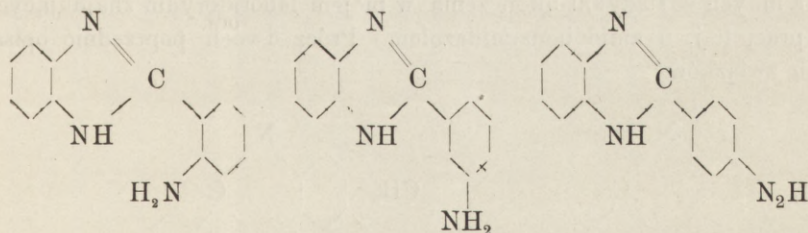


O azimidach benzimidazoli.

Napisał

Stefan Niementowski.

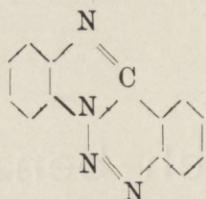
W grupie anhydrozwiązków zwanych imidazolami należą pochodne amidowe do ciał najbardziej interesujących ze względu na własności chemiczne. Dopraszały się one wyczerpującego zbadania, szczególnie ze względu na możliwość wytwarzania z nich barwików azowych. Do niedawna znano tylko szczupłą liczbę związków z pomiędzy setek teoretycznie możliwych amidoimidazoli. W ciągu prac moich spotykałem się z nimi kilkakrotnie, powstawały jednak w reakcyach wykluczających możliwość wytworzenia większych ich zapasów. Dopiero przed rokiem wykryłem ¹⁾ dość prostą i ogólną metodę otrzymywania amidoimidazoli z o-fenylendiaminu i homologów a amidów aromatycznych kwasów, zawierających grupy amidowe w rdzeniu benzolowym. Z pomiędzy trzech szeregów izomerych zasad



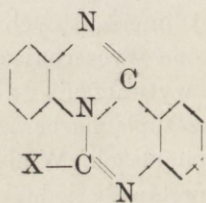
różniących się położeniem grupy amidowej względem (β) atomu węgla opiersienia imidazolowego zwróciły przedewszystkiem uwagę moją związki

¹⁾ Stefan Niementowski: Rozprawy Wydz. mat. przyr. XXXIII, 136.

szeregu orto. Już wstępne doświadczenia, o których krótką wzmiankę podałem w rozprawie „O nowych sposobach otrzymywania anhydrozasad“¹⁾ wskazały, że ciała te będą pod pewnymi względami zupełnymi analogami o-diaminów i oto rzeczywiście otrzymałem z nich azoimidy, struktury

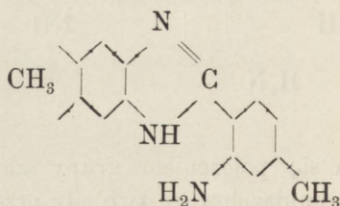
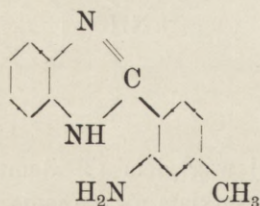


a w dalszym toku prac, o których zdam sprawę w najbliższym czasie na tem miejscu, działaniem kwasów organicznych lub ich bezwodników, mocznika i t. p. wytworzyłem w o-amidoimidazolach, nowy sześciocłonowy pierścień, podobny do pierwotnego pierścienia imidazolowego,



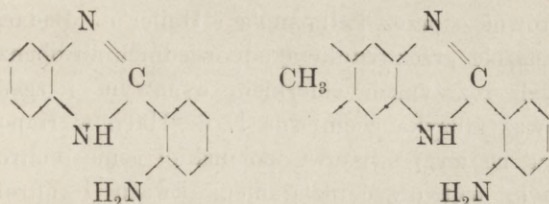
który całej drobinie nadaje charakter od dawna poszukiwanych dianhydrozasad.

Zanim przejdę do streszczenia moich spostrzeżeń nad azimidami poświęcę trochę miejsca tym materyom, które są punktem wyjścia tej i innych w stadium ukończenia w mojem laboratorium znajdujących się prac, t. j. o-amidobenzimidazolom. Prócz dwóch poprzednio opisanych związków



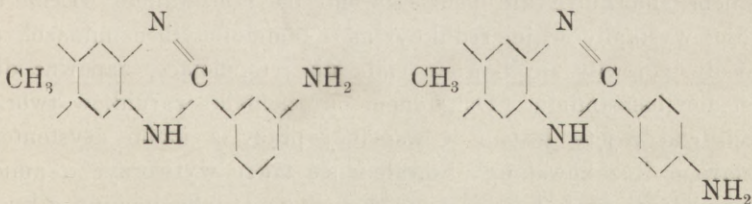
¹⁾ loc. cit. Str. 142—143.

(β)-o-amido-p-tolyl-benzimidazolu top. w 203° i (β)-o-amido-p-tolyl-p-
(względnie m-) tolimidazolu top. w 188° otrzymałem obecnie wychodząc
od o-amidobenzamidu przez kondensację z chlorowodanem o-fenylen-
diaminu lub mp-tolylendiaminu dwa inne ciała budowy



t. j. (β)-o-amidofenylbenzimidazol top. w 211° i (β)-o-amidofenyl-p-
(względnie m-) tolimidazol top. w 189°. Wszystkie te związki są bez-
barwne, krystaliczne, w organicznych rozczynnikach przeważnie łatwo
rozpuszczalne zasady. Podobnie jak w nowszym czasie przez Claus'a
i jego uczniów¹⁾ badane amidochinoliny są moje zasady w swoich
solach zwykle jednokwasowe, mało skłonne do wytwarzania soli po-
dwojnych z chlorkiem platynowym lub złotowym. Tylko z o-amidofe-
nylbenzimidazolu otrzymałem chlorowodan dwukwasowy i normalną sól
platynową.

Dwa przezemnie otrzymane amidoimidazole wzoru $C_{14}H_{13}N_3$ są
izomerami dawniej opisanych przez Schack'a²⁾ Lellmann'a i Hailer'a³⁾
amidobenzenyltoluylen-amidinów



topniejących w 238° (Lellm. & Hailer) a względnie 113—114° (Lell.
& Hail.); zaś (β)-o-amido-p-tolyltolimidazol top. w 188° jest izomerem
p-amidobenzenyl-m-xylylenamidinu top. w 183°

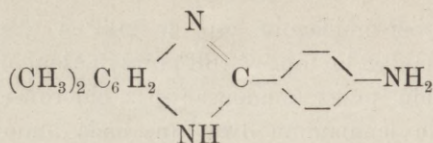
¹⁾ Ad. Claus und M. Schöller: Jour. pr. Ch. [2]. 48, 146.

Ad. Claus und K. Junghanns: Jour. pr. Ch. [2]. 48, 259.

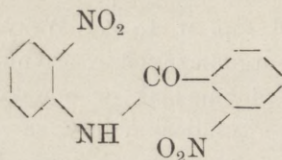
Ad. Claus und Rud. Kayser: tamże [2]. 48, 278.

²⁾ Hübner: Liebigs Annalen 210, 336.

³⁾ Eng. Lellman und Rich. Hailer: Ber. d. ch. Ges. 26, 2759

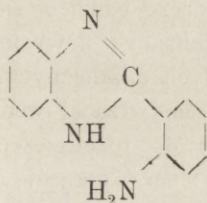


otrzymanego również przez Lellmann'a i Hailer'a. Badacze ci wytwarzali amidoimidazole przez redukcję odpowiednich nitrobenzotoluidów w alkoholowych roztworach chlorkiem cynowym i zgęszcz. kwasem solnym. Ponieważ fabryka chemiczna E. de Haën w Hanowerze, wprowadza od roku na targi światowe po niskiej cenie o-nitroanilinę, więc wskazanem było wytworzyć działaniem kwasu o-nitrobenzoesowego odpowiedni o-nitrobenzotoluid

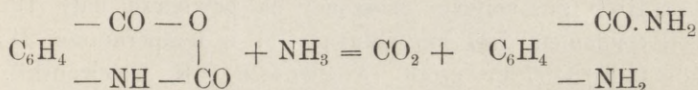


celem ułatwienia produkcji amidoimidazolu. Przez stapianie kwasu nitrobenzoesowego z o-nitraniliną powstają jednak tylko małe ilości szukanego związku obok silnie zwęglonych materyj lub niezmienionych pierwotnych składników, co zależy od granic temperatury kondensacji. Okazało się, że o wiele racjonalniej, bo od razu w stanie czystym i prawie w ilościowym wydatku otrzymuje się o-nitrobenz-o-nitranilid działaniem chlorku o-nitrobenzoesowego na o-nitranilinę. Lecz nowe trudności wystąpiły w jej redukcji na o-amidofenylbenzimidazol, obok tej zasady pojawiły się bowiem ciała niżej topniejące, zapewne diamidopochodne benzanilidu. Dokładnem określeniem warunków tworzenia się tych ciał zajęty jestem w wspólnej pracy z moim asystentem p. Stanisławem Kozakowskim. Staralem się także wytworzyć o-amidofenylbenzimidazol przez kondensację wolnego o-fenylendiaminu z kwasem antranilowym lub chlorowodanu diaminu z solą amonową kwasu antranilowego, w obydwu razach bez skutku. Głównymi wytworami są tutaj czerwono-fioletowe, dokładniej jeszcze nie zbadane, w skoncentrowanym kwasie siarkowym w indygowo-niebieskie roztwory rozpuszczalne barwki, które pojawiają się także jako wytwory uboczne w kondensacjach o-amidobenzamidu lub o-amido-p-toluylamidu z chlorowodanem o-fenylendiaminu.

