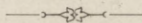


Studia nad związkami O'Neilla i jego pochodnymi

przez

L. Marchlewskiego.



Referował na posiedzeniu dnia 12 listopada czł. Radziszewski.

I.

W roku 1892 O' Neill ogłosił¹⁾ ciekawe spostrzeżenia nad przemianami indygotyny pod wpływem bezwodnego kwasu octowego i nadmanganianu potasowego. Publikacja ta zawierała tymczasowe wiadomości a przedwczesna śmierć jej autora pozbawiła naukę dokładniejszego opracowania rzeczy. Pracując w swoim czasie z p. Schunckem²⁾ nad isomerną indygotyną czerwoną zwróciłem uwagę i na związek O' Neilla, którego badanie mogło być w związku z interesującym nas wówczas zagadnieniem. W niniejszej rozprawce mam zamiar opisać część otrzymanych rezultatów.

Reakcja O' Neilla przebiega, jak następuje. Możliwie czystą i dobrze sproszkowaną indygotynę miesza się z 20 lub 30 częściami bezwodnego kwasu octowego i działa na tę mieszaninę nadmanganianem potasowym, dodawanym stopniowo w stanie proszku; barwa niebieska mieszaniny stopniowo ustępuje miejsca szaro-zielonej. Otrzymany produkt poddaje się, w celu usunięcia małych ilości indygotyny nienaruszonej działaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego i nadmanganianu potasowego. Indygotyna w tych warunkach ulega rozkładowi, produkt zaś reakcji jej z bezwodnym kwasem octowym i tlenem nadmanganianu pozostaje niezmiennym.

¹⁾ Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary & Philosophical Society 1892.

²⁾ Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1895, 2525.

W moich studyach postępowałem w sposób następujący. Najlepsze handlowe indygo wytrawiałem kilkakrotnie absolutnym alkoholem w celu wyosobnienia indyrybiny. Pozostałe indygo wraz z zanieczyszczeniami nieorganicznymi i organicznymi bezbarwnymi lub brunatnymi, poddawałem działaniu podsiarczynu sodowego, stosując roztwór zwykle używany do celów farbiarskich. Roztwory otrzymane przesączałem w atmosferze bezwodnika węglowego a przesącza strącałem w obecności powietrza kwasem solnym. Otrzymaną indygotynę krystalizowałem następnie z bezbarwnej aniliny. Krystalizowana indygotyna nie utlenia się jednak w podanych przez O'Neilla warunkach tak łatwo jak bezkształtna, skutkiem czego krystalizowane preparaty ponownie rozpuszczałem za pomocą podsiarczynu, a strąconą indygotynę po dokładnym przemyciu słabym kwasem, wodą, wyskokiem i eterem suszyłem. Dwadzieścia g. tej indygotyny zcierałem z 80 g. bezwodnego kwasu octowego i stopniowo dodawałem nadmanganianu potasowego startego na możliwie drobny proszek. Temperatura mieszaniny wzrasta dość znacznie. Po zużyciu mniej więcej 6 gramów nadmanganianu barwa staje się jasno-zielono szarą; po półgodzinnem staniu odsączam utworzony produkt na sączku hartowanym i możliwie dokładnie przemywam kwasem octowym. Następnie splukuję zawartość sączka do zlewki za pomocą kwasu octowego, ostatni odlewam, dopóki kwas użyty nie przestanie zabarwiać się na brunatno. W końcu przemywam kwasem octowym zawierającym kwas siarkowy i otrzymany w ten sposób przetwór, wolny od przymieszek mineralnych suszę naprzód w temperaturze zwykłej nad kwasem siarkawym a potem w temperaturze 40° w atmosferze bezwodnika węglowego. Najczęściej otrzymuje się produkt zabarwiony z lekka na zielono, lecz udało mi się też dwukrotnie otrzymać produkt niemal biały z zaledwie dostrzegalnym zielono-żółtym odcieniem. Preparaty te przeznaczyłem do analizy. Związek O'Neilla badany pod mikroskopem ma postać bezbarwnych, przezroczystych płaskich skośnych czterobocznych blaszek. Jest on nierozpuszczalny w zwykłej temperaturze w zwykle używanych rozpuszczalnikach, ogrzewany zaś wraz z płynem obojętnym ulega rozkładowi, odtwarzając częściowo indygotynę. Punkt topliwości jest wysoki; nie mogłem go oznaczyć z dokładnością z powodu częściowego rozkładu związku.

