

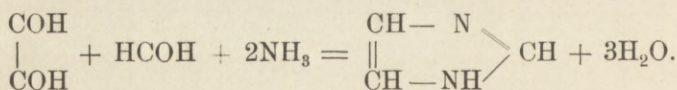
O kondensacyi glikksalu z aldehydem benzoesowym zapomocą amoniaku.

Przez

Ludwika Wewiórskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. matem.-przyrodn. d. 10 grudnia 1900 r.;
ref. czł. Radziszewski.

Działając amoniakiem na glikksal otrzymał Debus glikksalinę. (Annal. Chem. Pharm. 107. 194). Mechanizm tej reakcyi został należycie wyjaśniony przez prace prof. Radziszewskiego, który udowodnił, że powstawanie glikksaliny w tym przypadku polega na częściowym rozkładzie glikksalu na aldehyd mrówkowy. (Behrend u. Schmitz Ann. Chem. Pharm. 277. 336). Reakcyja przebiega więc podług wzoru:



Kombinując według powyższej reakcyi rozmaite aldehydy z glikksalem otrzymujemy homologiczne glikksaliny (Radziszewski. Ber. d. d. chem. Ges. 15. 2706. Ueber Glyoxalin und seine Chomologe; 16. 747. Ueber einige neue Glyoxaline). Działając więc amoniakiem na mieszaninę aldehydu octowego i glikksalu, otrzymano μ -metyloglikksalinę (Radz. Ber. d. d. chem. Ges. 15. 2706), odkrytą przedtem przez Wallacha, zapomocą ogrzewania n -metyloglikksaliny (Ber. d. d. chem. Ges. 14. 427). Otrzymano dalej μ -etyloglikksalinę (Radz. Ber. 16. 489) odkrytą również przez Wallacha z odpowiedniego n -połączenia. (Ber. 16. 542).

Przypuszczenie prof. Radziszewskiego, że analogiem glyksalu w szeregu aromatycznym jest benzil $C_6H_5 CO - CO C_6H_5$ i inne α -dwuketony (Ber. d. d. chem. Ges. 6. 491. Ueber chemische Natur des Desoksybensoins und verwandter Körper; 8. 756. Ueber Desoxybensoin) uogólniło wyżej wspomnianą reakcyę i co do połączeń aromatycznych. Dawniej poznaną lofinę zaliczono na podstawie syntezy z benzilu i aldehydu benzoosowego w poczet glyksalin, a Japp. wysnuwa dla nich wzory strukturalne. (Ber. d. d. chem. Ges. 15. 1410. Constitution des Amarins des Glyoxalins und des Lophins).

Żadnej jednak wzmianki niema o kondensacji glyksalu z aldehydami aromatycznymi, a w szczególności z aldehydem benzoosowym, i o otrzymywaniu w ten sposób odpowiednich glyksalin. Wprawdzie Maquenne (Compt. rend. 111. 740—743) otrzymał μ -feniloglyksalinę, jednak zapomocą odmiennnej reakcyi, a mianowicie przez odszczepienie bezwodnika węglowego, z kwasu dwukarbonowego μ -feniloglyksaliny, który przez kondenzacyę kwasu dwu oksywinowego z aldehydem benzoosowym zapomocą amoniaku otrzymany został.

Za radą prof. Radziszewskiego rozpocząłem pracę nad kondensacyą glyksalu z aldehydem benzoosowym zapomocą amoniaku, co właśnie stanowi temat niniejszej rozprawy.

Glyksal.

Glyksal w stanie dostatecznie czystym otrzymywałem przez utlenienie paraldehydu zapomocą kwasu azotowego. Metodę oczyszczania podaną przez p. Forcrand'a (Bullet. de la soc. chim. 41. 242) zmieniłem w ten sposób, że do odparowanego nieczystego glyksalu rozpuszczonego w małej ilości wody, dodawałem na zimno węglanu ołowiowego aż do zupełnego zobojętnienia; po przesączeniu i po ostrożnem strąceniu małej ilości soli ołowiowych zapomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego, odparowałem na łaźni wodnej do suchości. W ten sposób przyrządzony glyksal jest masą bezbarwną, bezpostaciową, na zimno twardą, silnie przylegającą do ścian naczynia, na gorąco ciągliwą, rozpuszczalną łatwo w wodzie, alkoholu i eterze.

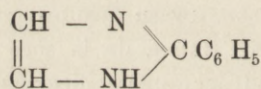
μ -Feniloglyksalina.

Pierwsze próby, jakie wykonywałem trzymając się sposobu, niejednokrotnie używanego, tj. wysycając rozczyzn alkoholowy glyksalu i aldehydu benzoosowego gazowym amoniakiem nie doprowadziły do pożądanego rezultatu. Reakcyja przebiegała gwałtownie, ciecz ogrzewając

się silnie, ciemniała, a jako produkty reakcyi znajdowałem stale hydrobenzamid, glikozynę i glikoksalinę, oprócz obfitej ilości mazi barwy ciemno brunatnej, z której nic wydzielić nie mogłem. Tak więc amoniak działał osobno na glikoksal, dając glikoksalinę i glikozynę (Annal. Chem. Pharm. 107. 194), osobno zaś na aldehyd benzoesowy, dając hydrobenzamid.