Chlorowodan o-fenyldiaminu i o-amidobenzamid.
(β)-o-Amidofenylbenzimidazol.



Tylko jedna z materyj potrzebnych do kondensacyi, mianowicie chlorowodan diaminu, jest produktem handlowym, o-amido-benzamid musiałem w laboratoryum sam przygotować zapomocą dość żmudnych lub kosztownych reakcyi. Najracjonalniej wytwarza się tę materyę działaniem amoniaku na kwas izatowy



który otrzymywałem, albo sposobem syntetycznym z kwasu antranilowego i chloromrówkanu etylowego ¹⁾, albo przez utlenienie izatyny kwasem chromowym w roztworze lodowego octu ²⁾.

Kondensacya o-amidobenzamidu z chlorowodanem o-fenyldiaminu daje najlepszy wydatek o-amidofenylbenzimidazolu w następujących warunkach: Dobrze sproszkowaną mieszaninę równodrobinowych ilości obydwu składników, a więc n. p. 18.1 gr. soli diaminu z 12.4 gr. amidu, ogrzewa się trzy godziny w kolbce w kąpeli metalowej w temperaturze 190°. W ciągu ogrzewania treść kolbki stapia się, potem silnie pieni wskutek wytwarzania się dymów kwasu solnego i pary wodnej, wreszcie tężeje w masę zieloną, z wierzchu białą, dzięki wykwitom salmiaku. Po wydobyciu kolbki z kąpeli, zanim wytwór zastygnie, wygotowuje się go około 100 cm.³ wody, z której po zalkalizowaniu wydziela się osad zwykle silnie zanieczyszczony nieznaczną ilości amidoanhydrozasady. Główną masę chlorowodanu zasady rozciera się w moździerzu z ługiem sodowym i wyskokiem; przez to wywołuje

¹⁾ Stefan Niementowski i Bronisław Rożański: Kosmos z r. 1890. 146. Ber. d. chem. Ges. 22. 1672.

²⁾ H. Kolbe: Jour. pr. Ch. [2]. 30. 469.

Emil Knape: Tamże [2]. 43. 210.

się piękną zmianę barw: pierwotnej niebieskawej w intensywnie czerwona o wspaniałej takiej samej, tylko jaśniejszej fluorescencji. Przyczyną tego zjawiska jest wytworzenie się pewnego barwika, jako produktu ubocznego, od którego oddziela się bezbarwny amidoimidazol przez frakcyonowaną krystalizację z wysokoku, lub przez wytrącenie barwika z dość rozcieńczonych alkalicznych, wysokokowych rozczywnów surowego produktu nadmiarem wrzącej wody. Przy podanych stosunkach wagowych używa się do rozpuszczenia zasad około 300 cm.³ wysokoku, zadaje się je 500 cm.³ gorącej wody i natychmiast filtruje przez sączek fałdzisty. Na sączku pozostaje barwik z małymi ilościami zasady, które zabrać można wyskokiem lub rozcieńczonym kwasem siarkowym, a do przesączu przechodzi główna partya amidoimidazolu, krystalizującego się dopiero po zupełnem ostygnięciu cieczy. Kilkakrotnie przekrystalizowanie tej materji z wysokoku doprowadza do istoty zupełnie białej, stale topniejącej, której waga wynosi około 60% ilości teoretycznie obliczonej.

I). 0.1070 gr. materji osuszonej na powietrzu dały 19.4 cm.³ azotu pod ciśnieniem 737 mm. słupa rtęci w temperaturze 21.5°C, co odpowiada 0.0213497 gr. azotu. (Analizował p. K. Dziewoński).

	Oblicza się dla C ₁₃ H ₁₁ N ₃	Znaleziono
		I.
C ₁₃	. 156 — 74.64%	—
H ₁₁	. 11 — 5.27%	—
N ₃	. 42 — 20.09%	19.95%
	<hr/> 209 100.00	

Ażeby oddalić sole mineralne towarzyszące pierwszej krystalizacji zasady, należy ją przemyć gorącą wodą. W ostatnich wysokokowych ługach poksztalnych pojawiają się czasem produkty uboczne, lecz w tak małej ilości, że ich dotąd opisać nie mogę. Raz zauważałem tam materję żółtą top. około 250—260°, rozpuszczalną w kwasie siarkowym w jasno żółte ciecze, innym razem ostatnie krystalizacje zasady były łuskowate, połysku perłowej macicy, zanieczyszczone ciałem smolistem ciemniejącem w rozczywnach wysokokowych w cieczy ciemno brunatne.

Czysty (β)-o-amidofenylbenzimidazol krystalizuje się w przejrzystych jednoskośnych płaskich słupkach widocznych pod mikroskopem, wyglądających na oko jako sześcioboczne kostki, w grubszych warstwach białe, o temperaturze topienia się 211°. Zasada łatwo się rozpuszcza w gorącym wyskoku i chloroformie, znacznie trudniej w benzolu i eterze, bardzo trudno rozpuszcza się w wrzącej, nierozpuszcza się

w zimnej wodzie; rozpuszcza się bardzo łatwo w zimnym acetonie tak samo w kwasach mineralnych, w kwasie octowym i t. p. nie rozpuszcza się w alkaliach.

Chlorowodan $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Sól tę zawierającą w przeciwieństwie do dwu innych dawniej analizowanych dwie drobinę kwasu solnego otrzymałem przy następującem nieudalęm doświadczeniu wytworzenia soli złotowej. Gorący wyskokowy, dość silnie kwasem solnym ukwaszony rozczyzn chlorowodanu imidazolu zadałem wodnym rozczyznem chlorku złotowego; w pierwszej chwili powstały osad przez zagotowanie cieczy rozpuściłem i pozostawiłem powolnej krystalizacji. Otrzymałem piękne, twarde pryzmy, topniejące z wyszumieniem w ciecz żółtą w 275° , które jednak wbrew oczekiwaniu złota nie zawierały, lecz były czystym chlorowodanem.

0.2189 gr. istoty dały 0.2198 gr. chlorku srebra, co odpowiada 0.054348 gr. chloru.

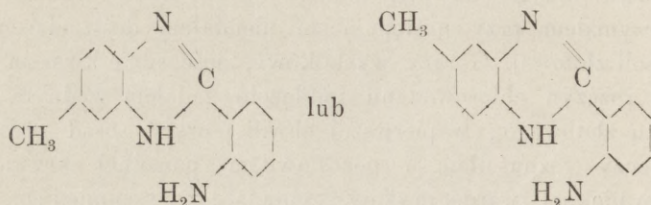
Oblicza się		Znaleziono
dla $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$		
Chloru	25.12%	24.83%

Sól platynowa $C_{13}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6$ nietworzy się, tak samo jak złotowa, gdy operujemy w cieczy wyskokowej; powstała jednak przez zadanie gorącego wodnego, silnie kwasem solnym ukwaszonego rozczyynu chlorowodanu wodnym rozczyznem chlorku platynowego. Ciecz zrazu zmętniała, potem dała osad gwiazdkowaty z igiełek złożony barwy brunatnej, który, jak rozbiory I i II okazały, zawierał wolną platynę. Gorące przesącze tej pierwszej krystalizacji dały sól żółtą, złożoną z kuleczek w nerki pozrastałych, która miała skład odpowiadający teorii (rozbiór III). Sól ta nie topnieje, tylko czernieje w granicach od $250-280^\circ$. Z wody nie można jej przekrystalizować, rozkłada się wydzielając platynę.

- I. 0.112 gr. soli osuszonej w ekcykatorze dały 0.038 gr. platyny.
 II. 0.2274 gr. soli osuszonej w ekcykatorze dały 0.0768 gr. platyny.
 III. 0.3394 gr. soli osuszonej w ekcykatorze dały 0.1064 gr. platyny.

Oblicza się		Znaleziono		
dla $C_{13}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6$		I	II	III
Platyny	31.45%	33.93%	33.77%	31.35%

**Chlorowodan m-p-toluylendiaminu i o-amidobenzamid.
(β)-o-Amidofenyl-(p- lub m-)tolimidazol.**



Równodrobinowe ilości składników n. p. 19.5 gr. chlorowodanu toluylendiaminu i 12.4 gr. o-amidobenzamidu stapia się dwie godziny w 180° w kąpeli metalowej. Wytworzony zielonawy stop wyciąga się zaraz gorącym wyskokiem z dodatkiem takiej ilości ługu, jaka jest potrzebną do silnego zakalizowania cieczy, otrzymuje się już pierwszą krystalizację w stanie bardzo czystym, bo jasno słomkowej barwy, gdyż w tej kondensacyi nie tworzą się ciała barwikowe. Istotę oddzieloną od wyskokowo-alkalicznego ługu przemywa się wodą i raz jeszcze z wyskoku krystalizuje, przez co otrzymuje się ją w sześciobocznych listkach, połysku perłowej macy, o stałej temperaturze topienia się w 189° C. Wydatek wynosi 55% ilości teoretycznie obliczonej.