Skład elementarny związku O'Neilla.

O' Neill proponuje dla swego związku wzór $C_{20} H_{16} N_2 O_6$, zaznacza jednak, że analizy wykazywały raczej stosunek $C : H = 20 : 15$. Preparaty analizowane przeze mnie dały wartości następujące:

Preperat A.

0.2562 g. dał 0.5918 g. CO₂ i 0.0899 g. H₂ O
czyli 63.0% C i 3.89% H

Preperat B.

0.3007 dał 0.6977 g. CO₂ i 0.1068 g. H₂ O
czyli 63.28% C i 3.94% H

Według zaś wzoru C₂₀ H₁₆ N₂ O₆ obliczają się wartości następujące:

$$C = 63.15\%$$

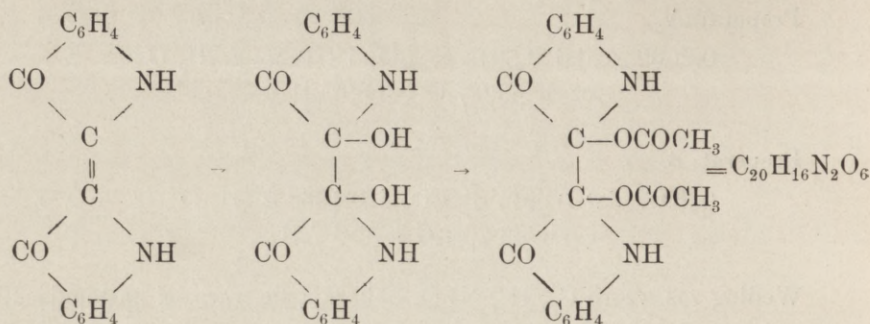
$$H = 4.21\%$$

$$N = 7.37\%$$

$$O = 25.27\%$$

$$100.00$$

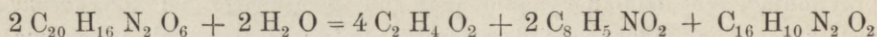
Oba spalenia wykonałem w tlenie i zapomocą chromianu ołowego. Rezultaty powyższe zdają się przemawiać względnie przekonywująco za wzorem, proponowanym przez O' Neilla, lecz zbyt wielkiej wagi na wyniki te kłaść bym nie pragnął, albowiem mamy tu do czynienia z związkim, o którego stanie czystości nie można powziąć dokładnego pojęcia, z związkim jak rzekłem nierozpuszczalnym bez rozkładu w żadnym rozpuszczalniku. Dodam wszakże, że preparaty przeze mnie analizowane zawierały najwyżej minimalne ślady indygotyny, których obecność nie mogła wpłynąć na rezultat analiz i że żaden z nich nie zawierał ważkich ilości popiołu. Wzór powyższy zgadza się dobrze z przemianami naszego związku dotychczas bliżej zbadanemi i aczkolwiek niema jeszcze żadnych danych, że wzór powyższy daje zarazem rzeczywisty jego ciężar cząsteczkowy, pozwolę sobie związek O' Neilla nazwać tymczasowo dwuacetylo - dwuhydroksy - indygotyną, przyjmując, że działanie nadmanganianu potasowego na indygotynę jest w zasadzie podobne do działania środków utleniających na pewne ciała nienasycone, jak np. kwas maleinowy lub fumarowy. Podobnie jak dwa wzmiankowane kwasy przemieniają się pod wpływem utleniaczy w związki dwuhydroksylowe, kwasy winne, przyjmuje, że indygotyna przemienia się naprzód w dwuhydroksy-indygotynę, która w obecności stężonego kwasu octowego natychmiast ulega acetylacji. Przemiany te uwidocznic mogą następujące zrównania:



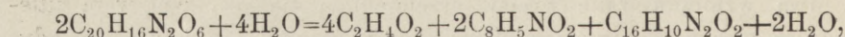
Rozkład związku O'Neilla pod wpływem wrzącej wody.

