

O „Fenyliminach oksyacetofenonów“

Przez

T. Emilewicza.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 7. maja 1900; ref. czł. Bandrowski.

Kondensacya aromatycznych aldehydów z aniliną lub jej homologami zachodzi nadzwyczajnie łatwo, wystarczy bowiem w zasadzie odpowiedni aldehyd rozpuścić w wysokoku i dodać do tego roztworu aminu, aby otrzymać ilościowo fenylimin aldehydu. Jak wykazują odpowiednie badania np. Haegele'go¹⁾, zachowują się w tych samych warunkach ketony aromatyczne zupełnie biernie tak, że musiano uciekać się do dróg pośrednich, mianowicie do chlorków (otrzymanych działaniem pięciochlorku fosforu na ketony) i tymi dopiero działać na aminy, aby otrzymać produkta analogiczne z fenyliminami aldehydów.

W pewnych jednakże warunkach można otrzymać fenyliminy acetofenonów wprost przez działanie tych ostatnich na aminy w temperaturze około 200° C., a mianowicie tylko wówczas i to bardzo łatwo, jeżeli w położeniu orto- do grupy karbonylowej (CO) znajduje się grupa wodorotlenowa (OH). Jak wykazali Graebe, Graebe i Keller F., Graebe i Röder P.²⁾; zachowują się w ten sposób pochodne benzofenonu, które tylko wówczas wchodzi w reakcyę z aminami a także

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesel. B. 25, (1892), 2755.

²⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesel. B. 32, (1899), 1675—1688 Juni-Heft.

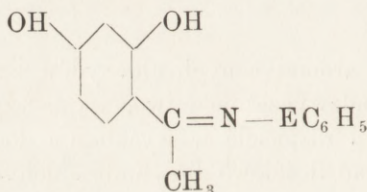
Rozpr. Wydz. mat.-przyr. T. XL.

i z amoniakiem, jeżeli posiadają w orto- położeniu do grupy karbonylowej (CO) — grupy OH, OCH₃, CH₃, Cl etc.¹⁾.

C. Graebe otrzymywał odpowiednie fenyliminy, ogrzewając orto-pochodne benzofenonu C₆H₅.CO.C₆H₅, (np. o-oksybenzofenonfenylimin) z równymi ciężarówkami częściami, a zawsze z nadmiarem aminu, jak aniliny przez 2—3 godzin do temperatury 190—200° (w mieszaninie mierzone), a w niektórych przypadkach np. przy o-tolylfenylketonfenyliminie przez 6—8 godzin.

W podobnych warunkach zachodzi reakcja między o-oksyacetofenonami i aniliną lub jej pochodnymi, czas trwania reakcyi jest jednakże daleko krótszy, wystarcza bowiem ogrzewać keton z nadmiarem aminu do temp. wrzenia przez 5—10 minut, aby otrzymać fenylimin prawie od razu czysty i w ilościowym wydatku. W ten sposób otrzymano produktu kondensacyi resacetofenonu, chinacetofenonu, galacetofenonu α-acet-naftolu, podczas gdy z p-oksyacetofenonu i aceto-brenzkatechiny w tych samych warunkach nie zdołano otrzymać fenyliminów.

Resacetofenon-fenylimin,

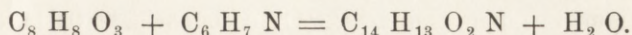


powstaje bardzo łatwo, jeżeli keton ogrzewać będziemy przez 5—10 minut do wrzenia z 2—3 częściami aniliny. Po oziębieniu rozpuszcza się pozostałą masę napół-stałą w alkoholu na gorąco i oziębia aż do wykrystalizowania. Po pierwszej krystalizacyi jest produkt kondensacyi zawsze jeszcze silnie zabarwiony na wiśniowo lub czerwono. W celu uwolnienia go od zabarwień rozpuszcza się ponownie w wysokoku, wygotowuje dwukrotnie z węglem zwierzęcym (do odbarwienia), krystalizuje, a po wysuszeniu jeszcze z benzolu, który jest doskonałym środkiem do uwolnienia od reszty zanieczyszczeń, dwukrotnie przekrystalizowuje się. W wysokoku, powstają podczas oziębienia igielki, w benzolu krótkie, stępione słupki, barwy jasno-żółtej o p. t. 205—206°.

Resacetofenonfenylimin powstaje z 1 dr. resacetofenonu i 1 dr.

¹⁾ Praca niniejsza rozpoczęta została jeszcze w maju 1898, a więc na rok przed ogłoszonymi pracami prof. C. Graebego i jego uczniów.

aniliny (fenylaminu), przez wydzielenie się składników wody według zrównania:



Z 0·1974 g. substancji otrzymano 0·5324 g. CO₂ i 0·1015 g. H₂ O.