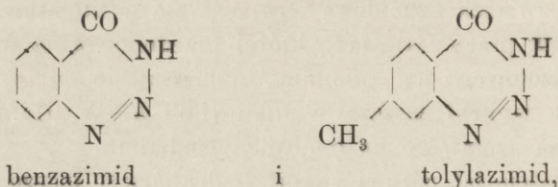
0,1468 gr. tej istoty, dały 24 cm.³ azotu pod ciśnieniem 742.5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 15.3° C, co odpowiada 0.027408 gr. azotu.

Oblicza się	Znaleziono
dla C ₁₄ H ₁₃ N ₃	
C ₁₄ — 168 — 75.34%	—
H ₁₃ — 13 — 5.83 „	—
N ₃ — 42 — 18.83 „	18.67%
223 100.00	

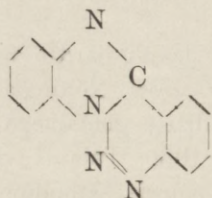
Alkaliczne ługi amidofenyltolimidazolu zawierają dokładniej jeszcze nie zbadane ciała brunatne.

Stosunki rozpuszczalności nowej zasady są zupełnie podobne do tych, które podałem dla o-amidofenylbenzimidazolu. Struktura materji musi odpowiadać jednemu z wzorów w nadpisie podanych, brak jednak wskazówek, któreby pozwalały na dokładniejsze w tej mierze orzeczenie.

prawki ¹⁾ egzystencję takiego samego ugrupowania atomów azotu w związkach nazwanych



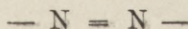
otrzymanych działaniem azotynów na kwaśne rozczyiny o-amidobenzamidu i o-amido-p-toluylamidu. Wobec tego jest do pewnego stopnia usprawiedliwione użycie nazwy azimidów dla ciał w dalszym ciągu opisanych, pochodnych typowej materyi, budowy:



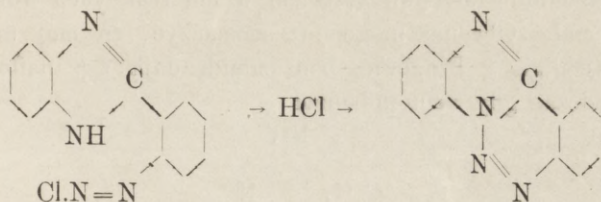
nazwy o wiele krótszej, dosadniej malującej istotę tych związków, od wszelkich terminów, które możnaby ukuć na zasadach słownictwa racjonalnego.

Azimidy benzimidazoli powstają podobnie jak azimidy właściwe, w reakcyach o ilościowym przebiegu z opisanych przezemnie o-amidobenzimidazoli w silnie ukwaszonych wysokowych rozczyinach pod wpływem azotynów alkalicznych lub w obojętnych rozczyinach wysokowych działaniem azotynu amyłowego. Wszystkie dotąd otrzymane związki azimidowe są to materye stałe krystaliczne, barwy żółtej; rozpuszczają się w rozczyinnikach organicznych i w silnych kwasach, mają więc charakter słabych zasad. Są trwałe i nie ulegają żadnym zmianom wobec alkaliów, tak samo zachowują się wobec najdłuższego gotowania w obojętnych rozczyinnikach organicznych, a nawet nie rozkładają się w temperaturze stapiania się, a więc około 200°. Natomiast gotowane z kwasami mineralnymi, a szczególnie z rozcieńczonym kwasem siarkowym, utracają azot, jak właściwe związki diazowe, w ilości odpowiadającej zawartej w tych istotach grupie

¹⁾ Ber. chem. Ges. 21, 1538.

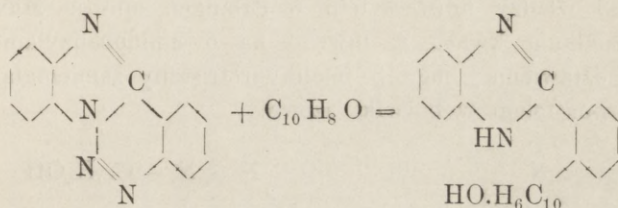


Pod tym względem przedstawiają się moje azimidy jako produkty zagęszczenia ciał diazowych o-amido-imidazoli:



schemat, który zapewne jest obrazem ich genezy.

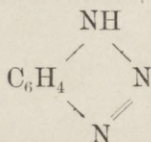
Diazowa natura tych istot przejawia się także w wielce charakterystycznych reakcyach z fenolami. Tak samo jak diazoamidobenzol przechodzą one przez stopienie n. p. z β -naftolem w odpowiednie barwiki azowe:



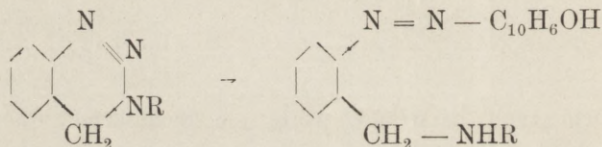
Z otrzymaniem tych barwików wiąże się technicznie ważna a pod względem teoretycznym także niepozbowiona interesu kwestya ich powinowactwa do bawełny wolnej od trwałnika.

Łatwość przetwarzania się moich azimidów w azobarwiki i ich przemiana pod wpływem gotowania z rozcieńczonymi kwasami jest czemś wręcz różnem od wszystkich podań literatury chemicznej o właściwych azimidach. Te ostatnie mają być ciałami bardzo trwałemi, niezmiennającemi się przez ogrzewanie w rurach ze zgęszczonym kwasem solnym lub przez gotowanie z alkoholowym wodnikiem potasowym; Dopiero stąpienie z wodnikiem potasowym otwiera w azimidotoluolu pierścień azimidowy, w procesie produkującym amoniak i amidokresol. Wprawdzie większa trwałość tych pierścieni jest teoretycznie do pewnego stopnia uzasadnioną tą okolicznością, iż składają się one z pięciu członów. Jak wiadomo z teoryi napięć wartości chemicznych atomów węgla Ad. Bayera, przedstawiają pięcioczłonowe pierścienie najtrwalsze utwory izocyklowe; prawdopodobnie to samo odnosi się do pierścieni heterocy-

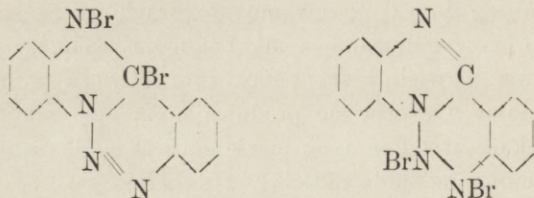
klowych, zawierających obok węgla atomy azotu, a więc sześcioczłonne pierścienie azimidowe będą wobec większych napięć w nich panujących mniej trwałe, jednakże skok w trwałości obydwóch rodzaj pierścieni wydaje mi się zbyt wielki, zachęca do ponownego zbadania właściwych azimidów przedewszystkiem w ich reakcyach wobec β -naftolu i. t. p. ciał. Obecnie mogę już zaznaczyć, że mój toluylazimid i związek Weddige i Finger'a, benzazimid, dają z β -naftolem stopy czerwone, podczas gdy azimidobenzol



w tych samych warunkach nie ulega zmianie. W literaturze lat ostatnich spotykamy się z grupą ciał podobnej budowy, jak opisane tu azimidy, zachowujących się wobec β -naftolu i innych tak samo jak materye powyż przytoczone. W piśmie habilitacyjnem przedłożonem w roku 1893 władzy uniwersytetu w Erlangen opisuje Max Busch ¹⁾ wytwory działania kwasu azotawego na o-amidobenzylamin i jego produkty podstawienia; jego β -fendihydrotriaziny zamieniają się przez stapianie z β -naftolem w barwiki azowe:



Działaniem bromu na lodowo-octowe rozczyzny azimidów powstają pamaranczowo zabarwione produkty przyłączenia dwu atomów bromu, już z wejrzenia podobne do ciał otrzymywanych przezemnie dawniej w tych samych warunkach z anhydrozasad. W myśl wzorów



¹⁾ Synthetische Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe aus o-Amidobenzylamin und seinen Derivaten. Erlangen 1893 bei Junge Sohn.

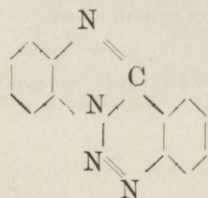
mogło się odbyć przyłączenie bromu w dwu różnych miejscach w drobinie azimidów. Sądząc z zachowania się wytworów adycyj wobec amoniaku, z którym dibromazimid, odtwarza pierwotny azimid, mniemam, że wzór pierwszy odpowiada prawdzie: gdyby bowiem bromy znajdowały się przy diazowych atomach azotu reagowałyby prawdopodobnie produkt adycyi z amoniakiem tak samo jak perbromek diazobenzolu, t. j. grupa imidowa zajęłaby w drobinie organicznej miejsce dwu atomów bromu.