Dwuacetyl-dwuhydroksyindygotylna rozkłada się bardzo szybko pod wpływem wrzącej wody, jak to już zauważył O'Neill. Produktami rozkładu są kwas octowy, izatyna i indygotylna. Rozkład ten odbywa się bardzo regularnie, jeżeli operować w warunkach następujących. Pięć g. umieszcza się wraz z 200 gramami wody w kolbie połączonej z chłodnicą pionową. Mieszaninę gotuje się w ciągu 3 godzin i następnie destyluje ją w kąpeli parafinowej. W destylacie oznaczałem w wiadomy sposób kwas octowy przez miareczkowanie. Pozostałość w kolbie wytrawiałem 50% alkoholem i przez odparowanie ekstraktu oznaczałem izatyną, którą oprócz tego identyfikowałem zapomocą o-fenylen-dwuaminy i fenylhydrazyny. Indygotylnę w końcu, pozostałą po wydzieleniu izatyny zbierałem na filtrze ważonym. Wartości otrzymane podaję poniżej. 5 g. związku O'Neilla dało 1.501 g. kwasu octowego, 2.336 g. izatyny i 1.99 g. indygotylny, czyli 30.0% kwasu octowego, 46.7% izatyny i 39.8% indygotylny.

Z powyższego wynika, że rozkład dwuacetyl-dwuhydroksy-indygotylny odbywa się według równania:

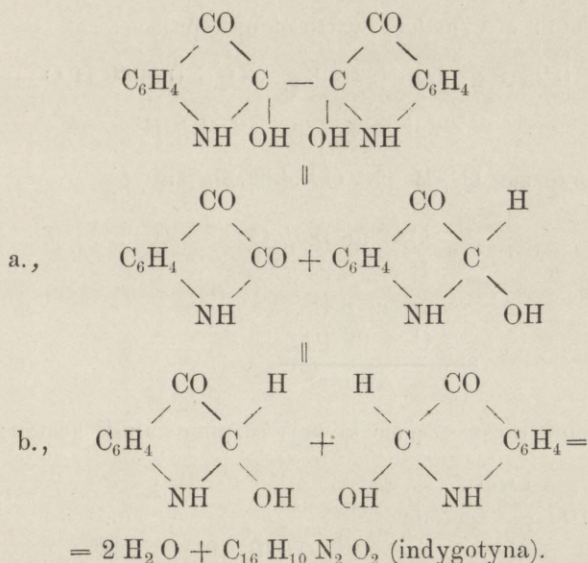


albo racjonalniej:



że więc podczas rozkładu tego związku tworzą się 4 cząsteczki kwasu octowego, 2 cząsteczki izatyny i jedna indygotylny. Co do mechanizmu tego rozkładu, zakładając, że powyżej podany wzór jest prawdopodobny, wnosić można, że przez działanie wody w wyższych temperaturach przedewszystkiem tworzy się związek składu $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, tj. dwuhy-

drokso-indygotyna, która w dalszym ciągu rozkłada się na jedną cząsteczkę izatyny i jedną cząsteczkę hipotetycznej dwuhydro-izatyny, zdolnej do tworzenia indygotyny przez kondensacyą spontaniczną:



Rozkład związku O' Neilla pod wpływem wodoru sodowego.

Pod wpływem ługów związek O' Neilla rozkłada się w sposób odmienny jak pod wpływem wody wrzącej. Rezultatem tego rozkładu jest z jednej strony indygotyna a z drugiej nader ciekawy związek natury kwasowej, któremu tymczasowo nadam z poniżej podanych powodów miano kwasu dwuizatynowego.