Odmienne jednak przebiega reakcyja, jeżeli wodny roztwór glikoksalu i aldehydu benzoesowego nasycimy amoniakiem. Prawdopodobnie już znaczne rozcieńczenie wpływa na przebieg reakcyi (300 gr. wody na 1 gr. aldehydu benzoesowego). Po kilku godzinach ciecz żółknieje, wydzielając kłaczkowaty osad hydrobenzamid, powstały z powodu użycia nadmiaru aldehydu benzoesowego. Po kilku dniach odparowałem ciecz do połowy objętości. Podczas odparowywania hydrobenzamid rozłożył się, aldehyd i amoniak uszedł z parami wody, a z cieczy przesączonej na gorąco wydzieliło się ciało krystaliczne, które kilkakrotnie przekrystalizowane z bardzo rozcieńzonego alkoholu etylowego otrzymałem w stanie czystym, w postaci lśniących, białych blaszek, trudno rozpuszczalnych w wodzie zimnej, łatwiej w gorącej, łatwo w benzolu, bardzo łatwo w alkoholu i eterze. Postępując w powyższy sposób, otrzymywałem około 60% teoretycznie obliczonej ilości.

Analiza elementarna, a wreszcie stały punkt topliwości 148° C. zupełnie zgodny z punktem topienia się μ -feniloglikoksaliny otrzymanej przez p. Maquenne (Compt. rend. 111. 740) upewniły mię, że mam do czynienia z połączeniem

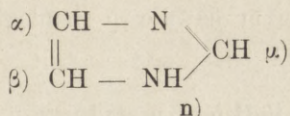


I. 0.3079 zasady wysuszonej nad kwasem siarkowym
dały 0.8439 CO₂, 0.0435 H₂O.

II. 0.1150 zasady dały 21 cm³ azotu w temperaturze 23° C., pod ciśnieniem barometrycznym 735 m.

	I.	II.	obliczono %
C	74.75	—	75.
H	5.22	—	5.555
N	—	19.88	19.444.

Pragnąc opisać niektóre pochodne μ -feniloglikoksaliny muszę przede wszystkim nadmienić, że nazywając je, trzymałem się słownictwa używanego w większej części podręczników chemicznych, jak Richter, Roscoe i Schorlemmer, Beilstein i inni, to jest nazwałem pochodne według:



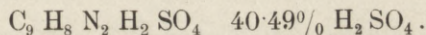
Sole μ -feniloglyoksaliny.

1) Chlorowodorek otrzymałem przez rozpuszczenie zasady w kwasie solnym. Po odparowaniu nadmiaru kwasu na łaźni wodnej, wysuszyłem chlorowodorek nad wapnem palonem. Z bardzo stężonych roztworów wodnych krystalizuje chlorowodorek w długich igłach bezbarwnych nadzwyczajnie łatwo rozpuszczalnych w wodzie i w alkoholu. Topi się w temp. 67.5°C — 68°C .

0.4538 soli dały 0.3589 chlorku srebrowego, co odpowiada 19.55% Cl. Obliczyłem na wzór: $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{HCl}$ 19.65% Cl.

2) Siarkan, otrzymany podobnie jak chlorowodorek, krystalizuje się z bardzo stężonego roztworu wodnego w igłach bezbarwnych, bez wody krystalizacyjnej. Bardzo łatwo jest rozpuszczalny w wodzie i alkoholu. Topi się w 186.5 — 187°C .

0.5855 soli dały 0.5690 Ba SO_4 , co odpowiada 40.86% $\text{H}_2 \text{SO}_4$; obliczyłem na wzór:



3) Chloroplatynian opada natychmiast w postaci drobnych igiełek barwy jasno żółtej, gdy do wodnego roztworu chlorowodoru dodamy chlorku platynowego. W wodzie zimnej jest trudno rozpuszczalny, w gorącej łatwo. Po przekrystalizowaniu z gorącej wody otrzymałem go w pięknych igłach, barwy pomarańczowej, topiących się w 192°C .

I. 0.2610 soli dały 0.0728 platyny

II. 0.2155 " " 0.0601 "

I. 27.866% platyny

II. 27.89% " "

Obliczyłem na wzór: $(\text{C}_9 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{HCl})_2 \text{Pt Cl}_4$ 27.93% platyny.

Zasady oksalinowe.

Zasady oksalinowe, tj. glyoksaliny podstawione w n przez alkyle otrzymywałem zapomocą metody podanej przez prof. Radziszewskiego (Radziszewski i Schul Ber. d. d. ch. Ges. 17.1291; Rieger Monatshefte f. Chem. 9. 602). Przez ogrzewanie μ -feniloglyoksaliny z jodkiem lub bromkiem alkylowym otrzymywałem ich połączenie, które następnie

ogrzewane z potażem żrącym dawało μ -feniloglyksalinę podstawioną w n odpowiednim alkylem.