Ponieważ drobinę azimidów zawierają trzy trzeciorzędnie związane atomy azotu



a wiadomem jest od dawna, że atomy takie przynajmniej wtedy, gdy się łączą z atomami węgla, są szczególnie skłonne do zamiany swych funkcji na atomy pięciowartościowe, więc zbadanie zachowania się azimidów wobec jodków rodników alkylowych, ich ewentualnej zamiany na czwartorzędne zasady amonowe, ma doniosłe znaczenie teoretyczne. Wstępne doświadczenia kwestyi dotąd nie wyjaśniły, zachodzi obawa, że przez ogrzanie azimidów z jodkiem metylu w zatopionej rurze eliminuje się diazowe azoty.

Azimid (β)-o-amidofenylbenzimidazolu.



Po kilku próbach okazało się następujące postępowanie jako najodpowiedniejsze do wytwarzania tego pierwszego najprostszego azimidu benzimidazoli, tworzącego człon początkowy w homologicznym szeregu ogólnego wzoru $C_n H_{2n-18} N_4$. Dziesięć gr. czystego (β)-o-amidofenylbenzimidazolu rozpuszcza się w 500 cm.³ gorącego 96° wyskoku i zadaje 100 cm.³ zgęszczonego kwasu solnego (c. g. 1.2); w chwili gdy spostrzemy, że w cieczy wskutek obniżania się ciepłoty ma się zacząć wykryszalizowanie soli benzimidazolu, wlewamy szybko w kilku partyach rozczyń 4 gr. azotynu sodowego w 25 cm.³ wody, przyczem

ciecz energicznie kłócimy. W ciągu tych operacji spostrzegamy: w chwili zadania wysokowego roztworu amidoimidazolu zgęszczonym kwasem solnym pojawienie się bardzo silnej, na powierzchni cieczy lśniącej ciemno zielonej fluorescencji, która prawdopodobnie jest cechą minimalnych ilości zanieczyszczeń zawartych w zasadzie, gdyż brunatnawo zabarwione partje amidoimidazolu zdają się silniej fluoreszować. Fluorescencja bardzo słabnie, prawie znika, po wprowadzeniu do cieczy pierwszych kropeł roztworu azotynu sodowego. Zanim jeszcze zużyjemy wszystek azotyn, rozpoczyna się już w całej masie roztworu bardzo szybka a piękna krystalizacja, cieniutkich, żółtawo-szarawych, połyskujących igiełek, których masa tak wzrasta po wlewniu całej ilości azotynu, że zawartość kolby jest bliską stężenia. Korzystając z zupełnej nierozpuszczalności tej materji w wysokoku zawierającym zgęszczony kwas solny, filtrujemy ją natychmiast nie wyczekując bynajmniej oziębienia się cieczy. Po odśsaniu wysokoku na pompce wodnej, nalewamy na popielaty osad zimną wodę w celu wymycia kwasu solnego i soli kuchennej. W tej chwili spostrzegamy, jak na powierzchniach zetknięcia się osad, pod wpływem wody, zmienia barwę przyjmując odcień zielonawo-żółty. Zmiana barwy posuwa się do coraz to głębszych warstw osadu w miarę, jak nowemi ilościami wody wypłókuje kwas w nim zawarty. Widocznie odbywa się tu dysocjacja bardzo nietrwałego, w pierwotnej reakcji powstałego chlorowodoru azimidu, na wolną zasadę i kwas solny. Gdy wody myjące reagują już obojętnie, krystalizujemy nowy związek z wrzącego wysokoku.

Wydatek czystej materji azimidu jest prawie teoretyczny, równa się zwykle na wagę masie użytego do reakcji o-amidofenylbenzimidazolu.

0.1142 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 25.8 cm.³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 745 mm. w temperaturze 19° C., co odpowiada 0.0290637 gr. azotu ¹⁾.

	Oblicza się	Znaleziono
dla C ₁₃ H ₈ N ₄		—
C ₁₃	— 156 — 70.91 %	—
H ₈	— 8 3.64 "	—
N ₄	— 56 25.45 "	25.45 %
	<hr/> 220 100.00	

Przez gotowanie związku z rozcieńczonym kwasem siarkowym w atmosferze bezwodnika węglowego ująłem azot diazowy w eudiometrze z następującym wynikiem:

¹⁾ Analizował p. Karol Dziewoński.

0.2130 gr. istoty dały 23.2 cm.³ azotu pod osnieniem słupa rtęci 745 mm. w temperaturze 16°C., co odpowiada 0.026506 gr. azotu.

Oblicza się	Znaleziono
Azot — N = N — : 12.73 %	12.44 %

Azimid (β)-o-amidofenyl-benzimidazolu krystalizuje się w długich, jasno-żółtych, lśniących igłach, topniejących w 207—208° w ciecz żółtą, zrazu klarowną, z której w nieco wyższej temperaturze zaczyna powoli uchodzić azot w drobnych bańkach. Azimid rozpuszcza się łatwo w chloroformie, benzolu i acetonie, nieco trudniej w alkoholu i eterze; rozpuszcza się w skoncentrowanych kwasach mineralnych i lodowym occie, a z rozczyńców tych strąca go woda w postaci pierwotnej, mleczno-żółtych kłaczkach; nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, w wodzie, w alkaliach i amoniaku. Azimid jest więc wyłącznie słabą zasadą, wolną zupełnie od cech słabego kwasu, pojawiających się u właściwych azimidów, zawierających grupę — N = N — NH —; jest to naturalnem następstwem braku grupy słabo kwaśnej, imidowej.

Z jego soli otrzymałem chlorowodan i sól złotową.

Chlorowodan C₁₃H₈N₄.HCl krystalizuje się z wysokowego rozczynu azimidu po dodaniu zgęszczonego kwasu solnego w postaci cieniutkich sztabek, topniejących z równoczesnem wyszumieniem i zbrunatnieniem w 200°.

0.2023 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.1149 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.028413 gr. chloru.

Oblicza się	Znaleziono
dla C ₁₃ H ₈ N ₄ .HCl	
Chloru 13.80 %	14.04 %

Sól złotowa C₁₃H₈N₄.HAuCl₄ + 2aq. Jeżeli wysokowy rozczynek chlorowodanu azimidu zadamy wodnym rozczynek chlorku złotowego, to otrzymamy krystalizację pierwotnego chlorowodanu; sól złotową wytworzymy przez zadanie gorącego rozczynek azimidu w zgęszczonym kwasie solnym takim samym rozczynek chlorku złotowego. W tych warunkach powstaje osad żółty drzewiastych agregatów, które po zebraniu w stożku platynowym, przemyciu zgęszczonym kwasem solnym i osuszeniu na bibule lub porcelanie na powietrzu do stałej wagi zawierały dwie drobiny wody krystalizacyjnej. Preparat taki ogrzewany w rurce włoskowatej przyjmuje intensywniej żółtą barwę w granicy od 100 do 150°; w 150° staje się raptownie jasno, cytrynowo-żółtym, w 170° ciemno-brunatnym a około 220° mięknie i wyszumowuje.

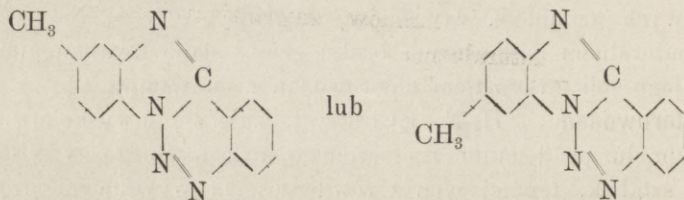
I) 0.2495 gr. soli osuszonej na powietrzu pozostawiły po wyżarzeniu w tyglu porcelanowym 0.0825 gr. złota.

II) 0.0768 gr. tej soli utraciły w 105° C. 0.0046 gr. wody.

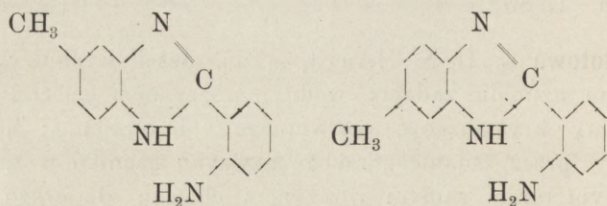
III) 0.0722 gr. soli osuszonej w 105° C. pozostawiły po wyżarzeniu w tyglu 0.0252 gr. złota.

Oblicza się	Znaleziono		
dla $C_{13}H_8N_4.HAuCl_4 + 2aq$	I	II	III
Złota 196.7 . 33.04%	33.06	—	—
Wody 36 . 6.05 „	—	5.98	—
dla $C_{13}H_7N_8.HAuCl_4$			
Złota 196.7 . 35.18%			34.90

Azimid (β) - o - amidofenyl - m - (lub p) - tolimidazolu.



Obydwa powyższe wzory mogą wyrażać strukturę azimidu otrzymanego z (β)-o-amidofenyltolimidazolu topniejącego w 189° działaniem kwasu azotawego w warunkach takich samych jak w przypadku poprzednim, a zależec będą od tego, który z dwu teoretycznie możliwych wzorów



przyjmiemy dla pierwotnego imidazolu.

Nowy związek krystalizuje się w żółtych igiełkach, topniejących prawie w tej samej temperaturze, jak materiał, z którego był wytworzony, mianowicie w 187—188°. Warunki rozpuszczalności jak i inne zauważone własności tej materji przypominają zupełnie najprostszy azimid o-amidofenylbenzimidazolu.

