

O parazofenylenach, chinonimidach i pochodnych

podał

Dr. Ernest Bandrowski.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 6 marca 1893;
referował członek Radziszewski.

Niniejsza praca jest dalszym ciągiem moich badań opisanych w rozprawach: „O dwufenyloparazofenylenie“¹⁾ i „O pochodnych chinonimidu“²⁾ Z homologów dwufenyloparazofenyleny otrzymałem następujące:

Dwuparatolyloparazofenylen $C_6H_4(NC_6H_4 \cdot C_4H_8)_2 = C_{20}H_{18}N$ tworzy się przez utlenienie dwuparatolyloparafenylenodwuaminu³⁾ w roztworze benzolowym za pomocą tlenku rtęciowego. Reakcja zaczyna się już w zwyczajnej ciepłocie, szybko przebiega podczas ogrzewania. Po odsączeniu tlenku rtęciowego i odpędzeniu benzolu pozostaje masa krystaliczna ciemno-czerwona, którą krystalizuje się albo z wysokoku albo z ligroiny.

Są to kryształki blaszkowate, barwy brązowej, topią się w 121°, rozpuszczają się łatwo w gorącym wysokoku, eterze, chloroformie itd. W najmniejszych śladach wywołują zabarwienie niebiesko-fioletowe w kwasach: solnym, azotowym, siarkowym, octowym itd.

¹⁾ Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. Tom XVII.

²⁾ Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. Tom XVIII.

³⁾ Journ. f. pract. Chemie 33, 209—241.

Analiza:

0·181 gr. subst. dały 0·5536 gr. CO₂ i 0·1937 gr. wody czyli:

otrzymano	zamiast
C=83·42	83·91
H= 6·36	6·29.

Dwuortotolyloloparazofenylen $C_6H_4(N.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{20}H_{18}N_2$ tworzy się przez utlenienie dwuortotolyloloparafenylenodwuaminu ¹⁾ w roztynie benzolowym za pomocą tlenu rtęciowego. Przetwórnictwo utlenienia pozostaje po odsączeniu tlenu rtęciowego i odpędzeniu benzolu jako masa ciemno-czerwona, ścinająca się zwolna w kryształki. Przekryształizowano je z ligroiny.

Są to zbite kryształki barwy ciemno-czerwonej z połyskiem zielonym, metalicznym. Topią się w +86°, łatwo rozpuszczają się w zwyczajnych rozczynnikach, najmniej stosunkowo w ligroinie. W kwasach wywołują charakterystyczne zabarwienie fioletowe.

Analiza:

0·1714 gr. subst. dały 0·5288 gr. CO₂ i 0·0925 gr. wody czyli:

otrzymano	zamiast
C=84·14	83·91
H= 5·99	6·29

Z pochodnych chinonimidu otrzymałem:

Chinonortotolylimid $C_6H_4(NC_6H_4.CH_3)O = C_{13}H_{11}NO$ a to przez działanie tlenu rtęciowego na roztwór benzolowy ortotolyloloparamidofenolu $C_6H_4(NHC_6H_4.CH_3)(OH)$ ²⁾. Przetwórnictwo utlenienia, pozostałe po odsączeniu tlenu rtęciowego i odpędzeniu benzolu, rozpuszczano w ligroinie i pozostawiano ten roztwór swobodnemu parowaniu w zwyczajnej ciepłocie. Wydzielały się zbite kryształki blaszkowate, ściśle ze sobą pozrastane, barwy ciemno-wiśniowej z zielonym połyskiem metalicznym; topią się one w 65°, rozpuszczają się łatwo w zwyczajnych rozczynnikach, najmniej stosunkowo w ligroinie.

Analiza:

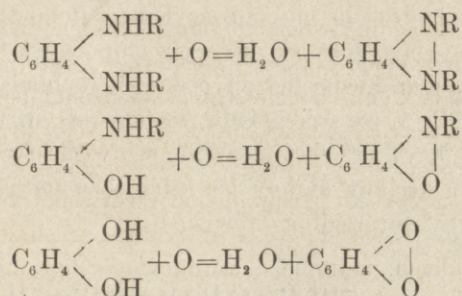
0·1659 gr. subst. dały 0·4865 gr. CO₂ i 0·0842 gr. H₂O czyli:

otrzymano	zamiast
C=79·97	C=79·18
H= 5·62	H= 5·58

¹⁾ Journal f. pract. Chemie 34, 57—73.

