

O utlenieniu parafenilenodwuaminu

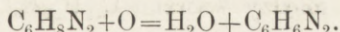
podał

Dr. Ernest Bandrowski.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. matem. przyr. dnia 5. czerwca 1893 r.
ref. czł. Olszewski.



W rozprawie „über die Oxydation der Paraphenylendiamins und der Paramidophenols“ zaznaczyłem, że parafenilenodwuamin utlenia się w roztworze amoniakalnym bardzo łatwo, bo już pod działaniem tlenu powietrza i w zwyczajnej temperaturze, według zrównania:



Wzór $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ nie oddaje — co już wtedy zaznaczyłem — wielkości drobinowej owego przetworu. Nie może on być przeto hydroazofenilem, nieznaną istotą macierzystą azofenilenów. Dalsze szczegóły dotyczące się tej rzeczy przedkładałem w niniejszej rozprawie.

I. Metody utlenienia dwuaminu.

I Metoda. Rozczyn amoniakalny dwuaminu pozostawia się w powietrzu. Na powierzchni pojawiają się wkrótce kryształki nitkowate, które, wytworzywszy z czasem jakby skorupę, opuszczają się na dno.

Tworzą one ów przetwór utlenienia wzoru $C_6H_6N_2$ i to od razu czysty, otrzymałem bowiem już dawniej

C=67·6	67·01	zamiast 67·94
H= 5·79	5·87	5·66
N=25·65	26·05	26·41.

Proces utlenienia odbywa się bardzo powoli i dlatego metoda ta jest niedogodną.

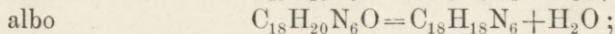
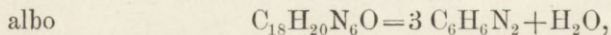
II Metoda polega na przeprowadzaniu wolnego tlenu przez amiakalny roztwór dwuaminy. Reakcja przebiega nie równie szybko, zwłaszcza, że prąd tlenu może przechodzić po kolei cały szereg połączonych ze sobą kolbek, napełnionych do połowy owym roztworem dwuaminy. Przetwór utlenienia opada w tych warunkach w postaci odmiennej, niż w pierwszej metodzie. Tworzy on blaszki krystaliczne, brązowego koloru i takiegoż połysku. Pod koniec reakcji zauważono niekiedy kryształki igielkowate i woń izosinową. Prawdopodobnie obok głównej odbywa się jakaś reakcja uboczna, której jednak łatwo można się ustrzedz i otrzymać przetwór zupełnie jednolity, chemicznie czysty.

Wyniki analityczne są:

I. Preparat suszony do stałej wagi nad kwasem siarkowym;

0·17	gr. dały	0·3984	gr. CO_2	i	0·088	gr. H_2O ;
0·1446	" "	0·3575	" "	i	0·079	" "
0·1367	" "	29·5	ctm. N	przy	B=746,	t=13°.
otrzymano		co odpowiada wzorowi $C_{18}H_{20}N_6O$				
C=63·94,	63·66			C=64·28		
H= 5·79	6·09			H= 5·95		
N=25·45				N=25·00		
O= 4·82	4·80			O= 4·77		

Z porównania wynika między wzorami $C_{18}H_{20}N_6O$ i $C_6H_6N_2$ stosunek dwojaki, a to



to znaczy, że przetwór utlenienia otrzymany drugą metodą różni się od przetworu pierwszej metody zawartością wody krystalizacyjnej; a 2) że ten ostatni ma ciężar drobinowy albo $C_6H_6N_2$ albo $C_{18}H_{18}N_6$. Doświadczenia moje dały pod tymi względami stanowczą odpowiedź i tak:

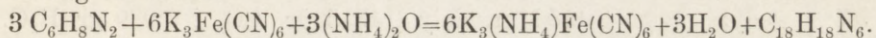
- 1) Preparat $C_{18}H_{20}N_6O$ utraci w 100° na wadze, a więc wodę

0·546	gr. utraciły	0·052	czyli 5·85%
0·1568	gr. dały	0·3873	gr. CO_2
0·0892	" "	21	ctm. N przy B=732 t=15°.

