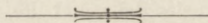


O nowych rodzajach anhydrozwiązków.

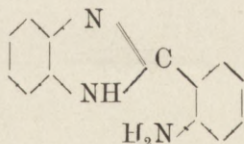
Napisał

Stefan Niementowski.

Wniesiono na posiedz. wydz. mat.-przyr. d. 1. maja 1899;



Zajmując się od dłuższego czasu badaniem anhydrozwiązków, czyli tak zwanych benzimidazoli, wykryłem parę nowych typów ciał tej grupy, które zamierzam opisać w niniejszej rozprawie. Pochodzą one od (β)-fenylobenzimidazolu, zawierającego w położeniu orto do β -atomu węgla pierścienia imidazolowego w pierścieniu benzolowym grupę amidową, t. j. od (β)-o-aminofenylobenzimidazolu

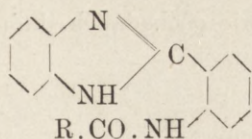


i kilku jego homologów, ciał opisanych przeze mnie w pracach: „O nowych sposobach otrzymywania anhydrozwiązków“¹⁾ i „O azimidach benzimidazoli“²⁾. Nowe materye powstają dzięki szczególnej zdolności właściwej grupie amidowej reagowania w różnych warunkach; — najprostszym tego przykładem jest wytwarzanie się z (β)-o-aminofenylobenzimidazoli i kwasów organicznych lub ich bezwodników, pochodnych acylowych typu:³⁾

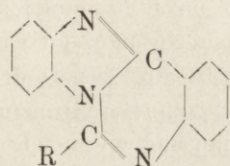
¹⁾ Rozpr. Wydz. matemat.-przyrodn. XXXIII, 140. i następne.

²⁾ Tamże XXXV, 63.

³⁾ We wzorze przedstawia R rodniki organiczne np. CH_3 , C_6H_5 , $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ itp.

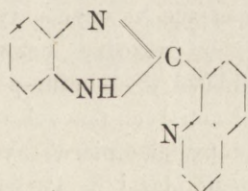


Bardziej już zawiłym jest przypadek, w którym imidowa grupa NH pierścienia benzimidazolowego również bierze udział w reakcyi, w sposób podobny temu, jak to dawniej podałem, w drugiej zacytowanej pracy o azimidach benzimidazoli, doprowadzając tu do ciała typu

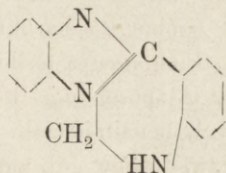


pewnego rodzaju dianhydrozwiązków, pozostających w takim samym stosunku do (β)-o-aminofenylbenzimidazolu, w jakim jest np. najprostszy etenyltoluylendiamin Hobrecker'a do mp-toluylendiaminu.

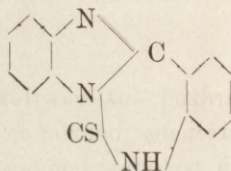
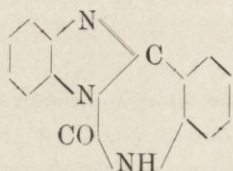
Trzeci nowy typ połączeń o dwoistym charakterze zasad chinolinowych i benzimidazoli powstaje dzięki zdolności reakcyjnej, tkwiącej w atomach wodoru zawartych w pierścieniu benzolowym w sąsiedztwie grupy amidowej. Jako prawdziwe aminy aromatyczne zagęszczają się (β)-o-aminofenylbenzimidazol i jego homologi w reakcyi Skraup'a na odpowiednie pochodne chinolinowe, typu:



Z pomiędzy tych trzech klas nowych ciał najliczniej dotąd reprezentowanym jest szereg związków, podpadających pod typ drugi. W tym typie jako szczególną grupę należy wyróżnić pochodne, wyprowadzające się od dihydro-dianhydrozasady w stanie wolnym dotąd nieznaney



Należą tu dwa rodzaje pochodnych, których pierwszymi przedstawicielami są związki budowy:



z nich pierwszy jest wytworem działania mocznika, fosgeny lub estru kwasu chloromrówkowego na (β)-o-aminofenylbenzimidazol, a powstaje także przez działanie kwasu chromowego na octowe rozczyny metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu itp. zasad; drugi tworzy się w reakcyi dwusiarczku węgla na (β)-o-aminofenylbenzimidazol.