Z jodkiem metylowym.

Zasadę rozpuściłem w jak najmniejszej ilości alkoholu metylowego, a po dodaniu małego nadmiaru jodku metylowego ogrzewałem na łaźni wodnej w kolbee opatrzonej chłodnicą przez 2—3 godzin. Po odparowaniu nadmiaru jodku i alkoholu, wytrawiłem pozostałość, składającą się z ciała stałego i oleju, alkoholem etylowym, w którym olej rozpuścił się nadzwyczajnie łatwo, ciało zaś stałe okazało się nierozpuszczalne.

To ostatnie scharakteryzowałem jako jodowoderek μ -fenilo n -metyloglyksaliny, powstały wskutek za długiego ogrzewania. Scharakteryzowałem zaś na podstawie: 1) rozpuszczalności w wodzie, zupełnej zaś nierozpuszczalności w alkoholu. 2) wysokiego punktu topliwości — bo powyżej 310°C . 3) że z azotanem srebrnym daje roztwór wodny ilościowo jodek srebrowy. 4) że z potażem żrącym wydziela na zimno wolną zasadę: μ -fenilo - n - metyloglyksalinę; 5) na podstawie ilościowego oznaczenia jodu.

0.4045 soli wysuszonej nad kwasem siarkowym dały 0.329 AgJ co odpowiada 43.94% J.

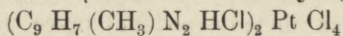
Obliczyłem na wzór: $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{HJ}$ — 43.37%.

Połączenie z jodkiem metylowym (olej) nie zestaliło się pomimo oziębiania do -20 , oczyszczenie zaś przez destylację okazało się niemożliwe z powodu łatwego rozkładu ciała w wyższej temperaturze.

μ -Fenilo - n - metyloglyksalina.

Dziesięć gramów połączenia z jodkiem metylowym z 3 gramam potażu żrącego rozpuszczonego w małej ilości wody ogrzewałem do 100° przez 3 — 4 godzin. Po odparowaniu wody, pozostałości wytrawiłem mieszaniną alkoholu i eteru, z którego po odparowaniu otrzymałem olej lekko żółto zabarwiony, na gorąco posiadający woń narkotyczną, przyjemną, na zimno bezwonny, który oziębiony do -10°C . gęstnieje, jednak nie zestala się. Zasady z powodu małej ilości w stanie czystym otrzymać nie mogłem.

Chloroplatyanin μ -fenilo n -metyloglyksaliny.



opada w postaci żółto pomarańczowych igiełek nierozpuszczalnych w wodzie zimnej, trudno w gorącej. W temp. 195°C . topi się, rozkładając się częściowo.

- I. 0·2443 soli dały 0·0653 Pt.
 II. 0·2460 „ „ 0·0660 „
 I. 26·69⁰/₀ Pt.
 II. 26·829⁰/₀ „

Obliczyłem na powyższy wzór: 26·85⁰/₀ Pt.

Z jodkiem etylowym.

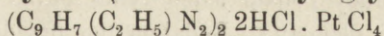
Dziesięć gr. μ -feniloglyksaliny ogrzewałem przez godzinę z nadmiarem jodku etylowego, poczem odparowałem nadmiar jodku. Oleisty produkt reakcyi nie posiadał żadnej tendencyi do krystalizacyi, oczyszczanie zaś zapomocą destylacyi okazało się niemożliwe z powodu łatwego rozkładu połączenia w wyższej temperaturze. Oznaczyłem jod w substancyi nieoczyszczonej metodą Kekule'go i otrzymałem wartości przybliżone, a mianowicie 38 9⁰/₀ J zamiast 42·3⁰/₀ J.

μ -Fenilo n-etyloglyksalina.

Połączenie z jodkiem etylowym ogrzewałem na łaźni wodnej z wodnym rozczynek potażu żrącego przez kilka godzin. Po odparowaniu do suchości wytrawiłem pozostałość mieszaniną alkoholu i eteru; wydzielony olej (po odparowaniu alkoholu i eteru) lekko żółto zabarwiony przefrakcyonowałem. Główna część przechodzi w temperaturze 300—305°C. Jest to ciecz bezbarwna, na powierzchni utleniając się, szybko ciemnieje, woni narkotycznej nieprzyjemnej, karbylaminowej. Trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwo w alkoholu i w eterze. Ciężaru gatunkowego 1·0522.

R. D. = 54·4975
 obliczyłem 54·7550.

Chloroplatynian μ -fenilo n-etyloglyksaliny



otrzymałem w igłach barwy pomarańczowo żółtej, trudno rozpuszczalnych w wodzie zimnej, łatwo w gorącej. W temperaturze 184⁰ ciemnieje, a w 189⁰ topi się.

0·2534 substancyi dały 0·0654 Pt,
 co odpowiada 25·8⁰/₀ Pt;
 obliczyłem na wzór powyższy: 25·85⁰/₀ Pt.