otrzymano	zamiast
$H_2O = 5.85$	5.36%
	wzór $C_6H_6N_2$ lub $C_{18}H_{18}N_6$ wymaga
$C = 67.36$	$C = 67.94$
$H = 5.59$	$H = 5.44$
$N = 26.52$	$N = 26.41.$

2) Właściwości fizyczne przetworu utlenienia wskazują wymownie na to, że jego ciężar drobinowy znacznie jest większy, niż dwuaminu. Podczas bowiem gdy dwuamin tworzy kryształki bezbarwne, topiące się w 147° a w temp. 267° destylujące się bez rozkładu, nadto łatwo stosunkowo rozpuszczalne w wodzie i innych rozczynnikach, to przetwór utlenienia ma barwę ciemną, topi się w 242° ulegając równocześnie zupełnemu rozkładowi, nadto rozpuszcza się nadzwyczaj trudno w wodzie i innych rozczynnikach. Fakta te przemawiają stanowczo za wzorem $C_{18}H_{18}N_6$; w końcu stwierdza go całe zachowanie się chemiczne owego związku, o czem później będzie mowa.

III Metoda polega na użyciu jako czynnika utleniającego żelazisinku potasowego w roztworze amoniakalnym. Metodę tę zbadałem ilościowo. Do reakcyi używałem roztworu zawierającego 36.5 gr. $K_3Fe(CN)_6$ w 1 litrze bardzo rozcieńczonego amoniaku. Ilość ta potrzebna jest do utlenienia 6 gr. dwuaminu (co odpowiada 10 gr. chlorku $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl$) według zrównania



Pierwsze partje żelazisinku sprawiają w amoniakalnym roztworze dwuaminu charakterystyczne złączenie szkarłatne, w miejscu którego występują zwolna kryształki ciemnobrunatne lub barwy brązowej. Następne partje działają szybciej, zwłaszcza po zmieszaniu roztworu przycikiem szklanym. Ażeby się przekonać, czy reakcyja jest jednostajną, przerywałem ją po dodaniu pewnych ilości żelazisinku, a po odsączeniu i wymyciu wodą amoniakalną (aż do zniknięcia w opłuczynach wszelkiego śladu żelazosinku), przetwór suszyłem i analizowałem. Jedno z kilku tak przeprowadzonych doświadczeń, jest następujące:

Wzięto do utlenienia 15 chlorku dwuaminu, to znaczy, około 9 gr. dwuaminu wolnego. Żelazisinku dodawano partyami a to w ilościach 225, 450, 300 i 400 ctm. odsączając każdym razem wydzielony osad, który po dokładnem wymyciu wodą, suszono do stałej wagi w powietrzu lub w 100° a w końcu analizowano.

I część osadu (po 225 ctm. $K_3Fe(CN)_6$).

W 120° utracą wody 4.6% zamiast 5.23% , których wymaga wzór $C_{18}H_{20}N_6O$, poczem 0.1673 gr. dały 0.4136 gr. CO_2 i 0.0879 gr. H_2O czyli otrzymano

C=67·42 zamiast C=67·92
H= 5·83 „ H= 5·66

II część osadu (po 450 ctm. $K_3Fe(CN)_6$).

0·1734 gr. dały 0·405 gr. CO_2 i 0·095 gr. H_2O ;

0·6694 „ straciły w 120° 0·0380 gr. H_2O ;

otrzymano	wzór $C_{18}H_{20}N_6O$
C=63·75	C=64·28
H= 6·09	H= 5·95
H_2O = 5·67	H_2O = 5·36.

Preparat suchy:

0·1892 gr. dały 0·4695 gr. CO_2 i 0·098 gr. H_2O ,

t. j. C = 67·67 zamiast C = 67·92

H = 5·76 „ H = 5·66.

III część osadu (po dalszych 400 ctm. $K_3Fe(CN)_6$), utracą w 120° 5·77% wody zamiast 5·36%. Po osuszeniu zaś:

0·1744 gr. dały 0·4305 gr. CO_2 i 0·0871 gr. H_2O ,

t. j. C = 67·32 zamiast C = 67·92

H = 5·56 „ H = 5·66.

