

O działaniu estrów na aromatyczne aminy.

Przez

Stefana Niementowskiego.

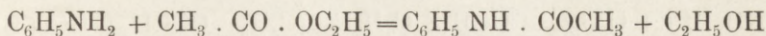
Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. d. 1 marca 1897 r.:
ref. czł. Olszewski.

W przedmiocie działania estrów na aromatyczne aminy, jak np. na anilinę, znalazłem w literaturze chemicznej tylko jedną notatkę E. Hjelt'a ¹⁾, a właściwie streszczenie jego niedostępnej dla mnie pracy, podające, że podówczas tworzą się anilidy, której to reakcyi sprzyja obecność metalu sodu. Spostrzeżenia te zgadzają się z mojemu doświadczeniami nad działaniem estrów na o-fenylendiamin itp., gdzie jak wykazałem w poprzedniej pracy: „O nowych sposobach otrzymywania anhydrozwiązków“ powstają oxazole i imidazole, ciała, które są zwykle rezultatem zagęszczenia się w pierwszej linii tworzących się acidylaminów. Wobec tego wprost uderzającym jest fakt, że zupełnie inaczej działają estry na chlorowodan aniliny, aniżeli na wolną anilinę, że mianowicie w tym pierwszym przypadku tworzą się drugorzędne lub trzeciorzędne aminy.

Wynik ten był tak niespodziewany, że widziałem się zmuszonym powtórzyć najpierw doświadczenia Hjelta. Ogrzewałem anilinę z octanem etylowym w zatopionych rurach po parę godzin w temperaturze 200 do 220°. Niezależnie od tego, czy składniki wprowadzano w reakcyę w sto-

¹⁾ E. Hjelt. Jahresber. f. Chem. 1887. 1535.

sunku równodrobinowym, czy też w stosunku 1 drobiny aniliny na 2 drobiny estru, otrzymywałem zawsze obok niezmienionych jeszcze składników, jako główny wytwór działania acetanilid. Reakcyja przebiegała zatem podług równania

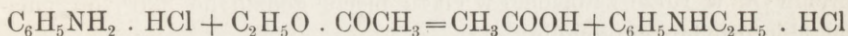


zgodnie z podaniami Hjelt'a.

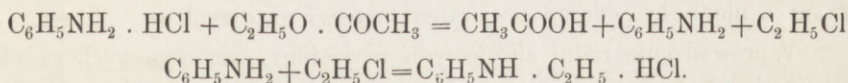
Całkiem inaczej przedstawia się rzecz, gdy w miejsce aniliny wzięmiemy jej sól kwasu solnego.

W rurze ogrzewałem 13 gr. chlorowodanu aniliny z 9 gr. octanu etylowego trzy godziny do 225° C. Otwierając rurę nie zauważałem ciśnienia gazów. Krystaliczną zawartość zalkalizowałem wodnikiem sodowym, wydzieloną zasadę odpędziłem w strumieniu pary, potem wyciągnąłem ją eterem, osuszyłem chlorkiem wapniowym i frakcyonowałem. Zebrałem 3 frakcye, 180 do 197°, 197 do 202°, 202 - 206°, i każdą z nich zwykłymi sposobami dokładnie zbadałem. Zawierały one małe ilości aniliny, obok etylaniliny jako głównego produktu i obok małej ilości dietylaniliny. Materye te pooddziałem w formie acetanilidu, topniejącego w 112°, acetetylanilidu topniejącego w 55° i w formie nitrozodietylaniliny.

Rezultat tego doświadczenia wskazał mi, że przez ogrzewanie chlorowodanów aniliny i jej homologów z estrami, sprowadza się alkielowanie grupy amidowej aminów, np.



reakcyja, która odbywa się podług powyższego równania lub może w drodze pośredniej przez chlorek alkiłowy

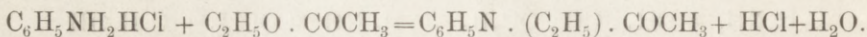


W obydwu razach dochodzi się do identycznego produktu, chlorowodanu alkiłowanej zasady, tj. jak w powyższym przypadku owej krystalicznej masy wypełniającej rurę, chlorowodanu etylaniliny.