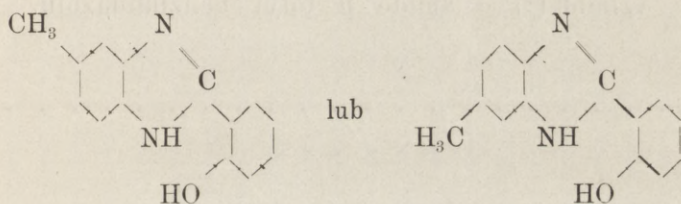
Rozbiory istoty osuszonej na powietrzu dały następujące wyniki:

I) 0.1407 gr. materji dały 29 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym słupa rtęci 732 mm. w temperaturze 13°, co odpowiada 0.0329933 gr. azotu.

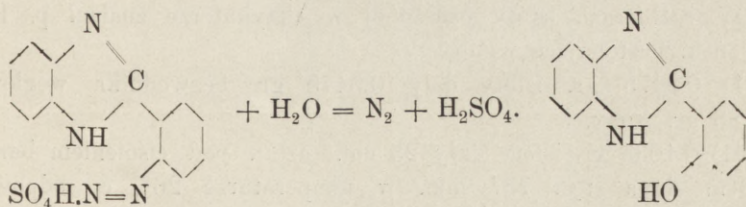
II) 0.2308 gr. istoty oddały przez gotowanie z rozwodnionym kwasem siarkowym 22.2 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 741 mm. słupa rtęci w temperaturze 16° C., co odpowiada 0.02522586 gr. azotu.

Oblicza się		Znaleziono	
dla C ₁₄ H ₁₀ N ₄		I	II
C ₁₄ — 168	71.80%	—	—
H ₁₀ — 10	4.27 „	—	—
N ₄ — 56	23.93 „	23.45%	—
<hr/>			
	234 100.00		
— N = N — 28 — 11.96%		—	10.93%

(β) - o - Oxyfenyl-m (lub p) - tolimidazol.



Z kwaśnej cieczy pozostającej w kolbie po oznaczeniach azotu grupy diazowej wydzieliłem tak przy pochodnym (β)-o-amidofenyltolimidazolu, jak i przy najprostszym azimidzie przez zalkalizowanie cielistą kłaczkowatą materję, którą zrazu uważałem za czysty, normalnie wytworzony oksypochodny:



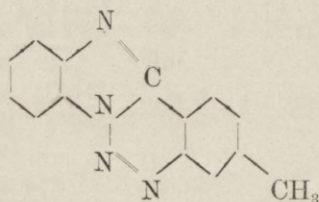
Doświadczenie powtórzone z dwoma gramami azimidu topniejącego w 187—188° przekonało mię, że wytwór działania nie jest jednolity. Wspomniana kłaczkowata istota topniejąca w stanie surowym niewyraźnie od 160—200° po wygotowaniu benzolem i wyskokiem nie topniała nawet w 285; dokładniej jej nie badałem. Z alkalicznych przesączy od materji kłaczkowatej wyciąga eter istotę nową (zawartą także w ekstrakcie benzolowym i wyskokowym ciała nietopniejącego w 285°), która po przekrystalizowaniu z wyskoku miękła w 225° a topniała w 241°. Był to szukany oksyzwiązek.

0.1428 gr. materji osuszonej w ekcykatorze dały 15.4 c.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym słupa rtęci 750 mm. w temperaturze 16.4°, co odpowiada 0.0176792 gr. azotu.

Oblicza się	Znaleziono
dla C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O	
Azotu . 12.50%	12.67%

Oxyfenyltolimidazol krystalizuje się w igłach w wyskoku łatwo, w eterze trudno rozpuszczalnych.

Azimid (β) - o - amido - p - tolyl - benzimidazolu.



Związek ten otrzymałem w sposób jak opisany najprostszy azimid, z tą jedynie zmianą, że do rozpuszczenia (β)-o-amido-p-tolyl-benzimidazolu użyłem nieco mniej wyskoku, mianowicie na 8 gr. zasady 320 cm.³ wyskoku. Jest on izomerem powyżej opisanego azimidu (β)-o-amido-fenyl-m- (resp. p)-tolimidazolu.

W rozbiórach istoty osuszonej w ekcykatorze znalazł p. Karol Dziewoński następujące wyniki:

I) 0.2075 gr. istoty dały 0.5475 gr. bezwodnika węglowego i 0.0783 gr. wody.

II) 0.1033 gr. istoty dały 23 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym słupa rtęci 737 mm. w temperaturze 26°, co odpowiada 0.0247227 gr. azotu.

Oblicza się			Znaleziono		
dla	C_{14}	H_{10}	N_4	I	II
C_{14}	168	71.80		71.95	—
H_{10}	10	4.27		4.19	—
N_4	56	23.93		—	23.93
	234	100.00			

Azimid (β)-o-amido-p-tolyl-benzimidazolu krystalizuje się w wyskoku w żółtych igłach topniejących w 185° , które po pewnym czasie na słońcu trochę ciemnieją. W organicznych rozczynnikach, jak w benzolu, acetonie, w wyskoku itp. w temperaturze wrzenia cieczy rozpuszcza się dość łatwo, prawie nie rozpuszcza się w eterze; jest nierozpuszczalny w wodzie i w ługach alkalicznych (nawet gorących), rozpuszczalny w zgęszczonych kwasach mineralnych i w kwasie octowym. Pomimo że zawiera w jednym pierścieniu benzolowym grupę metylową, nie zmienia się nawet po kilkodziowym gotowaniu z nadmanganianem potasowym w zawieszynie alkalicznej.

Sól platynowa. $(C_{14} H_{10} N_4)_2 \cdot H_2 Pt Cl_6$. Otrzymałem ją zadając rozczyń azimidu w zgęszczonym kwasie solnym takim samym rozczy-nem chlorku platynowego. Do 24 godzin wytworzyły się w cieczy wielkie i dość grube blaszki i płytki ząbkowane, brunatne, które mięknią i wydymają się w 275° lecz i w 290° nie topnieją w ciecz klarowną. Wody krystalizacyjnej sól ta nie zawiera.

0.2122 gr. istoty osuszonej w 103° dały 0.0466 gr. platyny.

Oblicza się		Znaleziono
dla	$(C_{14} H_{10} N_4)_2 \cdot H_2 Pt Cl_6$	
Platyny	194.3 — 22.16%	21.96%

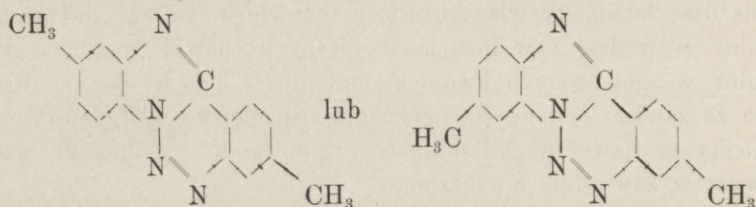
Rezultat rozbioru porównany z poprzednio opisanymi solami azimidu (β)-o-amidofenylbenzimidazolu, złotową $C_{13} H_8 N_4 \cdot HAuCl_4 + 2aq$ i chlorowodanu $C_{13} H_8 N_4 \cdot HCl$ wskazuje, że azimidy są zasadami jednokwasowemi.

Ze względu na strukturę soli związków azimidowych nasuwa się pytanie, czy zawierają one niezmienny sześcioczłonowy pierścień azimidowy, czy też może są właściwymi solami diazowemi?

Mniemam, że analizowane przeze mnie krystaliczne sole, trwałe i niezmiennie nawet w wyższych temperaturach, są pochodnymi azimidów; w ich kwaśnych rozczy-nach, szczególnie chlorowodowych istnieją jednak niewątpliwie obok drobin pierwotnych soli, także drobin soli

diazowych. Ilość tych ostatnich wzrasta ze wzrostem temperatury; tem tómaczą sobie względną trwałość owych rozczywnów w zwykłej temperaturze, w razie miernego podniesienia ciepłoty powoli rozpoczynający się rozkład, połączony z wydzielaniem się banieczek diazowego azotu, który w wyższych temperaturach szybko się wzmaga. Zapatrywania moje potwierdza także niżej opisane zachowanie się soli azimidowych wobec β -naftolu.

Azimid (β)-o-amido-p-tolyl-m (lub p-) tolimidazolu.



Zależnie od wzoru struktury, który przyjmujemy na produkt kondensacji chlorowodoranu m-p-toluyldiaminu z o-amido-p-toluylamidem, wyrazimy budowę otrzymanego zeń azimidu jednym z powyższych schematów.

W zwykły sposób otrzymany i oczyszczony nowy związek dał w rozbiarach następujące wyniki:

I) 0.1125 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.298 gr. bezwodnika węglowego i 0.05075 gr. wody.

II) 0.10075 gr. dały 20.5 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 737.5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 12°, co odpowiada 0.0236057 gr. azotu.

III) 0.10325 gr. dały 19.9 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 729 mm. słupa rtęci, w temperaturze 15°, co odpowiada 0.0223417 gr. azotu¹⁾.

IV) 0.1045 gr. istoty z innego otrzymania dały 21.4 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 736 mm. słupa rtęci, w temperaturze 17.5°, co odpowiada 0.0239808 gr. azotu.