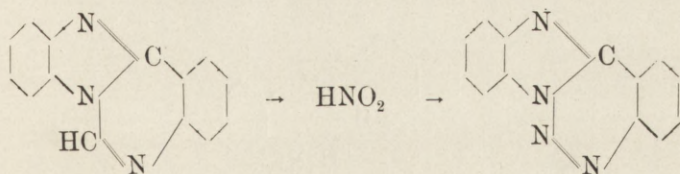
Wobec skomplikowanej budowy moich nowych organicznych zasad i ich dość wysokich ciężarów drobinowych było rzeczą trudną obmyślenie racjonalnego słownictwa. W tym przypadku najprościej byłoby ochrzcić nowem, możliwie krótkiem a całkiem dowolnem mianem zasadniczy twór, występujący jako część składowa wszystkich pochodnych. Przeciw temu przemawiają wzgląd na konieczność ochrania chemii organicznej, cierpiącej już dziś pod zalewem masą dowolnych terminów, od nowych w tym rodzaju dodatków — jak niemniej ta okoliczność, że w nazwach dowolnie obranych zatraciłby się genetyczny związek, istniejący między grupą dotąd znanych benzimidazoli a typami nowymi. Zdecydowało mię to do możliwie dokładnego przystosowywania się do słownictwa, przyjętego dziś ogólnie w tej grupie, pomimo, że odczuwam często niedogodności, wynikające z użycia tych długich acz racjonalnych nazw. Zachowuję więc wszędzie nazwy zasadniczych utworów, jak (β)-o-aminofenylbenzimidazol, (β)-o-amino-p-tolyl-m (lub p)-tolimidazol i uzupełniam je tylko nazwami tych nowych rodników, które w nowych działaniach weszły w drobiny ciał pierwotnych. Tak tworzę nazwy: metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol i karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol dla produktów bezwodnikowych powstałych z tego samego benzimidazolu i kwasu mrówkowego lub mocznika, (β)-o-acetamino-p-tolylbenzimidazol i (β)-o-benzamino-p-tolylbenzimidazol dla takich drobin (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu, których atom wodoru grupy amidowej jest podstawiony rodnikiem octowym lub benzoylowym, i t. d.

Przystępując teraz do ogólnego scharakteryzowania nowych związków, zajmę się przedewszystkiem grupą najlepiej dotąd poznanych dianhydrozasad. Otrzymuje się je sposobami, które wzorowane są na metodach wytwarzania zwykłych benzimidazoli, a więc przez działania organicznych kwasów, ich bezwodników lub amidów, na (β)-o-aminofenyl-

benzimidazol i jego analogi. Jeżeli w danej reakcyi powstają równocześnie jako produkty uboczne lub nawet jako wytwory główne odpowiednie acylopochoodne, to zamieniamy wówczas przetwory surowe przez suchą destylację na czyste dianhydrozasady. Dianhydrozwiązki mają podobnie jak benzimidazole własności zasadowe: rozpuszczają się łatwo w kwasach, podczas gdy w zasadach są w większej części przypadków nierozpuszczalne. Sole ich mogą być jedno lub dwukwasowe, co, zdaje się, zależy od warunków otrzymywania. Tak zasady jak ich sole nie dorównują w trwałości prostym benzimidazolom; gdy ostatnie pozostają niezmienione, mimo kilkogodzinne ogrzewanie ze zgęszcz. kwasem solnym w rurach zatopionych do 200°, to dianhydrozasady ulegają zwykle rozkładowi na (β)-o-aminofenylbenzimidazole i odpowiednie kwasy organiczne już przez gotowanie pod zwykłym ciśnieniem z rozwodnionymi kwasami mineralnymi; podobnie rozkładają się one przez gotowanie rozczyńców alkalicznych, a nawet, jakkolwiek dopiero po dłuższych okresach czasu, obojętnych rozczyńców wodnych. Mniejsza trwałość nowych związków jest zapewne następstwem ich struktury, — zawierają one pierścień sześcioczłonowy, w którym widocznie istnieje większe napięcie sił powinowactwa aniżeli w pięcioczłonowym pierścieniu zwykłych benzimidazoli. Stosunki te są więc zupełnie analogiczne z tem wszystkiem, co zauważyłem dawniej na azimidach benzimidazoli a pospolitych azimidach szeregu benzolu, potwierdzają moje uogólnienie Baeyer'owskiej teoryi napięć wartości chemicznych w pierścieniach węglowych do pierścieni złożonych z atomów różnorodnych. utworów heterocyklowych.