Równocześnie w rurze obecny, z rozkładu estru powstały kwas octowy nie acetyluje drugorzędnego aminu, nie wytwarza acetetylaniliny

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCH}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$,
gdyż powstawałby wtedy, jak z równania wynika, wodny kwas solny, który w wysokiej temperaturze reakcyi działałby ciągle w kierunku przeciwnym, zmydlając wytworzone już drobiny acetetylaniliny.

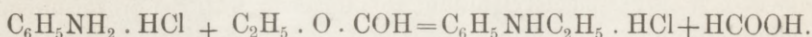
Powyższa reakcja jest odwracalną, ze stanem równowagi odpowiadającym prawie zupełnie tej postaci systemu, którą przedstawiają składniki lewej strony równania; w skutek tego niepodobna urzeczywistnić w powyższych warunkach reakcji wypadkowej:



Rzecz wyłuszczone tu dokładnie na przykładzie chlorowodoru aniliny i octanu etylowego może być uogólniona. Etylowe estry jakiegokolwiek kwasów wytwarzać będą z chlorowodanem aniliny, etylo- i dietyloaniliny; natura zasadowych wytworów działania zmieni się dopiero wtedy, gdy zmienimy rodnik alkylowy w wybranych do reakcji estrach, a więc gdy np. w miejsce octanu etylowego użyjemy octanu amylowego.

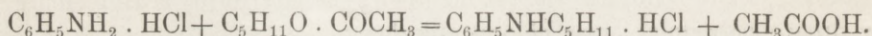
Doświadczeniami stwierdziłem, że np.:

Przez ogrzanie równodrobinowych ilości chlorowodoru aniliny z mrówkanem etylowym w zatopionej rurze w ciągu trzech godzin do 225°, powstał zupełnie tak samo jak w poprzednich doświadczeniach chlorowodan etylaniliny



W rurze panowało tą razą bardzo silne ciśnienie, wywołane masą tlenku węgla, powstałego przez rozkład kwasu mrówkowego.

Przez ogrzanie równych ciężarów chlorowodoru aniliny z octanem amylowym w rurze zatopionej w ciągu pięciu godzin do 225°, otrzymałem chlorowodan amylianiliny



W rurze nie było podczas otwierania materij gazowych.

Wprowadzenie rodni alkylowych w drobiny aromatycznych zasad może być uskutecznione w rurach zatopionych lub w autoklawach już w znacznie niższych temperaturach, aniżeli powyżej użyte, jak np. w 150°; koniecznem jest w każdym przypadku ogrzewanie pod ciśnieniem. Ogrzewanie w ciśnieniu atmosferycznym pod wzniesionym chłodnikiem, nie wystarcza do przeprowadzenia reakcji, przynajmniej używając octanu etylowego; jednak możliwem jest, że za pośrednictwem wysoko wrzących estrów alkylowanie dałoby się uskutecznić już przez gotowanie pod zwykłym ciśnieniem.

Wbrew przewidywaniom teoretycznym w działaniach estrów na chlorowodany aminów, powstają równocześnie drugorzędne i trzeciorzędne zasady.

Zdawało się zrazu, że względu na ochronne działanie, jakie na drugi atom wodu grupy amidowej powinna wywierać drobiną kwasu octowego, że w reakcyach tych tworzyć się będą wyłącznie aminy drugorzędne; tymczasem są one wprawdzie głównymi lecz nie jedynymi wytworami działania równodrobinowych ilości chlorowodanów aminów i estrów. Analogicznie nie można otrzymać chemicznie czystych trzeciorzędnych aminów przez ogrzanie chlorowodanów zasad pierwszorzędnych z dwoma drobinami estrów. Aminy trzeciorzędne powstają wprawdzie wówczas w nieco większej ilości, aniżeli w przypadkach poprzednich, lecz zawsze jeszcze obok znacznych ilości aminów drugorzędnych. Zawsze otrzymuje się tu wyniki podobne, jak w znanej i oddawna w technice używanej metodzie alkiłowania chlorowodanu aniliny itp. przez ogrzewanie w autoklawach z wyskokami, zawsze należy poddać pierwsze surowe produkty alkiłowania żmudnym przeróbkom, jeżeli chcemy otrzymać chemicznie czyste drugo lub trzeciorzędne zasady aromatyczne. Pod tym względem metoda moja nie przedstawia żadnych korzyści technicznych; jej teoretycznie interesującą stroną jest: wręcz różny sposób działania wolnych aromatycznych aminów a ich chlorowodanów wobec tej samej klasy związków estrowych.

