu z wysokoku przedstawia się paranitro-paraminodwufenylamin w postaci pięknych, niekiedy do 0.5 cm. długich kryształków barwy wiśniowo-fioletowej, o połysku metalicznym, iryzujących na powierzchni. Topnieją w 211—212°, nie rozpuszczają się w wodzie, trudno w wysokoku, łatwiej w kwasach, które to ostatnie roztwory są jasno-żółte (sole).

| | |
|------------|--------------------------------------|
| otrzymano: | wzór $C_{12} H_{13} N_3 O_2$ wymaga: |
| C = 62·98 | C = 62·87 |
| H = 5·18 | H = 4·81 |
| N = 18·25 | N = 18·34 |

Budowę paranitro-paramidwufenylaminu stwierdzają następujące pochodne:

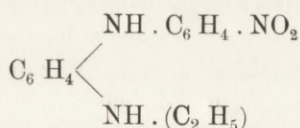
p. Acetyloamido-p.-nitrodwufenylamin



tworzy się podczas ogrzewania wolnej zasady z bezwodnikiem kwasu octowego przez krótki czas w łaźni wodnej i opada po dodaniu wody jako osad ciemno-żółty. Po kilkakrotnym przekrystalizowaniu z wyskoku, otrzymano kryształki ciemno-żółte, topniejące w 221° , trudno rozpuszczalne w wyskoku i t. d., odtwarzające z kwasami i zasadami związki, z których powstały.

| | |
|------------|--------------------------------------|
| otrzymano: | wzór $C_{14} H_{13} N_3 O_3$ wymaga: |
| N = 15·28 | N = 15·48 |

P. nitro-p.-etyloamidodwufenylamin



tworzy się podczas ogrzewania wolnej zasady (1 drob.) z jodkiem etylowym (1 drob.) i wodorotlenkiem potasowym lub sodowym (nieco mniej niż 1 drob.) w roztworze wyskokowym w łaźni wodnej. Po skończonej reakcyi (roztwór oddziaływa obojętnie) odpędza się nadmiar wyskoku, dodaje do pozostałości wody i roztworu kwasu solnego, gotuje i przesącza. Po oziębieniu osadza się w przesączu dobrze skryształizowany chlorek, z którego wydziela się amoniakiem wolną zasadę i krystalizuje następnie dwukrotnie z wyskoku. Przetwór tak uzyskany tworzy kryształki ciemno-czerwone o p. t. $146-147^\circ$, trudno rozpuszczalne w wyskoku i t. d. W kwasach rozpuszcza się; roztwory te są żółte.

Oddzielono go od parabromonitrobenzolu przez wygotowanie z rozcieńczonym wyskokiem, w którym ten ostatni na gorąco wcale łatwo się rozpuszcza. Pozostałość nierozpuszczoną przekrystalizowano następnie z wysokoku — i otrzymano kryształki blaszkowate, bezbarwne o p. t. = 205—206°.

otrzymano: C = 42·35
 H = 2·68
 Br = 47·06
 N = 8·24

Z tych to liczb wyprowadza się wzór dwuparabromoazobenzolu $C_{12}H_8Br_2N_2$ wymagający:

C = 42·35 H = 2·26 Br = 47·06 N = 8·28

Dla sprawdzenia sporządzono ten związek, już dawniej znany, przez redukcję p. bromonitrobenzolu w roztynie wyskokowym za pomocą pyłku cynkowego w obecności wodorotlenku potasowego. Przekrystalizowany z wysokoku przetwór topniał w 205° i był identyczny z poprzednim.

W roztynie eterowym odsączonym od wydzielonego osadu znajduje się obok parabromonitrobenzolu związek krystaliczny barwy stalowo-zielonej, rozpuszczający się w eterze, barwą szkarłatną. Było go tak mało, że o bliższem jego zbadaniu nie mogło być mowy.

W torebce ekstraktora znajduje się po wylugowaniu eterem pozostałość barwy szarej. Jest to mieszanina bromku sodowego lub potasowego, takichże octanów i ciała czarnego łatwo rozpuszczalnego w kwasach. Rozczyny są ciemno-fioletowe, a po zobojętnieniu amoniakiem wydzielają osad czarno-fioletowy, bezpostaciowy. Przetworu tego — wytwarzającego się w znacznej ilości — bliżej nie badałem, nie udało mi się bowiem otrzymać go w stanie krystalicznym.

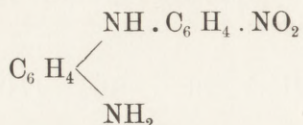
Działanie orto-bromonitrobenzolu na parafenylenodwuamin.

Ortobromonitrobenzol działa na parafenylenodwuamin nieco łatwiej, niż przetwór para. Przeprowadzano je zresztą zupełnie tak samo. Z roztynu eterowego, otrzymanego przez wylugowanie surowego prze-

tworu działania w przyrządzie Soxleta, wydzieliły się parafenylenodwuamin i ortonitropamidodwufenylamin, który pozostawał także wraz z ortobromonitrobenzolem i małymi ilościami ciała krystalicznego o stalowo-zielonej barwie w roztoczeniu. Dwuortobromoazobenzolu natomiast nie spostrzeżono wcale.