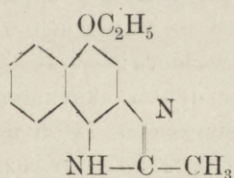
¹⁾ Rozbiory I, II i III wykonał p. Stanisław Kozakowski.

Oblicza się		Znaleziono			
dla	C ₁₅ H ₁₂ N ₄	I	II	III	IV
C ₁₅	— 180 —	72.58%	72.24		
H ₁₂	— 12 —	4.83 „	4.85		
N ₄	— 56 —	22.58 „		23.43	21.64
	<u>248</u>	<u>99.99</u>		22.94	

Związek ten krystalizuje się w jasno-żółtych igłach topniejących w 197°; jest nierozpuszczalny w wrzącej wodzie, amoniaku i ługach alkalicznych, rozpuszczalny w cieczy żółte w zgęszczonych kwasach siarkowym lub solnym i lodowym octowym, woda wytrąca go z tych rozeznów w stanie niezmienionym w postaci prawie bezbarwnych kłaczków. Rozpuszcza się bardzo łatwo w gorącym bezwodniku octowym i krystalizuje się zeń o tej samej temperaturze topliwości. Rozpuszcza się w wysoku, eterze, łatwo w zimnym benzolu i gorącym acetonie.

Bromowanie azimidów benzimidazoli.

W XXII tomie Rozpraw Wydz. matem.-przyr. Akademii Umiej. opisałem na str. 11 i następnych bromowanie etenyldiamidotoluolu. Wypadki tam podane świadczą o nienasyconym charakterze anhydrozwiązków wobec bromu, rzecz którą później inni badacze stwierdzili, jak np. P. Heermann¹⁾ na eterze $\alpha_2\beta_2$ - α_1 -etenyldiamidonafolu



Przekonałem się, że nowy, tu opisany typ anhydrozasad ma pod tym względem niezmienione cechy połączeń pierwotnych. Pod działaniem bromu powstają z nich w pierwszej linii zwykle pomarańczowo czerwono zabarwione produkty przyłączenia; przy najprostszym azimidzie odbywa się obok tego w podrzędnym stopniu reakcja podstawiania wodu pierścieni benzolowych. Podstawiające działanie wzmagają się nieco u homologicznych azimidów, gdzie prawdopodobnie grupy metylowe

¹⁾ Jour. prakt. Chem. [2]. 45, 552—553.

w pierwszym rzędzie podlegają bromowaniu. Dokładne określenie struktury niżej opisanych produktów podstawienia azimidów, wyznaczenie miejsc zajmowanych w pierścieniach przez brom, było na podstawie dotąd znanych faktów niemożliwe.

Bromowanie azimidu (β)-o-amidofenylbenzimidazolu.

Rozeznym 6 gr. chem. czystego azimidu w 100 gr. lodowego kwasu octowego zadawałem w temperaturze około 20° w świetle dziennym rozproszonem partjami 8.8 gr. bromu rozpuszczonego w 30 gr. lodowego octu. W miarę wprowadzania bromu powstaje w kolbie bardzo obfity pomarańczowo-żółty osad, który wreszcie doprowadza treść kolby prawie do zupełnego stężenia. Spostrzegłem jednak, że pod koniec działania absorbey bromu przez związek azimidowy jest mniej energiczna, a nawet brom pozostaje widocznie niezmienny, co poznać można po czerwonej barwie cieczy, w przeciwieństwie do pierwotnej pozbawionej odcienia czerwonego, jakoteż po intensywnym smrodzie niepochlönietego bromu. Tu zauważyć muszę, że w reakcy użyte stosunki wag składników odpowiadały 4 atomom bromu na drobinę azimidu. Po trzechgodzinnem staniu wytwór odssałem na pompce od ługu poksztalnego, spłókałem małą ilością lodowego kwasu octowego i część tej materyi zaraz rozłożyłem zgęszczonym amoniakiem, część zaś do analizy przeznaczoną wstawiłem w ekcykator zawierający kwas siarkowy i stały wodnik sodowy.

Działaniem amoniaku odtwarza się z powyższego produktu bromowania pierwotny azimid, co wynika z jego formy krystalicznej, temperatury topienia się 206° i rozbioru:

0.1155 gr. istoty osuszonej w ekcykatorze dały 25 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 745.5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 8.6° , co odpowiada 0.0295375 gr. azotu.

Oblicza się	Znaleziono
dla $C_{13}H_8N_4$	
Azotu 25.45%	25.57%

Wytwór bromowania po całotygodniowem przechowywaniu w ekcykatorze poddałem rozbiorowi pod I. Posiadał on ciągle jeszcze silny zapach bromu; nie jest to jednak brom pierwotny, w nadmiarze użyty i istotę zanieczyszczający, lecz brom wydzielany ciągle z produktu adycyji. Analiza pod II w parę dni później wykonana, wskazuje mia-

nowicie, że pierwotny produkt przyłączenia dwu atomów bromu utracą nawet w eksykatorze i w zwykłej temperaturze powoli brom. Tem tłumaczy się w pierwszej analizie za niski procent bromu.

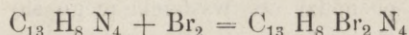
I) 0.3497 gr. istoty dały po wyżarzeniu z tlenkiem wapniowym 0.3161 gr. bromku srebra, co odpowiada 0.134513 gr. bromu.

II) 0.3067 gr. istoty dały po wyżarzeniu z tlenkiem wapniowym 0.2700 gr. bromku srebra, co odpowiada 0.1149 gr. bromu.

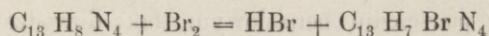
Oblicza się	Znaleziono	
	I	II
dla $C_{13} H_8 Br_2 N_4$		
Bromu 42.03%	38.46	37.50

Wobec wielkiej zmienności analizowanego ciała trudno podać ściśle jego własności; jest ono związkami krystalicznym barwy pomarańczowej; w 112° sżywa w ciecz czerwona, z której uchodzą gazy.

Mniemam, że działanie bromu na azimid jest przyłączeniem drobiny bromu w myśl równania



Obok tej głównej reakcyi odbywa się równocześnie działanie drugorzędne, obejmujące jednak nieznaczną tylko część azimidu; podstawienie jednego atomu wodu pierścienia benzolowego atomem bromu:



Taki produkt podstawienia pierwotnego azimidu zanieczyszczony śladem dibromproduktu adycyji wydzieliłem z ługów octowych głównej partyi dibromazimidu nadmiarem wody. W ten sposób otrzymany osad żółty topniał po osuszeniu na porcelanie w ciecz mętną, wyszumowującą w ciepłocie około 126—130°. Do tej istoty odnosi się niżej podane pod I oznaczenie bromu. W przeciwieństwie do pomarańczowego produktu adycyji materya niniejsza nie zmienia się pod wpływem amoniaku. Produkt, który traktowałem amoniakiem a potem z wysokoku przekryształizowałem, topniał nieco wyżej około 140°, w ciecz żółtą, trochę mętną. Rozbiór II.

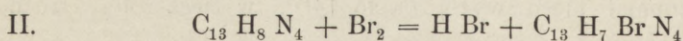
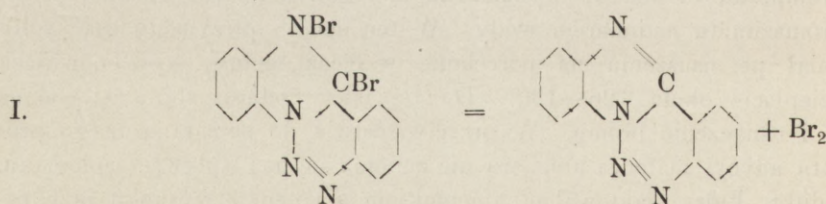
I) 0.191 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały po wyżarzeniu z tlenkiem wapniowym 0.113 gr. bromku srebra, co odpowiada 0.04809 gr. bromu.

II) 0.1305 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 20.5 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 743 mm. słupa rtęci, w temperaturze 20°C, co odpowiada 0.022919 gr. azotu.

Oblicza się			Znaleziono	
dla $C_{13}H_7BrN_4$			I	II
C_{13}	— 156	— 52.18%	—	—
H_7	— 7	— 2.34%	—	—
Br	— 80	— 26.75%	25.17%	—
N_4	— 56	— 18.73%	—	17.56%
<hr/>				
	299	100.00		

Tę samą istotę można otrzymać z czystego, pomarańczowego, dibromazimidu przez działanie wody. W zwykłej temperaturze przemiana ta odbywa się powoli: nawet po 24 godzinach, wodna zawiesina dibromazimidu zawiera jeszcze część tej istoty w stanie niezmienionym, obok związku $C_{13}H_7BrN_4$ a także małej części odtworzonego azimidu $C_{13}H_8N_4$. Ciało takie schnąc na porcelanie pokrywa się miejscami po kilku godzinach czerwonymi wykwitami dibromazimidu; w rurce czerwienieje około 110° — 120° , lecz rozkłada się dopiero w 150° ; czerwienienie się materji pochodzi od wydzielającego się bromu i jest dowodem obecności produktu adycyi, a znaczne podniesienie punktu rozkładu wskazuje na przymieszki azimidu $C_{13}H_8N_4$.

