

Działanie azotynu srebra (AgNO_2) na pochodne chlorowcowe ciał aromatycznych.

Przez

Br. Znatowicza.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. z d. 10. grudnia 1900; ref. czł. Bandrowski.

Przed pewnym czasem¹⁾ miałem zaszczyt donieść Akademii, że na zasadzie przeprowadzonych doświadczeń uważam za nieuzasadnione ogólnie przyjmowane mniemanie co do niemożności zastąpienia chlorowca złączonego z jądrem benzolowym przez grupę NO_2 pod bezpośrednim działaniem azotynu srebra. W szeregu spostrzeżeń, które od owego czasu miałem możność dokonać, udało mi się zebrać dość obfity materiał faktyczny na poparcie mego poglądu.

Zanim przystąpię do opisu tych doświadczeń, chcę wspomnieć pokrótce o zachowaniu się czystego azotynu srebra pod wpływem ogrzewania, gdyż zdaje mi się, że obecność srebra in statu nascendi, oraz tlenków azotu z rozkładu tej soli pochodzących mogłaby rzucić pewne światło na mechanizm reakcyi. W celu poznania tej kwestyi przygotowałem pewną ilość azotynu srebra, zwracając uwagę na możliwie najzupełniejszą czystość preparatu i wysuszyłem go w eksykatorze w zwykłej temperaturze i zupełnej ciemności aż do stałej wagi. Z tak przygotowanej soli odważyłem 1,4832 g i ogrzewałem w termostacie wodnym do 100° . Po trzech godzinach takiego ogrzewania okazał się przybytek na wadze, wynoszący 0,0032 g czyli 0,215%, który przypisać można utlenieniu. Barwa soli nie uległa przytem zmianie, ani też nie zauważyłem wy-

¹⁾ Sprawozdania z czynności i posiedzeń Akademii Umiejętności t. III, str. 25 posiedzenie z 4. lipca 1898. r.

dzielania się tlenków azotu. Azoton srebra zatem w temperaturze 100° C, a tembardziej w temperaturach niższych nie rozpada się na srebro metaliczne i tlenki azotu. Zupełnie inny obraz przedstawia się, kiedy na związek rozpatrywany działają temperatury wyższe. Ze względu na warunki moich doświadczeń szczególnie zajmującym dla mnie było poznanie działania temperatur około 130° C, i dlatego inną porcję soli srebrnej, ważącą 3,0743 g, ogrzewałem w termostacie z alkoholem amyłowym handlowym (p. w. 128—132°). Azoton srebra był co godzina ważony, przyczem okazywał się stale ubytek na wadze wynoszący:

po upływie 1-ej godz.	0,0230 g	czyli	0,74%
" " 2-ej "	0,0215 "	"	0,69%
" " 3-ej "	0,0220 "	"	0,71%
" " 4-ej "	0,0280 "	"	0,91%
" " 5-ej "	<u>0,0260 "</u>	"	<u>0,84%</u>
ogółem	0,1205 g	przeciętnie	0,79% na godz.

Z powyższego obliczyć można, że na całkowity rozkład użytej ilości azotonu srebra trzeba było około 40 godzin czasu. Nad powierzchnią soli w epruwetce podczas ogrzewania do 130° można było zauważyć słabe żółtawe zabarwienie atmosfery, a sama sól coraz wyraźniej przyjmowała odcień brunatny. Temperatura więc 130° wywołuje już, aczkolwiek powolny, rozkład azotonu srebra na NO₂ i srebro metaliczne.

a) Pochodne chlorowcowe węglowodorów aromatycznych.

Chlorobenzol. Chlorobenzol handlowy z p. wrz. około 133° zmieszałem z nadmiarem AgNO₂ i ogrzewałem w kolbce z bardzo długą szyjką, która wychodziła na zewnątrz z mego termostatu z alkoholem amyłowym i służyła za chłodnicę. Temperatura utrzymywała się ciągle na punkcie wrzenia alkoholu amyłowego. Od czasu do czasu, chcąc kontrolować postępy reakcyi, wydobywałem małe próbki cieczy. Skoro po 10-cio-godzinnem działaniu nie można było po zapachu stwierdzić obecności nitrobenzolu, odfiltrowałem ciecz i oznaczyłem jej temperaturę wrzenia. Była ona bez zmiany takąż samą, jak i pierwotnie. Ciecz poddałem teraz działaniu wodoru w mieszaninie kw. octowego i opiłek żelaznych w nadziei, że utworzony nitrobenzol przeprowadzę w anilinę, którą następnie wykryć łatwo zapomocą reakcyi jakościowych. Nadzieja ta jednak zawiodła, gdyż, pomimo kilkakrotnego powtarzania doświadczenia z pewnemi zmianami w szczegółach, ani razu nie wykryłem aniliny.