Do ogólnych cech rozważanych tu dianhydrozasad należą też prawdopodobnie następujące:

Przez działanie kwasu azotawego, wytwarzanego w reagującej cieczy z azotynów i kwasów mineralnych lub przez działanie azotynu amyłowego na kwaśne rozczyyny soli dianhydrozwiązków powstają odpowiednie azimidy: tak z najprostszej zasady metenyłowej, azimid (β)-o-aminofenylbenzimidazolu



Przez działanie czynników utleniających, najlepiej kwasem chromowym w rozczyynie lodowego octu, zamieniamy metenyl-(β)-o-aminofe-

nylbenzimidazol, jego homologi i analogi na odpowiednie pochodne karbonylowe:



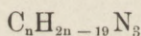
Przez działanie metalicznego sodu na alkoholowe roztwory dianhydrozwiązków odtwarzamy zasady macierzyste amidowe: z etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu otrzymujemy (β)-o-aminofenylbenzimidazol:



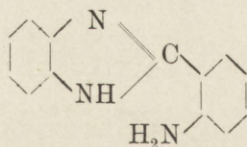
Ponieważ te trzy rodzaje działań nie były wypróbowane na wszystkich w dalszym ciągu opisanych dianhydrozwiązkach, przeto ich ogólność podaję na tem miejscu z zastrzeżeniem.

W organicznych rozczynnikach wogóle łatwo się rozpuszczają dianhydrozwiązki, a krystalizują się z nich zwykle w formach igieł; w rzadkich przypadkach roztwiny takie okazują skłonność wydzielania mas koloidalnych, jak np. etenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m (lub p)-tolimidazol.

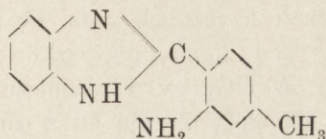
W homologicznych szeregach diandhydrozwiązków ogólnego wzoru



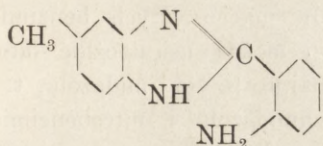
pochodnych tego samego (β)-o-aminofenylbenzimidazolu lub pewnego jego analogu, pojawia się prawidłowość obniżania się temperatur topliwości w miarę wzrostu ciężaru rodnika, zawartego między (β)-o-atomem azotu a γ -atomem azotu pierścienia benzimidazolowego. Tak np. w szeregu pochodnych najprostszego (β)-o-aminofenylbenzimidazolu.



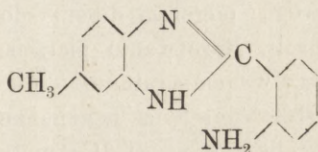
topnieje najwyżej w 227° zasada metenylowa C₁₄H₉N₃ etenylowa C₁₅H₁₁N₃ w 177°, znacznie niżej zasada propenylowa C₁₆H₁₃N₃ w 147°; w szeregu (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu



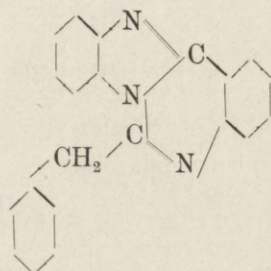
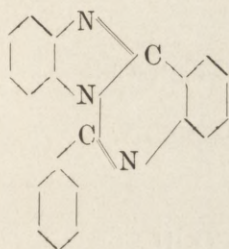
topnieje zasada metenylowa $C_{15}H_{11}N_3$ około 215° , zaś etenylowa $C_{16}H_{13}N_3$ w $187-189^{\circ}$; w szeregu zasad z poprzednimi izomerych, pochodniami (β)-o-aminofenyl-m (resp.-p)-tolimidazolu



resp.