Wobec gorącej wody reakcyja szybciej się odbywa, w tym razie można nawet doskonale zauważyć chwilę wydzielenia się bromu przyłączonego w stanie wolnym i następne zużycie go do reakcyi podstawienia wodu w pierścieniu benzolowym, fakt dowodzący, iż pierwotny azimid odtwarza się z dibromazimidu, poczem przechodzi dopiero w produkt podstawienia:



Mianowicie skoro zawiesina wodna pomarańczowego produktu adycyi jest już dość silnie ogrzana, wydziela się raptem w cieczy czerwona masa ciekłego bromu, uchodzącego nawet częściowo w postaci pary; dopiero przez silniejsze ogrzewanie i równoczesne skłócanie cieczy zmuszamy brom do reakcyi podstawienia wodu, jego czerwona barwa sto-

pniowo znika ustępując miejsca barwie żółtej nowo wytworzonych, w kwaśnej cieczy zawieszonych, monobromoproduktów podstawienia azimidu. Ciała te są obojętne, a więc w wytworze działania pojawiają się w stanie wolnym obok kwasu bromowodowego, którego obecność można w filtrach stwierdzić. Rezultat rozfrakcyonowania takiego wytworu działania wskazuje, że powstała tu mieszanina kilku ciał izomerycznych. Izolowałem przedewszystkiem istotę topniejącą ostro w 131—132° w ciecz czerwona, zupełnie klarowną. Stanowi ona frakcję w wysoku najtrudniej rozpuszczalną, skryształizowaną w formy krzaczków pozrastających z grubszych igieł (rozbiór I) barwy blado-pomarańczowej. W mniejszej ilości pojawia się materya złożona z igielek tworzących masy wełniste, silnie elektryczne, barwy ciemno-żółtej, topniejąca około 146° w ciecz czerwona, trochę mętną (rozbiór II).

I) 0.1274 gr. istoty dały 22.5 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 732 mm. słupa rtęci w temperaturze 14°, co odpowiada 0.0254835 gr. azotu.

II) 0.0972 gr. istoty dały 16.1 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 733 mm. w temperaturze 12° C, co odpowiada 0.001842323 gr. azotu.

Oblicza się	Znaleziono	
	I	II
dla $C_{13}H_7Br_4N_4$		
Azotu . 18.73%	20.00	18.95

Wszystkie opisane monobromki azimidu dają z β -naftolem czerwone stopy zawierające odpowiednie pochodne azowe, co dowodzi, że zawierają one nienaruszony pierścień azimidowy. Rozbiór bromowanego barwika azowego, wytworzonego na tej drodze podają w związku z innymi ciałami tej grupy w rozdziale „barwika azowe“.

Bromowanie azimidu (β)-o-amido-p-tolyl-benzimidazolu.

Jeżeli do roztworu 1 części azimidu topniejącego w 185° w 12 częściach lodowego kwasu octowego wkraplać będziemy powoli lodowo-octowy roztwór bromu, to wkrótce stężeje treść kolby wskutek wydzielania się żółtego krystalicznego osadu dibromazimidu. Osad przemyty na sączku lodowym octem i rozbiórany po osuszeniu na porcelanie w pewnych dłuższych odstępach czasu, okazał się mieszaniną pierwotnego azimidu top. w 185° z nietrwałym wytworem przyłączenia dro-

biny bromu przez drobinę azimidu, utracającym powoli swój brom w eksykatorze obok wodnika potasowego i kwasu siarkowego.

I) 0.2025 gr. istoty dały (podług Carius'a) 0.1329 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.05655 gr. bromu.

II) 0.1742 gr. istoty dały przez wyżarcie z tlenkiem wapniowym 0.1013 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.0431 gr. bromu.

III) 0.1049 gr. istoty dały 18.4 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 740 mm. słupa rtęci, w temperaturze 12.7° C, co odpowiada 0.0211968 gr. azotu.

Oblicza się				Znaleziono		
dla $C_{14}H_{10}N_4Br_2$; $C_{14}H_9N_4Br$				I	II	III
C_{14}	168	42.64%	C_{14}	168	53.63%	—
H_{10}	10	2.54 „	H_9	9	2.87 „	—
N_4	56	14.21 „	N_4	56	17.89 „	20.20%
Br_2	160	40.61 „	Br	80	25.56 „	27.92% 24.74%
394		100.00 „	313		100.00 „	—

Istota ta nie miała wyraźnego punktu topliwości, miękła i rozkładała się około 166—168°; zagotowana z wodą nie zmieniała się, co wskazuje, że jest bardziej trwałą od najprostszego dibromo-azimidu, natomiast rozkłada się raptownie działaniem amoniaku przechodząc w pierwotny, bromu nie zawierający azimid, topniejący w 180°. W lodowocetowych przesączach analizowanej istoty wytworzyła się po dniach dziesięciu podwójna krystalizacja igiełek pomarańczowych wyszumowujących około 157°, a spływających w ciecz klarowną około 290° i całkiem od nich różnych, zbitych a dość twardych kryształków czerwonych, które białły około 150° lecz nawet w 290° nie topniały. Obie materje otrzymałem w ilości nie wystarczającej do dokładniejszego zbadania.

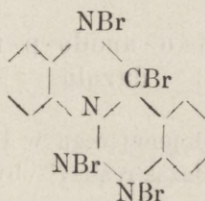
Odmienne wyniki dało doświadczenie, w którym do bromowania użyłem znacznie więcej bromu: 1.8 gr. azimidu rozpuściłem w 30 gr. lodowego kwasu octowego i zadałem około 16 gr. bromu w 20 gr. lodowego octu. Czerwono-pomarańczowy wytwór działania spłókałem na sączku lodowym kwasem octowym i osuszyłem na porcelanie w eksykatorze.

I) 0.2866 gr. tej istoty dały 22.6 gr. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 748.5 mm. słupa rtęci w temperaturze 15° C, co odpowiada 0.026064 gr. azotu.

II) 0.1352 gr. dały (podług Cariusa) 0.2022 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.086045 gr. bromu.

Oblicza się			Znaleziono	
dla $C_{14}H_9N_4Br_5$			I	II
C_{14}	168	26.54%	—	—
H_9	9	1.42 „	—	—
N_4	56	8.84 „	9.09%	—
Br_5	400	63.20 „	—	63.64%
	<u>633</u>	100.00 „		

Ciało to rozkłada się w rurce w granicach 120—130°; przez ogrzanie z wodą lub wyskokiem zamienia się w produkty żółte bromowe. Podałem zestawienie analityczne istoty powstałej z azimidu przez przyłączenie 2 drobin bromu a na nieznanem dokładniej miejscu równocześnie zawierającej jeden atom bromu zamiast atomu wodu; podwójne połączenia w pierścieniach azimidowym i imidazolowym byłyby zerwane w tej materji:



Zbliżone liczby 8.87% azotu a 63.39% bromu wypadają dla produktu z dwoma atomami bromu przyłączonego a trzema podstawiającymi wód, tj. według wzoru $C_{14}H_7N_4Br_5$. Zachowanie się analizowanego pentabromoproduktu wobec amoniaku przemawia za ostatnim poglądem na jego budowę. W bardzo energicznej reakcyi z amoniakiem zmienia on barwę w brudno-żółtą, a wytwór przemyty wodą i wygotowany wyskokiem, który wyciąga ciała widocznie niejednolite topniejące z rozkładem w granicach od 150 do 210°, daje po przekrystalizowaniu z wrzącego lodowego kwasu octowego dibromek azimidu topniejący z wysuszeniem w 257°.

I) 0.1198 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 15.6 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznem 722 mm. słupa rtęci w temperaturze 16°, co odpowiada 0.017238 gr. azotu.

Oblicza się		Znaleziono
dla $C_{14}H_8N_4Br_2$		
Azotu N_4	14.28%	14.39%

Obydwa bromy zastępują prawdopodobnie atomy wodu pierścieni benzolowych a zajmowały zapewne te same miejsca w pierwotnym związku pentabromowym; trzeci atom bromu mógł dawniej podstawiać wód w grupie metylowej a jako łatwiej ruchliwy musiał się usunąć z drobin pod wpływem amoniaku wraz z bromami przyłączonemi.

Dwubromek azimidu (β)-o-amido-p-tolylbenzimidazolu krystalizuje się w blaszkach słomkowo-żółtych, topniejących z wyszumieniem w 257° ; jest słabą zasadą, nierozpuszczalną w amoniaku i wodnikach alkalicznych, rozpuszczalną w zgęszczonym kwasie solnym w ciecz żółtawą, z której woda strąca galaretowato przeświecające masy pierwotnej istoty. W wodzie, alkoholu i acetonie związek ten jest praktycznie nierozpuszczalny, rozpuszcza się w wrzącym lodowym kwasie octowym. Jego drobina zawiera jeszcze nienaruszoną grupę $—N=N—$, gdyż ogrzany z β -naftolem daje stop czerwony azobarwika, rozpuszczalnego w zgęszczonym kwasie siarkowym w ciecz ciemno wiśniową.

Bromowanie azimidu (β)-o-amido-p-tolyl-m- (lub p)-tolimidazolu.