Bromobenzol. Związek ten (podobnie jak i jodobenzol) był przygotowany w mojej pracowni zapomocą metody Sandmeyera. Wrzał

w 155°. Po 10-ciu-godzinnem ogrzewaniu jak wyżej, nie udało się wykryć nitrobenzolu, jakkolwiek ciecz zmieniła pozór: ściemniała i nieco zgęstniała. Pozostawiłem tedy mieszaninę w temperaturze mego termostatu na czas dłuższy, a po upływie 24 godzin, gdy ciecz stała się brunatną i prawie zżywiczała, można było z niej wyciągnąć małą część rozpuszczalną w alkaliach, która okazała się kwasem pikrynowym.

Jodo benzol (z p. w. 187—190°). Działanie AgNO_2 na ten związek jest wyraźne i szybkie. Po 3—4 godzinach ogrzewania mieszaniny do 130° masa reakcyjna już silnie pachnie nitrobenzolem. Po redukcji, destylowana z sodą gryzącą, daje destylat mleczny, w którym anilinę wykryć można w sposób jaknajwyraźniejszy.

Z bromonaftalinem (α) rozpocząłem moje badania i obszerniejszą wzmiankę o jego nitrowaniu podałem już poprzednio¹⁾. Tutaj tylko dodać pragnę, że powtarzając kilkakrotnie doświadczenia z tem ciałem, stwierdziłem, że reakcyja między niem a azotem srebra przebiega nadzwyczaj gładko i elegancko tak, iż mogłaby służyć za metodę otrzymywania w pracowni naukowej zupełnie czystego α -nitronaftalinu.

Bromofenantren. Według Hayduka²⁾ związek ten powstaje przez rozkład dwubromku fenantrenu, otrzymanego przez bezpośrednią addycyę bromu do fenantrenu w roztworze w siarku węgla. Pomimo bardzo licznych prób przygotowania tego związku w sposób wskazany, nie udało mi się nigdy dopiąć tego, żeby teoretyczna ilość bromu była odbarwiona przez węglowódór. Stąd i otrzymany produkt nigdy nie był całkowicie czysty; i tak np. w jednym przypadku, który jeszcze uważałem za najpomyślniejszy, zawierał 26,7% Br zamiast teoretycznych 31,128%, a punkt topliwości posiadał około 58° zamiast podawanego 63°. Takie widocznie niejednorodne ciało ulega jednak łatwo działaniu azotonu srebra. W stwierdzeniu powstawania tą drogą nitrofenantrenu ograniczyłem się jednak do reakcyi jakościowych, wspólnych wszystkim związkom nitrowym.

Bromoantracen. Ze względu na szczególne zajęcie, jakie budził we mnie oczekiwany nitroantracen, najpilniejszą uwagę zwróciłem na czystość węglowodoru, który miał mi służyć za punkt wyjścia dalszych przetworów. W celu otrzymania go zupełnie bezbarwnym próbowałem kilku sposobów podawanych w tym celu, z niezupełnem jednak powodzeniem. I tak: Metoda podawana przez Fritzschego, polegająca na przeprowadzeniu antracenu w ciało polimeryczne $(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2$ przez działanie światła słonecznego na roztwór antracenu w benzolu i następne stopienie

¹⁾ l. c.