znajdujemy p. top. związku metenylowego $C_{15}H_{11}N_3$ w 237° , a zasady etenylowej $C_{16}H_{13}N_3$ w $176^{\circ}C$. Nawet w dwóch zasadach następującej struktury



stwierdza się prawidłó, że wprowadzenie w dianhydrozwiązek grupy metenylowej CH_2 sprawia obniżenie się temperatury topliwości — albowiem związek pierwszy, pochodny kwasu benzoowego, top. w 239° podczas gdy drugi, pochodny kwasu fenylactowego top. już około $196^{\circ}C$.

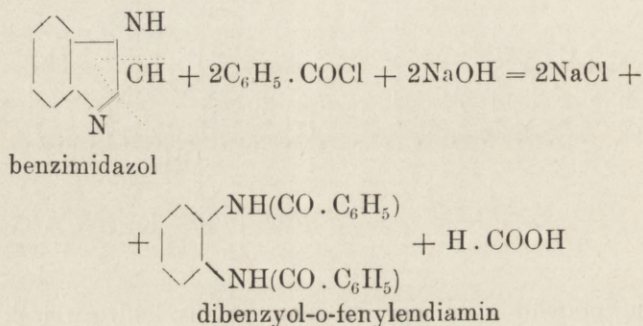
Pochodne typu dihydrodianhydrozwiązku, karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol i tiokarbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol okazują wogóle własności podobne jak dianhydrozwiązki, są tylko od tamtych nieco trwalsze na rozkładowe wpływy wody, alkaliów i kwasów mineralnych, topnieją w temperaturach wyższych, około 300° , i są trudniej rozpuszczalne w organicznych rozczynnikach.

Acyłowe pochodne (β)-o-aminofenylbenzimidazolu i jego analogów powstają zwykle przez działanie kwasów organicznych lub ich bezwodników obok powyżej rozważanych dianhydrozasad. Rozdzielenie obydwu rodzajai ciał jest łatwe, ze względu na znaczne różnice w stosunkach rozpuszczalności: pochodne acylowe są mianowicie znacznie trudniej rozpuszczalne od odpowiadających im dianhydrozwiązków.

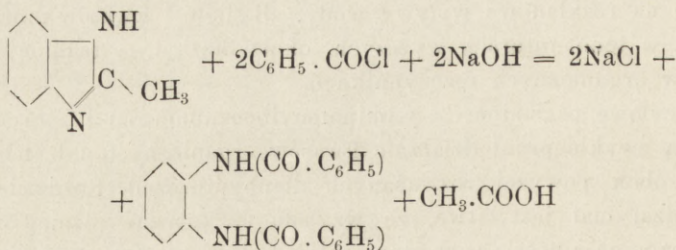
Co do innych cech fizycznych godzi się zauważyć, że pochodne acylowe topnieją wyżej od dianhydrozwiązków, powstających z nich przez suchą destylację. W charakterze chemicznym przypominają acetanilid: są to materje obojętne, ulegają łatwo zmydleniu.

W badaniach nad tą grupą ciał znalazłem szczególny fakt, przy sposobności zastosowania Schotten-Baumann'owskiej metody benzyloowania. Podług doświadczeń Bambergera i Berlégo¹⁾ sprowadza reakcja Schottena zastosowana do benzimidazoli rozkład pierścienia imidazolowego: powstają dibenzyolopochodne diaminów macierzystych benzimidazoli. Rozerwanie pierścienia imidazolowego można skutecznie łatwo już w temperaturze topniejącego lodu na najprostszym imidazolu, t. j. glyoxalinie, na benzimidazolu, m-metylbenzimidazolu i nitrobenzimidazolu top. w 203°C; w tych wszystkich wypadkach β-atom węgla pierścienia imidazolowego przechodzi w wytwory działania w postaci kwasu mrówkowego.

np.