IV część osadu (po dalszych 300 ctm. $K_3Fe(CN)_6$) utracą w 120° 5·7% wody, poczem 0·1754 gr. dały 0·4315 gr. CO_2 i 0·089 gr. H_2O , t. j.

C=67·14 zamiast C=67·92

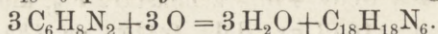
H= 5·64 „ H= 5·66.

Przetwór utlenienia w czwartej części osadu był zupełnie jednolity, jednakowoż bardziej brunatny, niż poprzednie. Prawdopodobnie przeto był już mniej czysty i dlatego zawiera nieco mniej węgla.

Z doświadczeń tych wynika, że na 15 gr. chlorku dwuaminy zużyto 1375 ctm. roztworu żelazisinku czyli 50·18 gr. tego ciała, zamiast 54·6, których żąda zrównanie na wstępie podane. Tej ilości odpowiada też wydatek przetworu $C_{18}H_{18}N_6$ tak, że metoda opisana nie ustępuje poprzednim pod względem wydajności i czystości uzyskanego przetworu utlenienia, przewyższa je pod względem szybkości.

II.

Związek $C_{18}H_{18}N_6$ powstaje z dwuaminy według zrównania:



Jaki jest mechanizm reakcyi odbywającej się tak łatwo? Na to pytanie nie mam dotychczas odpowiedzi zupełnie stanowczej, jednakże pewną jest rzeczą, że związek $C_{18}H_{18}N_6$ jest związkiem odbiegającym także i własnościami chemicznymi od dwuaminy $C_6H_3N_2$ bardzo znacznie.

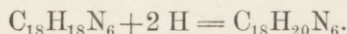
Redukcyja związku $C_{18}H_{18}N_6$.

Związek $C_{18}H_{18}N_6$ ulega z łatwością redukcji tak w roztworach kwaśnych (pod wpływem chlorku cynowego, cyny lub cynku), jak i w zasadowych (pod wpływem siarczku amonowego). W pierwszym przypadku tworzą się sole, zwłaszcza w roztworze kwasu solnego, chlorek bardzo trudno rozpuszczalny w kwasie solnym, w drugim przypadku tworzy się wolna zasada.

Najdogodniej wywołuje się redukcję za pomocą siarczku amonowego w roztworze wodnym. Podczas gotowania związek $C_{18}H_{18}N_6$ rozpuszcza się w tych warunkach a po przesączeniu wydziela w bezbarwnych, zupełnie jednolitych kryształkach. Podczas tych operacyi, zwłaszcza podczas oziębiania roztworu, należy usunąć powietrze, gdyż roztwór szybko się utlenia; dlatego też zbierałem przesączony roztwór w kolbie o wąskiej szyjce, którą dopełniałem żółtym siarczkiem amonowym. Kryształy nowego przetworu przemywałem szybko na sączku a następnie suszyłem w 100° w strumieniu wodoru lub bezwodnika węglowego. Mimo tych ostrożności preparat bywał po wierzech zmieniony, zabarwiony różowo lub czerwono.

0.1509 gr. dały	0.373 gr. CO_2	i	0.087 gr. H_2O ;
0.1482 " "	0.3634 " "		0.08 " " ;
0.1469 " "	0.3609 " "		0.084 " " ;
0.1104 " "	26.25 ctm. sześć. N	przy	$B=739$ $t=20.5^{\circ}$.
otrzymano	przeciętnie	wzór	$C_{18}H_{20}N_6$ wymaga
C=67.40 66.87, 66.98	67.08		C=67.08
H= 6.40 6.36, 6.37	6.37		H= 6.37
N=26.35	26.35		N=26.35
	<hr/>		
	99.80		

Redukcyja odbywa się przeto według zrównania:

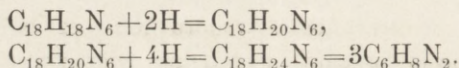


Związek $C_{18}H_{20}N_6$ tworzy drobne bezbarwne kryształki, topi się niewyraźnie w 230° , jednakże ściąga się już w temp. około 160° . W wyższej temperaturze zupełnie się rozkłada. W wodzie gorącej łatwo się rozpuszcza, w zimnej bardzo trudno, nie rozpuszcza się w wysokoku, benzo-

lu itd. Z kwasami wytwarza sole, z których dwie t. j. chlorek i siarkan wyróżniają się małą rozpuszczalnością. Chlorek nierozpuszcza się w kwasie solnym stężonym i przypomina pod tym względem chlorek parafenilenodwuaminu; siarkan znowu mało rozpuszcza się w kwasie siarkowym do połowy wodą rozcieńczonym, łatwo natomiast w kwasie stężonym. Obie sole rozpuszczają się z łatwością w wodzie, nadto szybko utleniają się w powietrzu. Z tego powodu nie udało mi się dotychczas wyśledzić składu tych soli.

Związek $C_{18}H_{20}N_6$ jest jedynym przetworem redukcji dokonywanej w roztworach pod wpływem najrozmaitszych czynników, a gdy rozchodziło mi się o zbadanie, czy w związku $C_{18}H_{18}N_6$ znajdują się jeszcze reszty fenilenodwuaminu, przeto poddałem go redukcji przez ogrzewanie z pyłkiem cynkowym w wyższej temperaturze. Przetworami działania były gazy rozkładowe, między nimi amoniak, a w małej ilości przedestylował się parafenilenodwuamin $C_6H_4(NH_2)_2$.

Wobec tego przejście od związku $C_{18}H_{18}N_6$ do dwuaminu wyrażają zrównania:



Wskazują one najwyraźniej, że w związku $C_{18}H_{18}N_6$ znajdują się trzy reszty parafenilenodwuaminu, a za tem przemawia również i ten fakt, że podczas utlenienia związku zapomocą dwutlenku manganu w obecności kwasu siarkowego tworzy się jako jedyny przetwór — chinon, tak jak z parafenilenodwuaminu.

Przetwór acetylowy związku $C_{18}H_{18}N_6$.

W celu przekonania się w jakiej formie znajdują się atomy azotu w drobinie $C_{18}H_{18}N_6$, poddawałem ją działaniu bezwodnika octowego. Już w r. 1889 opisałem po krótko wytwarzający się w tych warunkach

związek acetylowy przypisując mu wzór $C_8H_8N_2O = C_6H_4 \begin{cases} N(C_2H_3O) \\ | \\ NH. \end{cases}$

Ponowne badania przekonały mnie, że rzecz ma się inaczej.

Związek $C_{18}H_{18}N_6$ ogrzewa się w łaźni wodnej z nadmiarem bezwodnika octowego. Reakcyja jest z początku dość energiczna. Po ogrze-

waniu dwugodzinnem dolewa się wody, wskutek czego osadza się na dnie zwolna ciało barwy brudno wiszniowej, rozczyln zaś jest ciemno-brunatny; zawiera on w sobie dość znaczne stosunkowo ilości ciała, które opada po dodaniu amoniaku w nadmiarze, jako osad bezkształtny, barwy czerwonobrunatnej, którego dokładniej nie badałem. Osad wiszniowej barwy przemyty gorącą wodą i wysuszony, można przekrystalizować albo ze stężonego kwasu octowego, albo też i to daleko dogodniej, z nitrobenzolu, z którego wydziela się podczas oziębiania w postaci jednolitych kryształków nitkowatych, barwy ceglastej lub też kryształków ziarnistych barwy wiszniowej. Analizy tych kryształków uwolnionych od nitrobenzolu (zapomocą wysokoku) i wysuszonych w temp. 120° dały wyniki następujące:

I. Preparat raz jeden przekrystalizowany:

0.1976 gr. dały 0.4624 gr. CO₂ i 0.0916 gr. H₂O.

II. Preparat dwukrotnie przekrystalizowany:

0.1807 gr. dały 0.423 gr. CO₂ i 0.0928 gr. H₂O0.1752 gr. „ 0.4133 gr. CO₂;

0.159 gr. dały 25 ctm. sześć. N przy B=747 t=22°.