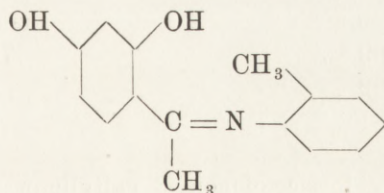
Z 0·1990 g. substancji otrzymano 10·5 cm.³ azotu w t⁰ = 19° C. i b = 756·5 mm., co odpowiada 0·012004 g. azotu.

Ze wzoru C₁₄ H₁₃ NO₂ następujące liczby

obliczono:	znaleziono:
C = 74·00 %	73·60 %
H = 5·73 „	5·71 „
N = 6·17 „	6·03 „

Resacetofenonfenylimin rozpuszcza się na gorąco dość łatwo w wyskoku, trudniej w eterze lub benzolu, dość łatwo w stężonym kwasie octowym. Rozpuszcza się cokolwiek w stężonym kwasie solnym na gorąco, z rozczywnu wypadają po dłuższym staniu na zimno igielki, prawdopodobnie chlorek, które na powietrzu bardzo łatwo się przekształcają, utracając chlorowódór. W razie dłuższego stania, albo podczas ogrzewania z rozcieńczonymi kwasami szybko ulega rozkładowi na resacetofenon i sól aniliny. W wodorotlenkach potasowców rozpuszcza się ulegając przytem rozkładowi na anilinę i resacetofenon, który po odpędzeniu z parami wodnymi aniliny, i po zakwaszeniu, można eterem wyciągnąć. Rozkład zachodzi bez tworzenia się produktów ubocznych, a więc ilościowo.

Resacetofenon-o-tolylimin



powstaje jak poprzednio przez ogrzewanie 1 cz. resacetofonu z 1½—2 cz. o-toluidyliny przez kilka minut do temperatury około 200° C. Po przekryształowaniu z alkoholu, wygotowaniu z węglem zwierzęcym i wykryształowaniu się wreszcie z benzolu, tworzy żółte igielki (z alkoholu) lub równo ścięte słupki o p. t. 169—170° C.

Z 0·1938 g. substancji otrzymano 0·5322 g. CO₂ i 0·1076 g. H₂O.

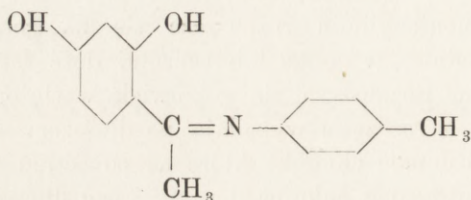
Z 0·2000 g. substancji otrzymano 10·7 cm.³ azotu pod ciśnieniem 740 mm. i w temperaturze 22° C., co odpowiada 0·01178 g. azotu.

Według wzoru C₁₅ H₁₅ NO₂

obliczono:	znaleziono:
C = 74·69 %	74·88 %
H = 6·22 „	6·17 „
N = 5·81 „	5·89 „

Z kwasami i zasadami zachowuje się o-tolylimin resacetofenonu zupełnie analogicznie do poprzedniego.

Resacetofenon-p-tolylimin,



otrzymany, jak poprzednie, z 1 cz. ketonu i 1·3 cz. p. toluidyny, tworzy po przekryształowaniu z benzolu żółte, podobne do poprzednich, kryształki o p. t. 182—183°.

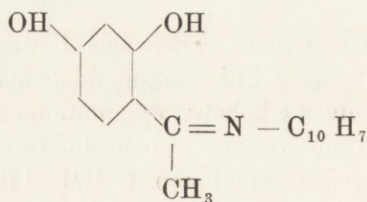
Z 0·1784 g. substancji otrzymano 0·4872 g. CO₂ i 0·1026 g. H₂O.

Z 0·3898 g. substancji otrzymano 21·5 cm.³ azotu w t. = 26° C. i pod ciśnieniem 736 mm.

Według wzoru C₁₅ H₁₅ NO₂

obliczono:	znaleziono:
C = 74·69 %	74·48 %
H = 6·22 „	6·39 „
N = 5·81 „	5·91 „

Resacetofenon-β naftylimin



otrzymany przez ogrzewanie równych drobinowych ilości ketonu i β -naftyłaminu przez 20—30 minut w łaźni olejowej na 190—200° C. Tworzy żółte blaszki z benzolu lub wysokoku o p. t. 206—207° C.