²⁾ Ann. Ch. Pharm. 167, 177.

oczyszczonego poliantracenu, dla nieznanych mi przyczyn zawiodła zupełnie. W kilkakrotnie powtarzanych próbach zawsze otrzymywałem antracen równie silnie, lub silniej nawet zabarwiony, jak produkt handlowy. Niekiedy, lecz tylko przypadkowo, udaje się otrzymać antracen bezbarwny zapomocą działania bardzo małej ilości kwasu azotowego dymiącego na wrzący roztwór antracenu w jakimkolwiek rozpuszczalniku. Tworzy się tutaj β -dwunitroantrachinon (odeczynnik Fritzschego), który z wieloma węglowodorami aromatycznymi tworzy, jak wiadomo, związki molekularne, zwykle ciemno zabarwione. W danym razie zapewne odeczynnik ten działa na zanieczyszczenie antracenu przedewszystkiem i wiąże je z sobą. Trzeba jednak, żeby ilość dodanego kwasu azotowego była w samą miarę odpowiednia, a w każdym razie, po wydzieleniu się kryształów zabarwionych, trzeba je oddzielać mechanicznie, co jest rzeczą nader żmudną. Podobnież nie prowadzi do celu destylacja antracenu z siarką, zalecana przez Warthę. Wreszcie co do sposobów Pergera i podobnych innych, te są uciążliwe i nieodpowiednie do celu przygotowania większej ilości antracenu, jako polegające na kolejnym przeprowadzeniu ciała tego w różne jego pochodne i następnej regeneracji z nich węglowodoru.

Jestem w możności podania bardzo łatwego sposobu „bielenia“ antracenu, którym bez zmiany możnaby posługiwać się jako metodą fabryczną. Polega on na działaniu wodoru w środowisku kwaśnem na oczyszczony zwykłymi sposobami żółty antracen handlowy. Jako rozpuszczalnika używam alkoholu amyłowego, który ze wszystkich łatwiej dostępnych, a odpowiednich w tym razie cieczy najobficiej rozpuszcza w sobie ten węglowodor. Alkohol ten doprowadzam do wrzenia w dużej kolbie stojącej na kąpeli piaskowej i przez której korek przechodzi rurka, prowadząca do odwróconej chłodnicy, oraz lejek z kranem. Gdy już alkohol wre, wprowadzam antracen w ilości 3% w stosunku do wagi użytego alkoholu i jednocześnie wysypuję cynk ziarniony w ilości równej z węglodorem. Następnie, utrzymując ciągle roztwór we wrzeniu, dolewam od czasu do czasu małemi porcjami kwas solny silnie dymiący. Zależnie od ilości użytego antracenu i stopnia zanieczyszczenia ciałami żółtymi, czynność bielenia trwa 10—12 godzin. Po całkowitem odbarwieniu roztworu filtruję go na gorąco. Za ostygnięciem antracen wydziela się w przesłicznych blaszkach doskonale białych ze wspaniałą fluorescencją fioletową, a ilość pozostająca w roztworze po ochłodzeniu go do temperatury pokojowej nie przenosi 0,1%. Dla ostatecznego oczyszczenia należy przekryształizować jeszcze antracen z ksyłolu handlowego, który we wrzeniu rozpuszcza go bardzo obficie, a w zwykłej temperaturze prawie zupełnie wydziela. Jeżeli zaś idzie o przygotowanie dużych, blaszkowatych kryształów, można z korzyścią użyć za rozpuszczalnik

octanu amylu. Ług pokrystaliczny w tym razie, parując wolno w powietrzu, wydziela niekiedy zupełnie prawidłowe tabliczki, których bokiemiewają do kilku milimetrów długości, a grubość przenosi milimetr.