III. Preparat trzykrotnie przekrystalizowany:

0.1455 gr. dały 0.3414 gr. CO₂ i 0.0734 gr. H₂O;

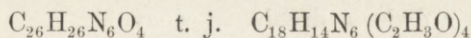
0.1452 „ „ 23.25 ctm. sześć. N przy B=738 t=18.5°;

0.1492 „ „ 23.75 „ „ „ „ „ „ =745 t=18°.

otrzymano zgodnie z wzorem C₁₃H₁₃N₃O₂

I	II	III przeciętnie	
C=63.82	63.84, 64.28	63.98	63.98 C=64.19
H= 6.15	5.70, 5.70	5.61	5.48 H= 5.35
N= —	18.00	17.80	17.40 17.76 N=17.28.

Wzór ten wypadnie ze względu na wzór C₁₈H₁₈N₆ podwoić tak że wzór drobinowy przetworu acetylowego, jest



Wzór ten dowodzi, że w związku C₁₈H₁₈N₆ można 4 wodory zastąpić 4 grupami acetylowymi, a gdy takimi wodorami mogą być w tym przypadku jedynie wodory w grupach NH₂ lub NH, przeto w związku C₁₈H₁₈N₆ znajdują się 4 atomy azotu w postaci grup NH₂ lub NH, dwa inne zaś są azotami trzeciorzędnymi tak, że wzór rodnikowy związku C₁₈H₁₈N₆ byłby w pierwszym przypadku C₁₈H₁₀N₂·(NH₂)₄ w drugim zaś C₁₈H₁₄N₂(NH)₄.

Należy mi w końcu dodać, że usiłowania podjęte w celu wprowadzenia większej ilości grup acetylowych nie powiodły się. We wszystkich warunkach tworzy się związek $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4$.

Przetwórn acetylowy tworzy bądźto kryształki nitkowate barwy ceglasto-czerwonej, bądź też drobne, graniastosłupowe kryształki barwy wiśniowej. Nie rozpuszcza się w wodzie, bardzo mało w wyskoku, eterze, benzolu, dość łatwo w gorącym kwasie octowym lub nitrobenzolu (z którego najlepiej daje się przekryształowywać). Topi się w temp. 294° , poczem się rozkłada. Podczas ogrzewania z wyskokiem zawierającym około 25% wody, rozpuszcza się zwolna, wkrótce atoli wydziela się napowrót w postaci ciężkich, najregularniej wykształconych graniastosłupowych kryształków barwy ciemnowiśniowej z zielonym połyskiem metalicznym. Analiza tych kryształków wykazała, co następuje:

I. 0.1622 gr. dały 0.3518 gr. CO_2 i 0.0854 gr. H_2O ,
t. zn. C = 59.3, H = 5.79.

II. Substancja traci zwolna na wadze już w ekscykorze nad kwasem siarkowym, szybko w temp. 100° .

0.534 gr. utraciły w 100° 0.0395 t. j. 7.41%,
0.7072 „ „ „ „ 0.051 t. j. 7.21%.

III. Substancja osuszona:

0.1322 gr. dały 0.3094 gr. CO_2 i 0.067 gr. H_2O ,
t. zn. C = 63.82 H = 5.35.

Liczby ad I, II, III uzyskane wskazują, że kryształki ciemnowiśniowe mają wzór $C_{26}H_{26}N_6O_4 + 2 H_2O$ t. j. $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4 + 2 H_2O$, który wymaga

C = 59.76% H = 5.74% H_2O = 6.89%.

Po osuszeniu otrzymano C = 63.82, H = 5.35, zamiast C = 64.19, H = 5.35.

Owe kryształki ciemnowiśniowe są przeto przetworem acetylowym skryształizowanym z dwiema drobinami wody.

Przetwory redukcji związku acetylowego.