²⁾ Journal f. pract. Chemie 34, 57—75.

Szczegóły powyżej podane wraz z tymi, które znajdują się w przytoczonych na wstępie rozprawach wskazują dowodnie, że 1) parafenylenodwuaminy i paraamidofenole z rodnikami aromatycznymi R w miejscu jednego atomu wodoru w grupach amidowych utleniają się pod wpływem tlenu rtęciowego na wzór hydrochinonu — utracając 2 atomy wodoru według ogólnych równań:



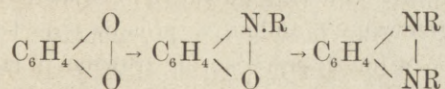
2) przetwory utlenienia, t. j. parazofenyleny $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NR})_2$ i chinonimidy $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NR})\text{O}$ tworzą związki homologiczne o pewnych bardzo charakterystycznych niekiedy własnościach fizycznych i chemicznych; a mianowicie:

a) Jedne i drugie tworzą ciała stałe, krystaliczne, barwy czerwonej, wiśniowej lub brunatnej, nie rozpuszczają się w wodzie, łatwo w innych rozczynnikach. Ogrzewane topią się, a w wyższych ciepłotach zupełnie się rozkładają.

b) Parazofenyleny wywołują w kwasach charakterystyczne zabarwienie szkarłatne lub fioletowe. Chinonimidy dają w tych samych warunkach rozczyny brunatne.

c) Jedne i drugie łatwo się utleniają; przetworami utlenienia są odpowiednie chinony.

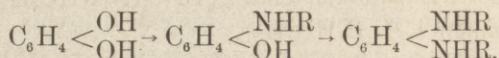
d) Parazofenyleny i chinonimidy można uważać za przetwory kolejnej przemiany chinonów, a mianowicie za chinony, w których atomy tlenu zostały w części lub w całości zastąpione resztami imidoorganicznymi NR (R oznacza węglowodorową resztę aromatyczną). Stosunek ten wyraża się w następującym zestawieniu:



Ta analogia w budowie objawia się pewnymi rysami wspólnymi w zachowaniu się chemicznym tych trzech kategorii związków, i tak:

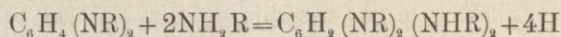
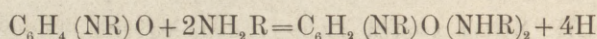
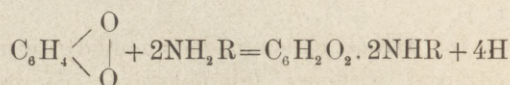
1) Chinonimidy i parazofenyleny ulegają, podobnie jak chinony, redukcji przybierając po 2 atomy wodoru i przechodząc na paramidofe-

nole i parafenylodwuaminy. Te ostatnie pozostają zatem do hydrochinonów w tym samym stosunku, jak chinonimidy i azofenyleny do chinonów:

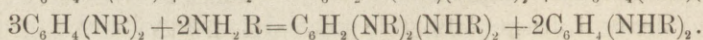
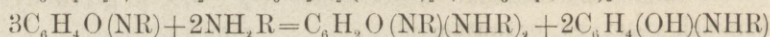
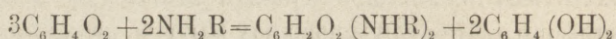


Przetworów pośrednich, wynikających z częściowej redukcji a odpowiadających chinhydronom nie zauważyłem; natomiast nie ulega wątpliwości, że azofenyleny łączą się na wzór chinonów z fenolami. O tych związkach mam zamiar kiedy indziej podać dokładniejsze szczegóły.