Z 0.2000 g. substancji otrzymano 9.0 cm.³ azotu w t. = 21° C. i pod ciśnieniem = 742.5 mm., co odpowiada 0.00995 g. azotu.

Według wzoru $C_{18}H_{15}NO_2$

obliczono:

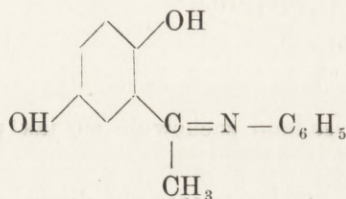
N = 5.05 %

znaleziono:

4.98 %

Trudniej rozpuszczalny w rozczynnikach niż poprzednie. Z wodorotlenkiem sodowym rozkłada się natychmiast.

Chinacetofenonfenylimin.



Chinacetofenon otrzymany podobnie jak i resacetofenon po raz pierwszy przez Nenckiego ¹⁾, daje zupełnie analogiczny fenylimin, który tylko silniej jest zabarwiony od resacetofenylicyminy, co już z góry można było przewidzieć. Chinacetofenon sam jest już bowiem zabarwiony na żółto, podczas gdy resacetofenon czysty jest ciałem bezbarwnym. Chinacetofenonfenylimin otrzymany jak poprzednie, wydziela się z wysokoku lub benzolu w postaci żółtych blaszek, które około 181° spiekają się, a w 198° C. się topią.

Z 0.1998 g. substancji otrzymano 10.5 cm.³ azotu pod ciśnieniem 745.2 mm. i w t. = 17.5° C., co odpowiada 0.011914 g. N.

Według wzoru $C_{14}H_{13}NO_2$

obliczono:

N = 6.17 %

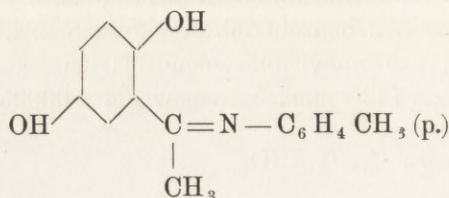
znaleziono:

6.15 %

Dość łatwo rozpuszczalny we wrzącym wysokoku, trudniej w gorącym benzolu, bardzo łatwo w gorącym, stężonym kwasie octowym. Z kwasami i zasadami zachowuje się jak poprzednie.

¹⁾ Nencki, Sieber. J. pr. [2], 23, 147. N., Schmidt J. pr. [2], 23, 546.

Chinacetofenon p- tolylimin



otrzymany jak poprzedni, tworzy po przekrystalizowaniu się z alkoholu lub benzolu, z którego od razu czysty wypada, pomarańczowo-żółte igielki lub blaszki o p. t. 164—165° C.

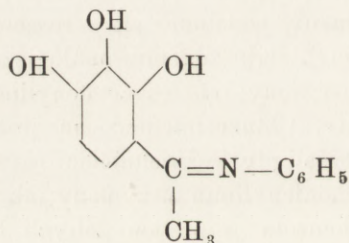
Z 0·2014 g. substancji otrzymano 10·5 cm.³ azotu w 18·5° C. i pod ciśnieniem barom. 744·2 mm., co odpowiada 0·01184408 g. azotu.

Według wzoru C₁₅ H₁₅ NO₂

obliczono:	znaleziono:
N = 5·81 %	5·88 %

Z kwasami i zasadami zachowuje się jak poprzednie.

Galacetofenon-fenylimin



podobnie jak i poprzednie oksyketony kondensuje się bardzo łatwo z aniliną. Produkt surowy krystalizuje się po dwukrotnym wygotowaniu z węglem zwierzęcym w postaci długich, cienkich igiel, barwy pomarańczowo-żółtej o p. t. 171—172° C.

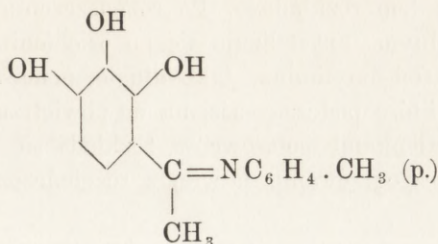
Z 0·2024 g. substancji otrzymano 10·6 cm.³ azotu w t. = 19·5 C. i pod ciśnieniem 740·8 mm., co odpowiada 0·0118352 g. azotu.

Według wzoru C₁₄ H₁₃ NO₃

obliczono:	znaleziono:
N = 5·76 %	5·84 %

Łatwo rozpuszczalny w gorącym wysokoku, eterze, trudniej w benzolu i ligroinie.