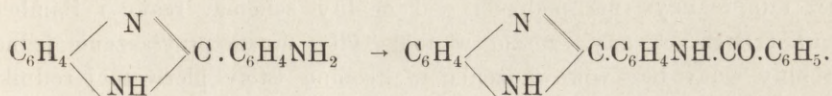


Tam gdzie β-atom węgla połączony jest z dalszymi rodnikami np. z grupą metylową, gdzie więc wydzielać się musi przez rozkład pierścienia w postaci kwasu octowego, reakcja Bamberger'a i Berlégo z trudnością tylko może być urzeczywistnioną, jak to ci chemicy na wypadku β-metylbenzimidazolu zauważyli



¹⁾ E. Bamberger i Berlé: Ann. Chem. 273, 342.

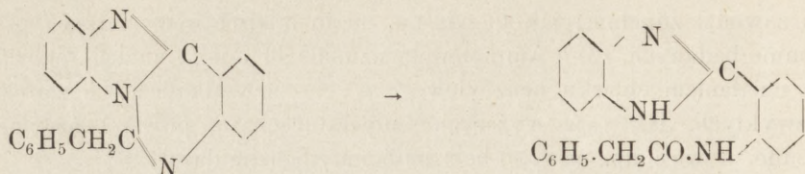
lub zawodzi zupełnie: jak to właśnie miało miejsce w wypadkach przeze mnie badanych. (β)-o-Aminofenylbenzimidazol i jego analogi przechodzą działaniem chlorku benzoylowego w cieczach alkalicznych zarówno w zwykłych, jak i w wyższych temperaturach na proste benzoylopo-chodne, a więc np. na (β)-o-benzaminofenylbenzimidazol:



Takie acylowe pochodne zachowują się przy suchej destylacji normalnie: tracąc drobinę wody, przetwarzają się w odpowiednie dianhydrozwiązki. Ze spostrzeżeń moich wynika, że reakcja rozkładu pierścienia imidazolowego nie jest ogólną, lecz ogranicza się właściwie do glyoxaliny, benzimidazolu i jego kilku najprostszycch pochodnych, nie okazują jej prócz powyż wymienionych także bromopochodne benzimidazoli, jak to miałem sposobność spostrzedz wraz z współpracownikiem moim p. W. Baczyńskim w studyach nad benzimidazolami, o czem wkrótce na tem miejscu obszerniejszą podamy wiadomość. Bardziej jeszcze szczególną jest ta okoliczność, że nie można rozerwać w reakcyi benzoylowania metodą Schotten'a sześcioczłonowego pierścienia zawartego w dianhydrozwiązkach, stanowiących przedmiot niniejszej rozprawy.

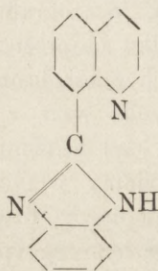
Oporność ich jest tem dziwniejsza, że, jak to już poprzednio zaznaczyłem, sześcioczłonowy pierścień nowych imidazoli jest znacznie mniej trwały od pierścienia pięcioczłonowego zwykłych benzimidazoli; przez gotowanie z kwasami lub alkaliami ulega rozszczepieniu, a tymczasem wytrzymuje działanie ługu sodowego i chlorku benzoylowego i to zarówno w niskich, około 0° leżących temperaturach, jak i w ciepłocie cieczy wrzących. Zdaje się, że tym momentem, który szczególnie sprzyja rozkładowi pierścienia imidazolowego, jest rozpuszczalność odnośnego połączenia w ługach alkalicznych. Najprostszyc benzimidazol $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$ lub jego nitropochodny, obydwu w ługu sodowym rozpuszczalne, przechodzą łatwo w reakcyi Schotten'a w odpowiednie dibenzoylopo-chodne o-fenylendiaminu; zaś o-aminofenylbenzimidazol lub otrzymane zeń dianhydrozwiązki, ciała, które raz w stanie czystym wytworzone nie rozpuszczają się już w zwykłych warunkach w wodnikach alkalicznych, nie zmieniają się też wobec odczynnika Schotten'a.