2) Chinonimidy i parazofenyleny zachowują się względem anilin jak chinony ¹⁾. Reakcyja przebiega zawsze w dwóch okresach. W pierwszym działają dwie drobiny aniliny na jedną drobinę chinonu, chinonimidu lub parazofenyleny według równań:



zaś wytwarzający się wodór „in statu nascenti“ bywa w drugim okresie zużytkowany do redukcji dwóch drobin chinonu, chinonimidu lub parazofenyleny na dwie drobin hydrochinonu, paramidofenolu lub parafenylodwuaminu tak, że reakcyja działania anilin na chinony, chinonimidy i parazofenyleny, przedstawia się w następujących równaniach



Przetworami działania są przeto z jednej strony: chinonodwuaniilidy $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{NHR})_2$, chinonimidodwuaniilidy $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{NR})(\text{NHR})$ i parazofenylenodwuaniilidy $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NR})_2(\text{NHR})_2$; z drugiej zaś hydrochinony, paramidofenole i parafenylodwuaminy podstawione.

Reakcyje powyższe zbadałem, jak się to poniżej pokaże, dość szczegółowo a przy chinonfenylimidzie i dwufenyloparazofenylenie ilościowo ²⁾. Oba te związki ogrzewane z aniliną w probówce do 130° przekształcają się prawie ilościowo w myśl powyższych równań i tak np. z chinonfenylimidu $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{NC}_6\text{H}_5)$ otrzymuje się dwuanilidochinonfenylimidu

¹⁾ Jahresbericht 1863, 15. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 5, 851 itd.

²⁾ Monatshefte f. Chemie 1888 Mai-Heft.

$C_6H_2O(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2$ w ilości 64·20% zamiast 66·48% a z dwufenyloparazofenyleny 59·9% zamiast 56·8% odpowiedniego anilidu $C_6H_4(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$. Równocześnie stwierdziłem odpowiednie przetwory redukcji, t. j. fenyloparamidofenol $C_6H_4(OH)(NHC_6H_5)$ i dwufenyloparafenylenodwuamin $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$.

Dalsze szczegóły są następujące:

Chinonimidodwuaniłidy $C_6H_2O(NR)(NHR)_2$ otrzymywałem ogrzewając chinonimidy z aniliną lub paratoluidyną bądź to w próbkach i w łaźni olejowej przez pół godziny do 130°, bądź też w roztworze wysokowym w łaźni wodnej. W pierwszym przypadku strąca się anilid za pomocą wysokoku, w drugim wydziela się w stanie krystalicznym przy oziębieniu roztworu. W celu oczyszczenia należy przetworzyć w obu razach przekrystalizować z wysokoku.

Na uwagę zasługuje fakt, iż z ortotoluidyną — aniłidów otrzymać nie zdołałem.

Otrzymane w ten sposób chinonimidodwuaniłidy tworzą ciała krystaliczne, barwy ceglastej, wiśniowej lub fioletowej, nie rozpuszczają się w wodzie, łatwo w gorącym wysokoku. W wyższej ciepłocie rozkładają się. W kwasie siarkowym rozpuszczają się, przybierając barwę czerwono brunatną.

1) $C_6H_2O(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2$ otrzymany już dawniej przez Zinkęgo¹⁾ — topi się w 196—7°.

2) $C_6H_2O(N_1.C_6H_4.CH_3)_1(NHC_6H_5)_2 = C_{25}H_{21}N_3O$ stanowi prześliczne kryształki barwy fioletowej, topi się w 135—136°.

Analiza:

9·1582 gr. subst. dały 0·4604 gr. CO ₂ i 0·0836 gr. wody czyli	
otrzymano	zamiast
C=79·36	C=79·15
H= 5·87	H= 5·56

3) $C_6H_2O(N.C_6H_4.CH_3)_2(NHC_6H_5)_2 = C_{25}H_{21}N_3O$ kryształki barwy ceglastej, topią się w 134—135°.

4) $C_6H_2O(N.C_6H_4.CH_3)_1(NH.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{27}H_{25}N_3O$ krótkie, słupkowate kryształki barwy wiśniowej; topią się w 176—178°.