1. Redukcja zapomocą chlorku fenilohydrazynu.

Przetwórn acetylowy dobrze rozarty ogrzewa się z równą ilością chlorku fenilohydrazynu w rozcynie wyskokowym. (Używałem około 300 gr. wyskoku na 1 gr. przetworu acetylowego). Rozczyn szybko się odbarwia burząc, w końcu staje się jasno-żółtym. Po przesączeniu od-

destylowuje się około $\frac{2}{3}$ wyskoku, wskutek czego opadają białe, na wskrós jednolite kryształki. Te kryształki wymyte wyskokiem i wysuszone do stałej wagi analizowano:

0·1748 gr. dały	0·3536 gr. CO ₂	i	0·0844 gr. H ₂ O;
0·1946 " "	0·3942 " "	i	0·1004 " H ₂ O;
0·251 " "	0·1215 " AgCl;		
0·3635 " "	0·1843 " "		
0·2536 " "	33·75 cmt. sześć.	N przy	B = 754 t = 24°.

otrzymano

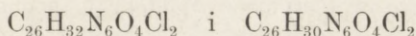
C = 55·17, H = 5·36 Cl = 12·13 N = 14·79

C = 55·25, H = 5·72 Cl = 12·53 —

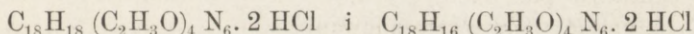
co odpowiada wzorom:

C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O ₂ Cl	lub	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ Cl
C = 55·44		C = 55·64
H = 5·68		H = 5·35
Cl = 12·58		Cl = 12·61
N = 14·92		N = 14·97

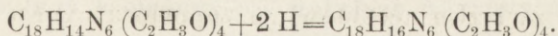
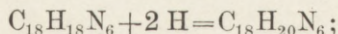
Wzory te należy ze względu na wzór drobinowy przetworu acetylowego podwoić a więc zamienić na



względnie — po uwidocznieniu grup acetylowych i chlorowodowych — na



Ostatni wzór jest prawdopodobniejszy a to z tej przyczyny, iż wskazuje na analogię redukcji związku acetylowego i pierwotnego ciała C₁₈H₁₈N₆. A mianowicie



Chlorek C₁₈H₁₆N₆(C₂H₃O)₄ · 2HCl rozkłada się podczas gotowania z wodą w zupełności, utracając chlorowódór i pozostawiając wolną zasadę C₁₈H₁₆N₆(C₂H₃O)₄.

Ten sam związek tworzy się podczas ogrzewania przetworu acetylowego z fenilohydrazynem lub jego octanem w roztworze wysokowym, albowiem z małą ilością siarczku amonowego. Reakcja odbywa się zawsze tak, iż przetwór acetylowy przechodzi nasamprzód do roztworu, poczem wydziela się w postaci kryształków igiełkowatych bezbarwnych, nie rozpuszcza się bowiem ani w wyskoku, ani w wodzie.

Analiza przetworu uzyskanego zapomocą siarczku amonowego:

0 169 gr. dały 0 3946 gr. CO_2 i 0 0926 gr. H_2O t. zn.

$\text{C} = 63 \cdot 67$ $\text{H} = 6 \cdot 08$

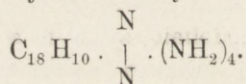
zamiast $\text{C} = 63 \cdot 93$ $\text{H} = 5 \cdot 74$, których wymaga

wzór $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{N}_6$.

Z badań nad redukcją przetworu acetylowego wynika:

- Związek acetylowy przyjmuje podczas redukcji 2 atomy wodoru.
- Przyłączające się dwa atomy wodoru powodują powstanie dwu drugorzędnych grup azotowych NH (chlerek rozkładający się z wodą, wolna zasada podczas redukcji zapomocą octanu fenilohydrazynu).
- Dwie grupy drugorzędne NH mogły powstać tylko z dwu grup trzeciorzędnych N. Ponownie przeto stwierdza się istnienie dwóch azotów trzeciorzędnych w związku $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6$.
- Te dwa azoty trzeciorzędne znajdują się w drobinie w postaci grupy $=\text{N}-\text{N}=\text{}$, która podobnie jak w azofenilenach, przechodzi pod wpływem wodoru in st. nas na dwie grupy NH.
- Przetwór $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6$ jest zasadą, której 4 wodory mogą być zastąpione przez 4 grupy acetylowe. Wodory te pochodzą przeto z grup aminowych NH_2 .