Z prawidła tego dotąd jeden tylko spostrzegłem wyjątek: benzylkarb (β)-o-aminofenylbenzimidazol uległ w części przez działanie chlorku benzoylowego i wodnika sodowego zamianie na (β)-fenylacetaminofenylbenzimidazol



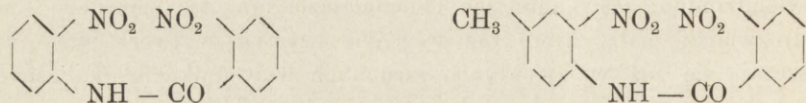
lecz i ta reakcja nie podpada pod ogólny schemat reakcji Bamberger'a i Berle'go, gdyż zaszło w niej tylko proste przyłączenie jednej drobinicy wody bez wprowadzenia w drobinę istoty pierwotnej rodnika benzoylowego.

W grupie trzeciej nowych pochodnych benzimidazoli otrzymałem dotąd jedno tylko połączenie, zasadę chinolinową z (β)-o-aminofenylbenzimidazolu, tj. (β)-o-chinolinbenzimidazol czyli o-(β)-benzimidazolechinolinę:



Mozolne sposoby oczyszczania tej materji były dotąd przeszkodą w otrzymaniu jej w większej masie i co stąd wynika, w dokładnem określeniu własności tak wolnej zasady jak i jej pochodnych. Stwierdziłem na podstawie rozbioru siarkanu, że ten pochodny chinoliny jest zasadą dwukwasową, gdyż skład siarkanu odpowiada wzorowi $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$.

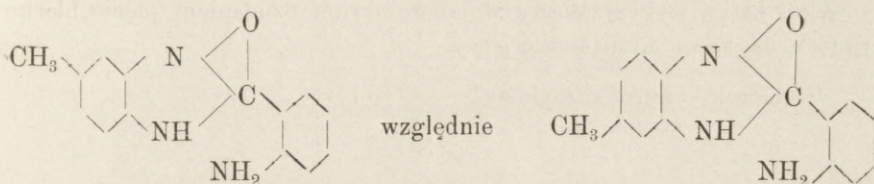
Materyały potrzebne do otrzymania w dalszym ciągu opisanych materji, w położeniu orto do (β)-atomu węgla aminem podstawione fenylbenzimidazole, wytwarzałem w laboratorium sposobami dawniej opisanymi lub przez redukcję odpowiednich nitropochodnych, a to o-nitrobenz-o-nitranilidu i o-nitrobenz-m-nitro-p-toluidu:



Połączenia te powstają przez kondensację chlorku kwasu o-nitrobenzoesowego z o-nitraniliną lub z m-nitro-p-toluidiną. Przez redukcję przechodzą one w odpowiednie imidazole, reakcja, której towarzyszy zawsze zależnie od warunków działania, a do pewnego sto-

pnia i od natury czynnika redukcyjnego, wytworzenie się większych lub mniejszych ilości odpowiednich pochodnych diaminowych.

Szczególny przypadek zauważyłem w redukcji *o*-nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluidu; oto w wytworach tej reakcji obok (β)-*o*-aminofenyl-*m* (lub *p*)-tolimidazolu i *o*-aminobenz-*m*-amino-*p*-toluidu p. top. 137°, znalazłem związek p. top. 240°, o ile sądzić można na podstawie dotychczasowych badań, z poprzednim izomerny lub może różniący się w składzie o dwa atomy wodu. Istota o p. top. 240° jest więc albo szczególnym, może przestrzennym izomerem *o*-aminobenz-*m*-amino-*p*-toluidu, lub, co wydaje się prawdopodobiejszem: opowiednim oxanhydrozwiązkiem, tj. (β)-*o*-aminofenyl-*m* (lub-*p*)-oxtolimidazolem struktury



Dość rozległy materiał doświadczalny dzieję, celem ułatwienia przeglądu, na pięć rozdziałów, a mianowicie:

I. *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilidy i ich pochodne wytwory redukcji.

II. Acylo pochodne (β)-*o*-aminofenylbenzimidazoli.

III. Dianhydro pochodne.

IV. Dihydrodianhydro pochodne:

a. Pochodne tlenowe.

b. Pochodne siarkowe.