Galacetofenon p. tolylimin



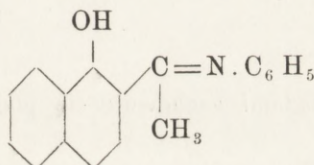
krystalizuje się z wysoku w dużych pryzmach lub igielkach barwy oliwkowej. Topi się w 172—173^o, ulegając przy tem częściowo rozkładowi.

Z 0.2020 g. substancji otrzymano 10.2 cm.³ azotu w t. = 17.8^o C. i pod ciśnieniem 730.0 mm., co odpowiada 0.011305 g. azotu.

Według wzoru C₁₅ H₁₅ NO₃

obliczono:	znaleziono:
N = 5.45 %	5.59 %

α-Acetonafтол-fenylimin,



z powyżej wspomnianych oksyketonów, kondensuje się najłatwiej. Produkt kondensacyi z aniliną, krystalizuje się z wysoku w długich, cienkich igielkach, czasami cienkich blaszkach barwy cytrynowo-żółtej. Około 100^o C. spieka się i w 118—119^o topi się na ciecz barwy silnie żółtej.

Z 0.2010 g. substancji otrzymano 9.2 cm.³ azotu w 21^o C. i pod ciśnieniem 745 mm.

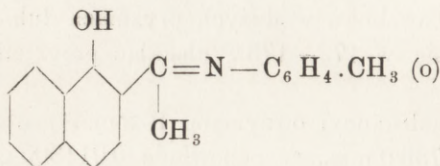
Według wzoru C₁₈ H₁₅ NO

obliczono:	znaleziono:
N = 5.36 %	5.11 %

W wodzie nierozpuszczalny, łatwo w gorącym wysoku, mniej w zimnym, dość trudno w eterze. Rozpuszcza się bardzo łatwo w stę-

żonym kwasie octowym na gorąco i daje się z niego wykrystalizować, nie ulegając przy tem rozkładowi. Po rozpuszczeniu w gorącym, stężonym kwasie solnym, krystalizuje się po oziębieniu prawdopodobnie chlorek α -acetonafitol-fenyliminu, jako długie, pomarańczowo-żółte, jedwabiste igielki, które podczas suszenia na powietrzu utracają chlorowódór. Z wodorotlenkami potasowców rozkłada się stosunkowo dość trudno nawet przez ogrzewanie, łatwiej z rozcieńczonymi kwasami.

α - Acetonaftol- o- tolylimin



zupełnie podobny do fenyliminu. Żółte, na kilka centymetrów długie igły z wyskoku o p. t. 118—119° C.

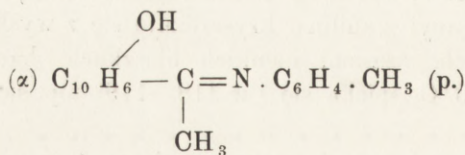
Z 0.1928 g. substancji otrzymano 9.2 cm.³ azotu w t. = 22° C. i pod ciśnieniem 745.6 mm., co odpowiada 0.010207 g. azotu.

Według wzoru C₁₉ H₁₇ NO

obliczono:	znaleziono:
N = 5.10 %	5.34 %

Z kwasami i zasadami zachowuje się podobnie, jak fenylimin α - acetonaftolu.

α - Acetonaftol- p. tolylimin,



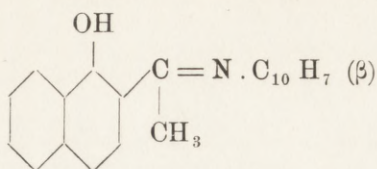
po wykrystalizowaniu się z wyskoku, tworzy żółte, słupkowate, ścięte igielki o p. t. 125° C.

Z 0.2028 g. substancji otrzymano 9.2 cm.³ azotu w t. = 21° C. i pod ciśnieniem 745 mm., co odpowiada 0.0102547 g. N.

Według wzoru C₁₉ H₁₇ NO

obliczono:	znaleziono:
N = 5.10 %	5.05 %

α - Acetonaftol - β naftylinin,



otrzymany przez ogrzewanie równych części α - acetonaftolu i β - nafty-
laminu, krystalizuje się z wysoku w postaci cienkich igiełek lub
blaszek barwy silnie żółtej o p. t. 152—153° C.

Z 0.2028 g. substancji otrzymano 8.6 cm.³ azotu w t. = 17.5 C.
i pod ciśnieniem 731.5 mm., co odpowiada 0.0095682 g. N.

Według wzoru C₂₂ H₁₇ NO

obliczono:

N = 4.50 %

znaleziono:

4.71 %

Jest dość trudno rozpuszczalny w gorącym wysoku, eterze i t. p.