Czysty ortonitropamidodwufenylamin otrzymano w podobny sposób, jak związek para za pośrednictwem chlorku, który również dobrze się krystalizuje i trudno rozpuszcza się w zimnym kwasie solnym.

Ortonitropamidodwufenylamin

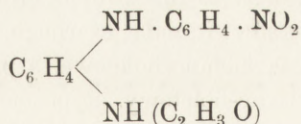


tworzy piękne, igielkowe kryształki czarno-fioletowe, o zielonym połysku metalicznym, dość łatwo rozpuszczalne w gorącym wyskoku, topniejące w 105—106°.

| | |
|------------------|--|
| otrzymano: | wzór $\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{N}_3 \text{O}_2$ wymaga: |
| C = 63·33, 63·16 | C = 62·87 |
| H = 5·22, 5·12 | H = 4·81 |
| N = 18·01 | N = 18·34 |

Ortonitro-paramidodwufenylamin jest zasadą; z kwasami wytwarza dobrze skryształizowane sole barwy żółto-pomarańczowej. Chlorek tworzy kryształki grudkowane, jasno-pomarańczowe.

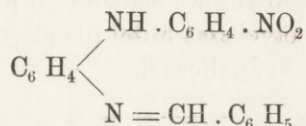
Acetylo p-amidoortonitrodwufenylamin



tworzy się podczas lekkiego ogrzewania wolnej zasady z bezwodnikiem kwasu octowego. Po wytrąceniu wodą i przekryształowaniu z wyskoku przedstawia się w postaci ciemno-czerwonych, blaszkowatych kryształków topniejących w 135—136°.

| | |
|------------|--|
| otrzymano: | wzór $\text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}_3$ wymaga: |
| N = 15·44 | N = 15·48 |

Benzal p. amido·ortonitrodwufenylamin



powstaje w ten sam sposób, jak odpowiedni parawiązek. Przekryształizowany z wysokoku, tworzy ciemno-czerwone kryształki blaszkowate, topniejące w 98—99°.

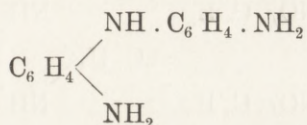
otrzymano:

wzór $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ wymaga:

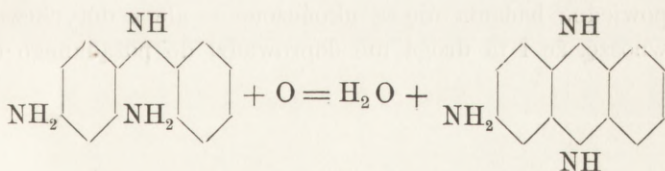
N = 13·01

N = 13·25

Orto-para-dwuamidodwufenylamin



jest ostatecznym przetworem redukcji ortonitropamidodwufenylaminu. Nie otrzymałem go tak samo, jak inni badacze, w stanie czystym, z powodu, iż się szybko utlenia. Natomiast mogłem z łatwością otrzymać (przez gotowanie chlorku w roztworze wodnym z żółtym tlenkiem rtęciowym) amidofenazyn, otrzymany już dawniej przez Fischera i Nietzkiego — czem obecność ortoparadwufenylaminu najzupełniej jest udowodniona. Utlenienie to odbywa się według równania:



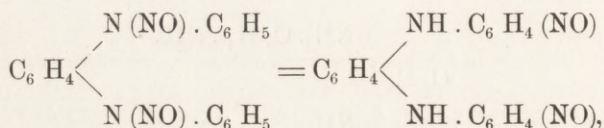
Amidofenazyn topniał w 274°, posiadając wszystkie własności w literaturze zapisane¹⁾.

Między przetworami ubocznymi działania ortobromonitrobenzolu na parafenylenodwuamin — nierozpuszczalnymi w eterze — znajduje się w znacznej ilości ciało zasadowe, które rozpuszcza się w kwasach kolorem błękitno-fioletowym, opadając z tych roztworów po dodaniu

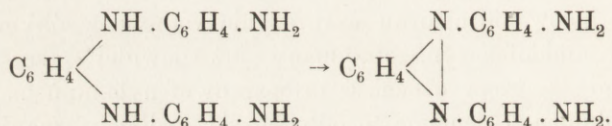
¹⁾ Berichte 22, 357.

amoniaku w postaci osadu bezpostaciowego, który po wysuszeniu przedstawia się jako ciało różowo-fioletowe, o pięknym połysku metalicznym. Barwika tego dotychczas bliżej nie zbadalem, gdyż nie mogłem go otrzymać w postaci krystalicznej.

W celu otrzymania dwuamidodwufenyloparazofenylenów obmyśliłem inną drogę, korzystając z badań O. Fischera nad przemianą nitrozo-aminów pod wpływem chlorowodoru. Przemiana ta polega — jak wiadomo — na tem, że grupa nitrozowa przeskakuje z reszty aminowej na rdzeń benzolowy i to w położenie para. Stosując tę reakcyę do dwufenyloparafenylenodwuaminu należałoby się spodziewać następującego toku:



a dalej możnaby dojść przez redukcją i następne odtlenienie do dwuparaamidodwufenyloparazofenylenu:



Odpowiedne badania nie są ukończone — ale z dotychczasowych danych wnoszę, że i ta droga nie doprowadzi do pożądanego celu.