W celu otrzymania tego ostatniego postępuję w sposób następujący 20 g. dwuacetyl-dwuhydrokso-indygotyny traktuję na zimno 200 cm³. podwójnie normalnego ługu sodowego. Po 24 godzinnem staniu odsączam utworzoną indygotynę a do przesączu dodaję kwasu solnego. Otrzymuje się ciemno-brunatny osad, który po odsączeniu wyciągam wrzącą wodą i przesączam. Do gorącego przesączu dodaję znaczną ilość stężonego kwasu solnego, skutkiem czego w bardzo krótkim czasie następuje krystalizacya kwasu dwuizatynowego. Po kilkakrotnem krystalizowaniu otrzymuje się go pod postacią bezbarwnych kryształków, dość łatwo rozpuszczalnych we wrzącej wodzie, trudno w zimnej, bardzo łatwo w wysokoku i eterze.

Związek ten jako już utrzymywał O' Neill jest polimerem kwasu izatynowego, lecz ciężar jego cząsteczki jest nie 660, jak sądził wspomniany autor, lecz o połowę mniejszy, oznaczyłem bowiem bezpośrednio jego ciężar cząsteczkowy na zasadzie metody Raoult'a.

Po spaleniu otrzymałem wartości następujące:

0.2318 g. dało 0.4968 g. CO₂ i 0.0939 H₂O

czyli 58.45% C i 4.49% H

we wzorze zaś C₁₆ H₁₄ N₂ O₆ obliczają się

C = 58.18% C

H = 4.24 „

N = 8.48 „

O = 29.10 „

100.00

Oznaczenie masy cząsteczkowej: rozpuszczalnik aceton; k = 17°

g. kwasu na 100 g. acetonu	△	m.
1.35	0.070°	328
3.10	0.162°	325
1.98	0.105°	321
4.58	0.229°	340

Na zasadzie powyższych rezultatów proponuję właśnie nazwę kw. dwuizatynowego, nie twierdząc jednak, iż budowa jego jest w jakim bezpośrednim związku z budową kwasu izatynowego, aczkolwiek zachowanie się jego względem pewnych odczynników zdaje się przemawiać za pewnego rodzaju przynależnością tych związków.

Kwas dwuizatynowy jest silnym kwasem, można go dokładnie miareczkować używając czerwieni metylowej jako indykatora. Wnosząc z wyników tego miareczkowania należałoby sądzić, że jest on kwasem jednozasadowym, tworzącym sole typu C₁₆ H₁₃ Me N₂ O₆.

Miareczkowanie kw. dwuizatynowego:

1 cm³. ługu sodowego = 0.003931 g. NaOH

10 cm³. = 8.2 cm³. kw. solnego.

1) 0.1252 g. kwasu dwuizatynowego rozpuszczono w 10 cm³. powyższego ługu; nadmiar ługu zobojętnił się 5.1 cm³. powyższego kwasu solnego. Kwas więc dwuizatynowy związał 0.0149 gr. NaOH, co odpowiada 6.84% Na

2) 0·1069 g. + 10 cm³. ługu + 5·7 cm³. HCl; kwas dwuizatynowy
związał 0·01194 g. NaOH,

co odpowiada 6·41% Na

dla wzoru C₁₆ H₁₃ Na N₂ O₆ oblicza się
6·54% Na

Pod wpływem wrzącego kwasu azotowego (ciężar właściwy 1·2) kwas dwuizatynowy rozkłada się tworząc kwasy nitrosalicylowe. Brom zaś działa, jak się zdaje, podstawiająco się; działając w roztworze octowym, otrzymałem ciało zupełnie bezbarwne, nierozpuszczalne, krystalizujące się z alkoholu pod postacią drobnych igiełek. Pomimo licznych prób nie otrzymałem go jednak w zupełnie czystym stanie, sądząc z nader zmiennego p. t., wskazywanego przez różne preparaty.

Dalsze badania nad kwasem dwuizatynowym są w toku, jak również nad produktami rozkładu dwuacetyl-dwuhydroksy-indygotyny pod wpływem wrzącego kwasu octowego. Rozkład ten odbywa się zupełnie odmiennie od opisanych poprzednich dwóch.