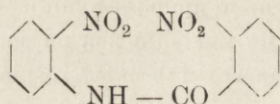
V. Chinolinbenzimidazole.

Doświadczalne dane odnoszące się do *o*-nitrobenz-*o*-nitranilidu i wytworu jego redukcji: *o*-aminobenz-*o*-aminoanilidu, dalej rzecz o etenyl-(β)-*o*-aminofenylbenzimidazolu, tiokarb-(β)-*o*-aminofenylbenzimidazolu i *o* (β)-*o*-chinolinbenzimidazolu opracował głównie mój asystent p. Stanisław Kozakowski; współudział jego w tej pracy zaznaczam wyraźnie w nadpisach odnośnych ustępów.

I. o-Nitrobenz-o-nitranilidy i ich pochodne wytwory redukcji.

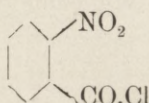
o-Nitrobenz-o-nitranilid.

(Opracowane wspólnie z p. Stanisławem Kozakowskim).



Do otrzymania tej materyi używaliśmy kupnej o-nitraniliny, sprowadzanej głównie od firmy E. de Häen w Hannoverze, a po części też od C. A. F. Kalbauma w Berlinie i chlorku kwasu o-nitrobenzoesowego, który wytwarzaliśmy w laboratoryum działaniem pięciochlorku fosforu na kwas o-nitrobenzoesowy.

Chlorek o-nitrobenzoylowy



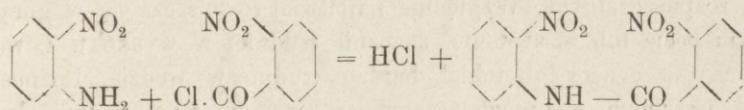
opisali Claisen i Shadwell¹⁾ jako ciecz żółta, przy znaczniejszem oziębieniu krystalicznie krzepnąca, która (jak w nocie uzupełniającej Claisen i Thompson²⁾ podali) nawet w próżni nie ulatnia się bez rozkładu, lecz poniżej ciepłoty wrzenia rozkłada się z wybuchem. Podania ich w całości potwierdzamy. Znaleźliśmy, że by uniknąć niemiłych wybuchów, których ofiarą staje się cały w danej chwili przerabiany materiał, należy odpędzać tlenochlorek fosforu (powstały z działania pięciochlorku fosforu na kwas o-nitrobenzoesowy) z wytworu działania w próżni około 30 do 40 mm. słupa rtęci w ciepłocie kąpeli wodnej; w tych warunkach w kolbie pozostający olej może być wprost użyty do kondensacyi z nitraniliną. Jeżeli tlenochlorek fosforu odpędzamy z cieczy przez ogrzewanie na siatce lub w łaźni piaskowej w ciśnieniach znacznie wyższych, jak np. 300 mm. słupa rtęci, to nie można usunąć go zupełnie bez przegrzania chlorku o-nitrobenzoylowego, skoro bowiem ciepłota cieczy osiągnie 130 lub 140°, wówczas wznosi się raptownie wyżej do około 170°, granica, w której następuje wybuchowy rozkład całego materiału.

Zachowując wyżej podane warunki działania, można bez obawy

¹⁾ L. Claisen und I. Schadwell: Ber. d. d. chem. Ges. XII. 351.