Bromowaniu azimidu topniejącego w $197^{\circ}C$ towarzyszą nieco inne objawy od zauważonych podczas reakcyi obydwu poprzednich azimidów. Wkraplanie octowego roztworu bromu w roztwór 1 części azimidu w 10 częściach lodowego kwasu octowego sprawia zrazu bardzo znaczne rozgrzanie się cieczy i osadzanie się pierwszego wytworu na dnie naczynia w postaci ciemno zabarwionych kropeł. Dopiero wskutek dalszych ilości bromu wydziela się w cieczy osad krwisty, który swym wpływem wywołuje skrzepnięcie oleistych, na dnie zebranych kropli w masę krystaliczną oliwkową. Oddzielnie zebrany osad krwisty nie topniał wyraźnie, lecz rozkładał się w ciepłocie około $155^{\circ}C$. P. Karol Dziewoński oznaczył w nim przez żarzenie z tlenkiem wapniowym brom, przyczem znalazł liczby zbliżone do pentabromoproduktu azimidu.

I) 0.2032 gr. istoty osuszonej w ekzykatorze nad wodnikiem potasowym dały 0.2819 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.1199 gr. bromu.

II) 0.1882 gr. tej samej istoty dały 0.2674 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0.11378 gr. bromu.

Oblicza się	Znaleziono	
dla $C_{15}H_{11}N_4Br_5$	I	II
bromu Br_5 61.82%	59.06%	60.45%

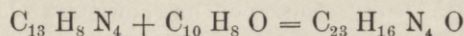
Oliwkową część osadu rozłożyłem amoniakiem. Wytwór wygotowany wyskokiem i przekrystalizowany z lodowego kwasu octowego topniał w ciecz ciemną w 254°. Był to, jak rozbiór okazał, monobromek azimidu: 0.0449 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 7cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 718 mm. słupa rtęci w temperaturze 16°, co odpowiada 0.007693 gr. azotu.

Oblicza się	Znaleziono
dla C ₁₅ H ₁₁ Br N ₄	
Azotu 17.12%	17.13%

Prócz tej istoty pojawiają się w produkcji rozkładu pierwotnego pentabromozwiązku dwubromki, których jednak na razie nie otrzymałem w stanie czystym.

Barwiki azowe z azimidów benzimidazoli.

Przez silniejsze ogrzanie azimidów benzimidazoli z β-naftolem, rezorcyną i innymi fenolami otrzymuje się stopy czerwone barwików azowych np.:



powstałych wskutek rozerwania pierścienia azimidowego a związania się grupy diazowej z drobiną fenolu. Te same barwiki azowe powstają łatwo przez zagotowanie wyskokowych rozczyńców ich składników z kwasami mineralnymi, solnym lub siarkowym, jednakże w tym razie wobec nadmiaru kwasów w postaci odpowiednich soli, chlorowodanów lub siarkanów. Połączenie się fenoli z azimidami w rozczyinach lodowego kwasu octowego odbywa się dopiero w temperaturach wrzenia rozczyznika a i wtedy bardzo powoli; dodatek nieznaczej nawet ilości kwasu solnego lub siarkowego reakcyę przyspiesza, co się objaśnia dysocyjnym wpływem kwasów mineralnych na pierścień azimidowy. Jak istotnem jest w tych razach działanie kwasów mineralnych, wynika z następujących spostrzeżeń: rozczyzn azimidu w zgęszczonym kwasie solnym zadany stałym β-naftolem; czerwienieje powoli już w zwykłej temperaturze wskutek wytwarzania się azobarwika, bardzo szybko niemal momentalnie w temperaturze 60—80°; wyskokowe obojętne lub alkaliczne rozczyyny azimidów i fenoli nie zmieniają barwy nawet po kilkogodzinnem gotowaniu. Krwisto czerwone rozczyyny moich barwików odbarwiają

się przez działanie chlorku cynowego, zapewne wskutek normalnego przebiegu rozkładu drobin barwika azowego na amidofenol i amidobenzimidazol (produktów redukcji nie wydzieliłem).

Otrzymanie barwików azowych β -naftolu w stanie chemicznej czystości jest trudne, z powodu uporeczywości, z jaką zatrzymują β -naftol.

β -Naftol-(β)-o-azo-bromfenylbenzimidazol.

Parę frakcyj razem połączonych bromku azimidu (β) o-amidofenylbenzimidazolu, topniejących w granicach 120—150° zamieniłem przez stopienie z β -naftolem w odpowiedni azobarwik. Ponieważ tak otrzymana ognisto czerwona w igłach skryształizowana materya nawet po żmudnem czyszczeniu przez wygotowanie ługiem sodowym zachowała przymieszki β -naftolu, o czem pouczyła mię rozwleczona temperatura topienia się, 160—170°, przeto wytworzyłem przez zagotowanie barwika w wysokowym roztworze ze zgęszczonym kwasem solnym jego trudniej rozpuszczalny ceglasto-czerwony Chlorowodan $C_{23}H_{15}BrN_4O.HCl$, który po przekryształizowaniu z lodowego kwasu octowego rozebrałem z następującym skutkiem:

I) 0.0892 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 8.4 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznem 744.5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 17°C, co odpowiada 0.009522 gr. azotu.

II) 0.1431 gr. istoty innej partyi dały 14.8 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznem 744 mm. słupa rtęci, w temperaturze 19°C, co odpowiada 0.01665 gr. azotu.

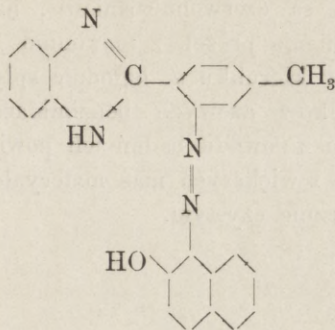
III) 0.0706 gr. tej samej istoty dały w rozbiórce podług Carius'a 0.0408 gr. mieszaniny chlorku i bromku srebrowego, co odpowiada 0.01765 gr. mieszaniny chloru i bromu w stosunku ciężarów atomowych.

Oblicza się			Znaleziono		
	dla $C_{23}H_{15}BrN_4O.HCl$		I	II	III
Azotu	56	11.68%	10.67	11.63	—
Chloru i bromu	115.4	24.08 „	—	—	25.00

Chlorowodan ten topniał z rozkładem około 252°. Ze zgęszczonym kwasem siarkowym dawał roztwór ciemno-wiśniowy.

β -Naftol-(β)-o-azo-p-tolylbenzimidazol.

Barwik ten jest pochodnym azimidu (β)-o-amido-p-tolylbenzimidazolu, topniejącego w 185°; jego strukturę można wyrazić wzorem:



Z tych samych powodów jak w poprzednim przypadku rozbraiałem go również w postaci Chlorowodanu $C_{24}H_{18}N_4O \cdot HCl$ istota kryształiczna, barwy ceglasto-czerwonej, topniejąca z rozkładem około 276°. W zgęszczonym kwasie siarkowym daje rozczyzn wiśniowy.

0.1103 gr. tej istoty dały po osuszeniu w ekcykatorze 13.2 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem barometrycznym 729.5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 11.5°, co odpowiada 0.0150664 gr. azotu.

Oblicza się	Znaleziono
dla $C_{24}H_{18}N_4O \cdot HCl$	
Azotu 13.51%	13.65%

 β -Naftol-(β)-o-azo-p-tolyl-m (lub p)-tolimidazol.

Starałem się usilnie w tym przypadku, przy barwiku pochodnym azimidu (β)-o-amido-p-tolyl-m (lub p)-tolimidazolu otrzymać związek wolny od przymieszek β -naftolu. Używałem do tego najrozmaitszych sposobów: frakcyonowanej krystalizacji z różnych rozczynników, destylowania w strumieniu pary wodnej, wygotowywania ługami żrącymi, zamiany w sole, lecz wszystko bez pomyslnego skutku. Liczne oznaczenia azotu dawały mi zawsze liczby o jeden, dwa, a nawet pięć procent za niskie; także niewyraźne temperatury topienia się barwika, leżące zwykle około 147 do 150°, świadczyły o jego nieczystości, pomimo, że na podstawie cech zewnętrznych, pięknej krystalicznej formy ognisto-czerwonych igieł, związek wydawał się jednolitym. Z pomiędzy własności barwika dostrzeżonych przy sposobności tych poszukiwań zasługuje na wzmiankę, że rozpuszcza się dość łatwo w lodowym kwasie

octowym, a z roztworu tego nie można go wydzielić nawet bardzo znacznym nadmiarem wody; opada jednak natychmiast w postaci wiśniowo-czerwonych kłaków po zadaniu cieczy kilku kroplami amoniaku lub jakiegokolwiek soli, np. octanu sodowego. Jego roztwory w zgęszczonym kwasie siarkowym są czerwono-wiśniowe, należycie rozcieńczone okazują w widmie chłonięcia prążek z maximum zaciemnienia na linii *D*, ostro odgraniczony w kierunku *d*, łagodnie spływający ku *b*.

Do sprawy barwików azowych benzimidazoli powrócę jeszcze w niedalekiej przyszłości z powodu badań ich powinowactwa do tkanek roślinnych; może wtedy z większych mas materiałów uda się wydzielić barwki w stanie chemicznie czystym.