Na podstawie pod a), b), c), d) i e) wymienionej można związkowi $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6$ przypisać wzór wyrozumowany:



Redukcja związku acetylowego zapomocą cynku i kwasu octowego.

Związek $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ ogrzewa się z kwasem octowym 75% i kawałeczkami cynku, aż do zupełnego rozpuszczenia i odbarwienia roztworu, poczem przesącza się do wody. Wkrótce opadają kryształki białe, o jedwabistym połysku. Są to najczęściej blaszki kwadratowe lub romboidalne o ściętych niekiedy narożach, po brzegach ząbkowane. Często też tabliczki te układają się w rozetki. Nie rozpuszczają się one w wodzie, bardzo mało w wyskoku i innych roztworach, — łatwo w kwasie octowym a z rozcieńczonego kwasu dobrze się krystalizują. Topią się powyżej 300°.

0·1382 gr. dały 0·3464 gr. CO₂ i 0·0728 gr. H₂O;
 0·1512 " " 0·3808 " " i 0·075 " " ;
 0·1638 " " 27 ctm. sześć. N przy B = 746, t = 22°;
 0·178 " " 29·8 " " N " B = 746, t = 22°.

otrzymano zatem

$$C = 68·35 \quad H = 5·86 \quad N = 18·59,$$

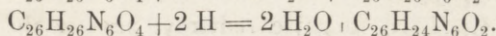
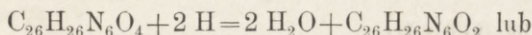
$$C = 68·68 \quad H = 5·51 \quad N = 18·27,$$

z których liczb wyprowadza się wzór C₁₃H₁₃N₃O lub C₁₃H₁₂N₃O względnie C₂₆H₂₆N₆O₂ lub C₂₆H₂₄N₆O₂, które wymagają

$$C = 68·72 \quad H = 5·71 \quad N = 18·50$$

$$C = 69·02 \quad H = 5·35 \quad N = 18·58$$

Redukcyja przeto odbyła się według zrównania.



Przebiega ona ilościowo, jak to udowodniły osobno podjęte oznaczenia, i tak:

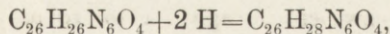
0·1 gr. subst. otrzymałem 0·081 gr. t. j. 81% przetworu redukcji;

0·2 " " " 0·1596 " t. j. 79·80% przetw. redukcji;

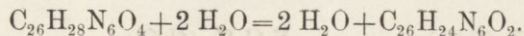
0·3 " " " 0·2518 " " 83·93% " " ;

0·5 " " " 0·4375 " " 87·5% " " ,

podczas gdy powyższe zrównanie wymaga 93·21%. Jaka jest istota przetworu redukcji? Odpowiedź płynie z porównania wzorów związku acetylowego i jego przetworu redukcji. Pierwszy ma o dwa atomy tlenu więcej, które uchodzą w postaci wody. Reakcyja wygląda przeto na odtlenienie. Atoli z uwagi, że związek C₂₆H₂₆N₆O₂ jest bezbarwny a w roztworach powoli się utleniając, czerwienieje tak, jak poprzednie przetwory redukcji, należy wnosić, że reakcyja odbywa się w dwóch okresach, w pierwszym redukcya:



w drugim odwodnienie:



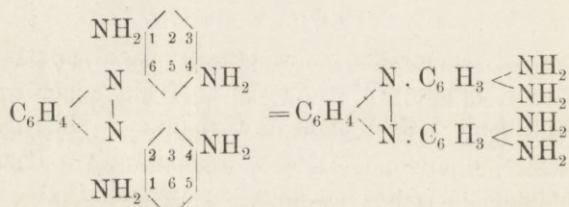
To przypuszczenie znalazło swoje ugruntowanie w skonstatowaniu, że leukopretwór acetylowy C₁₈H₁₆N₆(C₂H₃O)₄ ogrzewany z pyłkiem cynkowym w obecności kwasu octowego ulega odwodnieniu według powyższego zrównania, wytwarzając tensam związek C₂₆H₂₄N₆O₂. (Rozpoznano po charakterystycznej krystalizacyi i rozpuszczalności w kwasie octowym).