Analiza:

0·1472 gr. subst. dały 0·4276 gr. CO ₂ i 0·0846 gr. H ₂ O czyli	
otrzymano	zamiast
C=79·22	C=79·60
H= 6·38	H= 6·14.

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18, 787.

5) $C_6H_2O(NC_6H_4CH_3)_1(NHC_6H_4CH_3)_2 = C_{27}H_{25}N_3O$ kryształki barwy ciemnoczerwonej, prawie czarnej, topią się w 170° .

Parazofenylenodwuanilidy $C_6H_2(NR)_2(NHR)_2$, zwane azofeninami, otrzymywałem ogrzewając którykolwiek ze znanych azofenylenów z aniliną, para lub ortotoluidyną albo wprost do 130° w łaźni olejowej, albo też w roztworze wyskokowym. W pierwszym przypadku opada odpowiedni dwuanilid po dodaniu wyskoku, w drugim zaś wydziela się z roztworu w pięknych, chemicznie czystych kryształach, nadających się wprost do rozbioru. W danym razie najlepiej przekryształizowywać je z benzolu.

Parazofenylenodwuanilidy zwane według pierwszego już dawniej poznanego ¹⁾ azofeninami tworzą ciała krystaliczne, barwy czerwono brunatnej lub szkarłatnej, często odznaczają się połyskiem metalicznym zielonawym. Nie rozpuszczają się w wodzie, bardzo mało w wyskoku, łatwo w gorącym benzolu. Wszystkie rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym dając kolor fioletowy rozmaitych odcieni; roztwory te przybierają w pewnej ciepłocie, najczęściej około 250° , barwę błękitną lub bławatną a po rozcieńczeniu wodą okazują charakterystyczną fluorescencyą wiśniowej barwy. Najsilniej występuje ona u pierwszego anilidu. Wszystkie anilidy zmieniają się podczas dłuższego ogrzewania z anilinami na związki rozpuszczalne w wyskoku kolorem niebieskim, niezawodnie na związki zwane indulinami.

1. $C_6H_2(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2 = C_{30}H_{24}N_4$, pierwszy dawniej już poznany azofenin ¹⁾. Topi się w 232° .

2. $C_6H_2(NC_6H_5)_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{32}H_{28}N_4$ topi się w 235° .

Analiza:

0.1643 gr. subst. dały 0.4954 gr. CO_2 i 0.0900 gr. H_2O czyli

otrzymano	zamiast
C=82.22	C=82.05
H=6.09	H=5.98.

3. $C_6H_2(NC_6H_5)_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{32}H_{28}N_4$ topi się w $186-7^\circ$.

4. $C_6H_2(N.C_6H_4.CH_3)_1(NHC_6H_5)_2 = C_{32}H_{28}N_4$ topi się w $236-7^\circ$.

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXI i poprzednie.

²⁾ Monatshefte f. Chemie 1888 Mai.

Analiza:

0.1541 gr. subst. dały 0.466 gr. CO₂ i 0.082 gr. H₂O czyli

otrzymano	zamiast
C=82.47	C=82.05
H= 5.91	H= 5.98.

5. $C_6H_2(N.C_6H_4.CH_3)_2(NHC_6H_5)_2 = C_{32}H_{28}N_4$ topi się w 205—7°

6. $C_6H_2(N.C_6H_4.CH_3)_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{34}H_{32}N_4$ topi się w 254—256°.

Analiza:

0.1408 gr. subst. dały 0.422 gr. CO₂ i 0.0794 gr. wody czyli

otrzymano	zamiast
C=81.73	C=82.25
H= 6.27	H= 6.44.

7. $C_6H_2(N.C_6H_4.CH_3)_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{34}H_{32}N_4$ topi się w 208°.

8. $C_6H_2(N.C_6H_4.CH_3)_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{34}H_{32}N_4$ topi się w 211—213°.

9. $C_6H_2(N.C_6H_4.CH_3)_2(NH.C_6H_4.CH_3) = C_{34}H_{32}N_4$ punkt topnienia = 168°.