Z tak oczyszczonego antracenu przygotowywałem zwykłą drogą pochodną jednobromową. Po kilku próbach wyrobiłem sobie następującą metodę: 20 g antracenu rozpuszczam w 1 kg czystego i suchego siarku węgla i ochładzam znacznie poniżej 0°, np. do — 20 lub — 25°, niezwracając uwagi, jeżeli po ochłodzeniu roztwór zmętnieje skutkiem wydzielenia antracenu. Z drugiej strony przygotowuję, o ile można, najściślej 10⁰/₀-owy roztwór suchego bromu w siarku węgla i umieszczam go w biurecie ze szklanym kranem. Roztwór ten dodaję do pierwszego, odlewając na raz niewiele, na początek zwłaszcza nie więcej jak po 0,5 cm³. Za każdym razem po dolaniu wstrząsam kolbę, niewydobywając jej z mieszaniny oziębiającej, aż do zupełnego odbarwienia. Pod koniec zabarwienie znika już powolniej i ostatnie ilości bromu dolewam większemi naraz porcjami. Skoro cała teoretycznie potrzebna ilość bromu zostanie użyta, z cieczy wydziela się najznaczniejsza część utworzonego dwubromku, C₁₄H₁₀Br₂, w postaci zupełnie białej masy krystalicznej. Zbieram ją na filtrze, przemywam parę razy małemi ilościami oziębionego siarku węgla i poddaję rozłożeniu przez ogrzewanie na kąpeli wodnej aż do całkowitego wydzielenia się bromowodoru. Pozostający bromoantraceni krystalizują kilkakrotnie z benzolu, a nakoniec z alkoholu amylowego. Ma on wtedy wejrzenie bardzo charakterystyczne: stanowi cienkie igielki pogięte i poplątane nawzór pilśni, zupełnie matowe, barwy kanarkowo żółtej. Ich p. t. = 100°, zawartość bromu ściśle odpowiada wzorowi C₁₄H₉Br. Rozpuszczają się obficie w wysoko wrzących węglowodorach aromatycznych.

Nitrowanie bromoantracenu odbywało się w roztworze ksylolowym w temperaturze wrzenia alkoholu amylowego. Dla rozpoznania końca reakcyi od czasu do czasu wydobywam małą ilość gorącego roztworu, filtruję, a po ostygnięciu wydzieloną masę krystaliczną gotuję z azotanem srebra i kwasem azotnym stężonym, aż dopóki nie ujawni się zupełna nieobecność bromu. Po ukończeniu reakcyi, na co trzeba 8—12 godzin, zależnie od ilości, masa reakcyjna zastyga na zimno w gęstwą krystaliczną. Po oddzieleniu przez filtrowanie na gorąco i pod ciśnieniem związków srebra, t. j. nadmiaru użytego azotanu i utworzonego w reakcyi bromku, poszukiwany produkt wydziela się w postaci masy krystalicznej.

W otrzymanym produkcie łatwo stwierdzić obecność związku nitrowego, lecz wydzielenie go w stanie zupełnej czystości dotychczas mi się nie udało. Mam podstawy do mniemania, że nitroantraceni jest związkiem bardzo nietrwałym, który pod wpływem ciepła rozkłada się bardzo łatwo,

przyczem jednym z produktów rozkładu jest antrachinon. Dowody tego znajdują w następujących okolicznościach: 1) Punkt topliwości otrzymanego ciała wzrasta nieustannie w miarę tego, jak staramy się oczyścić je przez powtarzanie krystalizacyi. Leżąc pierwotnie w pobliżu 200° , po 5 lub 6 krystalizacyach z wrącego ksylołu dosięga 276° . 2) Kiedy ług pokryształiczny poddajemy destylacyi dla wydobywania reszty rozpuszczonego ciała, kolba wypełnia się słabo żółtawą parą, w której zapomocą roztworu koperwasu żelaznego można stwierdzić obecność tlenków azotu. 3) Reakcyja Lassaignea na azot, w surowym przetworze bardzo wyraźna, po wielokrotnem przekrystalizowaniu z wrącego ksylołu staje się zaledwie widoczną. 4) Produkt pierwotny stopiony, ciemniejszy, wydziela gazy, a z pary jego osiadają igielki blado-żółte, posiadające wszystkie własności antrachinonu czystego. W roztworach przez czas dłuższy ogrzewanych do wrzenia, wytwarza się jakieś ciało bardzo pięknie krystalizujące się w bezbarwne dość duże sześcianki (romboedry?), niezmiernie trudno rozpuszczalne we wszelkich rozpuszczalnikach, zawierające azot i topiące się w 242° z całkowitym w chwili stopienia rozkładem, któremu towarzyszy wydzielanie się gazów, zeczernienie i żywiczenie związku. Ciała tego otrzymałem zbyt małą małą ilość, ażeby można było zbadać je ilościowo.