Ponieważ w związku $C_{18}H_{16}N_6 (C_2H_3O)_4$ tleny znajdują się w grupach acetylowych, przeto w odwodnieniu wzięły udział 2 grupy acetylowe, a dzieje się to w acetyloanilinach jak wiadomo wtedy, gdy grupa acetyloaminowa znajduje się w położeniu orto do grupy NH_2 lub NH . (Związki anhydrowe). A gdy w końcu w związku $C_{26}H_{28}N_6O_4$ znajdują się jeszcze 2 grupy acetanilinowe obok 2 grup NH , przeto te ostatnie znajdują się do 2 innych grup acetyloanilinowych w położeniu orto.

Na podstawie tych faktów analitycznej natury można można już sobie wyrobić pewne wyobrażenie o budowie drobinowej przetworu utlenienia parafenilenodwuaminu. A mianowicie: Wzór strukturowy ma uwioczyć fakta następujące:

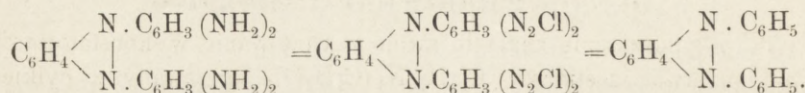
1) Związek $C_{18}H_{18}N_6$ ulegając redukcji przekształca się na parafenilenodwuamin a podczas utlenienia na chinon. Musi przeto zawierać trzy reszty parafenilenodwuaminowe.

2) Związek $C_{18}H_{18}N_6$ obejmuje grupę $=N=N=$ i 4 grupy NH_2 , z których 2 znajdują się względem grupy $=N=N=$ w położeniu orto. Tym wymaganiom czyni zadość wzór:



Według tego wzoru byłby związek $C_{18}H_{18}N_6$ przetworem pochodnym dwufeniloparazofenilenu t. j. czteroamidodwufeniloparazofenilenem.

Czy wniosek ten jest słuszny, pokażą w toku będące doświadczenia. Pozwolę sobie zwrócić uwagę na to, że najprostszym dowodem prawdziwości powyższego wzoru byłoby przekształcenie związku $C_{18}H_{18}N_6$ na dwufeniloparazofenilen według następującego:

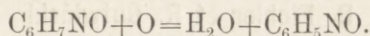


Jednakże próby dwuazowania, jakie dotychczas poczyniłem, nie doprowadziły do wyników dodatnich.

Nie ulega żadnej wątpliwości, że między azofenilenami a związkiem $C_{18}H_{18}N_6$ zachodzi pewne podobieństwo tak np. nietrwałość szcze-

gólna względem kwasów, zwłaszcza podczas ogrzewania. I to godzi się pamiętać, że konfiguracje azofenilenowe dość często zdarzają się podczas utlenień aminów aromatycznych, jak np. wskazuje praca Artura G. Greena o zasadzie t. zw. Barzilowskiego¹⁾, która również okazała się związkiem pochodnym azofenilenu. Z drugiej natomiast strony możnaby wskazać na pewne wątpliwości. I tak np. związek $C_{18}H_{18}N_6$ z 4 grupami NH_2 powinienby być silną zasadą, działać energicznie z jodkami C_nH_{2n+1} itd., czego skonstatować dotychczas nie mogłem. Z tych tedy powodów uważam wzór strukturalny związku $C_{18}H_{18}N_6$ jako bardzo prawdopodobny, ale jeszcze nieudowodniony. Dalsze badania powinny dać stanowczą odpowiedź.

W rozprawie na wstępie przytoczonej wykazałem, że i paramidofenol utlenia się według równania:



Czy związek to analogiczny do $C_{18}H_{18}N_6$? Przypuszczam, że i na to pytanie uzyskam wkrótce odpowiedź.

¹⁾ Berichte 1893. 18.