Wypada wspomnieć, że z przypuszczalnego mego nitroantracenu przygotowałem produkty jego redukcji, których zbadanie jest jeszcze dalekie od ukończenia. Chcę tylko zaznaczyć, że, ogrzewając z alkoholowym roztworem wodanu potasu produkt surowy działania azotonu srebra na bromoantracen, otrzymałem jakieś ciemno-zielone ciało trudno rozpuszczalne i krystalizujące się w blaszki mikroskopijnej wielkości, oraz zauważyłem dość obfite wydzielanie się amoniaku.

Chloroantracen, przygotowany w mojej pracowni sposobem zupełnie analogicznym z otrzymywaniem bromoantracenu, we wszelkich przeprowadzonych próbach opierał się całkowicie działaniu azotonu srebra.

b) Pochodne chlorowcowe fenolów.

Chlorofenol. Przez bezpośrednie chlorowanie fenolu otrzymamy p-chlorofenol łatwo i już w 100° reaguje z azotonem srebra. Oczyszczając produkt reakcyi przez wydzielenie z niego wszelkich zanieczyszczeń, unoszonych przez parę wodną, można bez trudu otrzymać o-nitrofenol ze wszystkimi charakteryzującymi to ciało własnościami.

Jodofenol. Chcąc uniknąć mozolnego przygotowywania jodozastąpionych fenolów w stanie zupełnej czystości, poprzestałem na produkcie działania jodu na fenol, rozpuszczony w kwasie octowym w obe-

ności octanu ołowiu. Produkt ten zawiera w sobie wszystkie trzy izomeryczne jodofenole, a nadto, zapewne, i dwujodofenole. Zapomocą destylacji w strumieniu pary wodnej mieszaninę powyższą można częściowo tylko rozdzielić na części składowe, z nich zaś użyłem do doświadczenia produkt krystalizujący się z alkoholu w blaszki podłużne i topiący się około 60° . Ciało to zawierało nieco więcej jodu niż wymaga wzór $C_6H_4(OH)J$. Odznacza się ono wielką zdolnością reagowania z azotodem srebra. Już w zwykłej temperaturze, gdy mieszaninę tych ciał pozostawimy w epruwetce pod wodą, ta ostatnia zabarwia się żółto. Za ogrzaniem do jakich 50° reakcja odbywa się bardzo szybko, a jeżeli doprowadzimy wodę do wrzenia — przebiega w sposób prawie wybuchowy. Mogę śmiało polecić tę reakcję jako doświadczenie wykładowe.

Oprócz powyższych, zbadałem działanie azotonu srebra na jodotymol z p. t. 69° , oraz na jodonaftol zarówno z naftolu z jak i β przygotowany przez działanie jodu w obecności tlenku rtęciowego. We wszystkich tych razach przekonałem się, że działanie odbywa się łatwo i w temperaturze nieprzechodzącej $100^{\circ}C$.

W niektórych z doświadczeń powyższych korzystałem z uprzejmej pomocy p. Władysława Piotrowskiego, któremu przyjemnie mi wyrazić na tem miejscu wdzięczność prawdziwą

Jeżeli na zasadzie opisanych doświadczeń mogę wypowiedzieć pewne wnioski ogólniejsze, to sądziłbym, że:

1. Zastąpienie chlorowca przez grupę NO_2 przy jądrze aromatycznym pod działaniem azotonu srebra w ogólności jest możliwe. Mniemanie przeciwnie było oparte na zbyt skąpym i niedokładnie poznanym materiale faktycznym.

2. Z pomiędzy chlorowców jod najłatwiej, a chlor najtrudniej ulega wymianie na grupę NO_2 .

3. Pochodne benzolu, w których już część wodoru jest zastąpiona, np. fenole, dają chlorowcozastąpione produkty przystępniejsze działaniu azotonu srebra, od ciał, w których znajduje się tylko chlorowiec jako element zastępujący.

4. Azoton srebra w niektórych razach może działać także i utleniająco. Dzieje się to szczególnie wtedy, gdy ulega dłuższemu ogrzewaniu do temperatur, w których już jego rozkład na srebro metaliczne i tlenki azotu jest sam przez się dość szybki.

*Warszawa, pracownia Inspekcji miejskiej oświetlenia,
w listopadzie 1900 r.*