²⁾ L. Claisen und C. M. Thompson: Ber. d. d. chem. Ges. XII. 1943.

przerabiać w jednej partyi gram-drobinowe ilości materyałów, tj. 167 g. kwasu o-nitrobenzoesowego i 208·5 g. pięciochlorku fosforu. Uzyskany z nich chlorek o-nitrobenzoyłowy miesza się w okrągłej kolbie ze 138 g. o-nitraniliny, przez co wywołuje się energiczną reakcyę, ujawniającą się silnem rozgrzaniem się materyałów i wydzielaniem się chlorowodu:

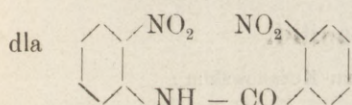


Ażebym ukończyć reakcyę, ogrzewa się kolbę w kąpieli wodnej tak długo, dopokąd uchodzi chlorowód, poczem stężałą krystaliczną masę nowego nitranilidu rozciera się w moździerzu, wodą przemywa i krystalizuje z lodowego kwasu octowego lub z wysokoku. Dla celów dalszej przeróbki wystarcza, gdy wodą przemyty produkt, przemyje się jeszcze wrzącym wyskokiem: do rozczywnu przejdą małe ilości niezmięnionej nitraniliny itp. na filtrze zaś pozostanie w wyskoku bardzo trudno rozpuszczalny o-nitrobenz-o-nitranilid, w masie wynoszącej 80 i więcej % ilości teoretycznie obliczonej.

I. 0·2330 g. istoty dały 0·4595 g. bezwodnika węglowego i 0·065 g. wody.

II. 0·19775 g. istoty dały 26·4 cm³ azotu w temperaturze 17·5°C pod ciśnieniem barometrycznem słupa rtęci 737 mm, co odpowiada 0·0296208 g. azotu.

Oblicza się



C ₁₈	156	54·35%
H ₉	9	3·13 „
N ₃	42	14·63 „
O ₅	80	27·87 „
	287	99·98

Znaleziono:

I	II
53·78%	—
3·09 „	—
—	14·97%

o-Nitrobenz-o-nitranilid oczyszczony przez krystalizowanie z wysokoku z dodatkiem węgla kostnych, tworzy blado-żółte, prawie bezbarwne igły o punkcie topienia się 167 — 168°C. Na światło jest bardzo wrażliwy: przez kilkomiesięczne działanie promieni słonecznych zmienia barwę w odcień ciemno-brunatny, i topnieje wtedy około 10° niżej, tj. około 157°. Frakeyonowaną krystalizacyą takiego produktu dochodzi się w części najłatwiej rozpuszczalnej do istoty czerwonej, skryształizo-

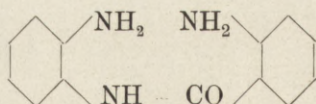
wanej w brodawki złożone z igiełek, która ogrzewana w rurce kurczy się w 127°, a topnieje w 133 do 136°; — gdy jednak tylko wierzchnie warstwy związku uległy zmianie, rozporządzałem na razie tak małymi ilościami nowej istoty, że dokładniej zbadać jej nie mogłem.

o-Nitrobenz-o-nitranilid należy do ciał w zwykłych rozczynnikach trudno rozpuszczalnych. Względnie najłatwiej rozpuszcza się w gorącym lodowym occie lub w acetonie, znacznie trudniej w wyskoku i węglowodorach jak benzol lub toluol, bardzo trudno w wodzie. Rozpuszcza się już na zimno w ługach żrących; z roztworu tego osadzają kwasy np. chlorowodowy, niezmienną istotę pierwotną, a to także w tych przypadkach, gdzie nitrozwiązek gotowano z ługiem alkalicznym. Również wielką trwałością na zmydlanie odznacza się o-nitrobenz-o-nitranilid wobec kwasów. Przez czterogodzinne ogrzewanie w zatopionej rurce, z nadmiarem zgęszcz. kwasu solnego, do 120° rozłożyła się zaledwie dziesiąta część ogólnej masy pierwotnego nitrozwiązku na kwas o-nitrobenzoesowy i o-nitranilinę. Spostrzeżenia te zastanawiają bardzo, szczególnie wobec dawniejszych prac S. Kleemanna¹⁾ nad zmydleniem niektórych nitracetaminów ługiem potasowym; o-nitracetanilid i jego analogi już w zwykłej ciepłocie zmydlają się: widocznie więc o trwałości acylaminu decyduje nie tylko położenie grupy nitrowej, lecz także w bardzo znacznym stopniu natura rodnia kwasowego.

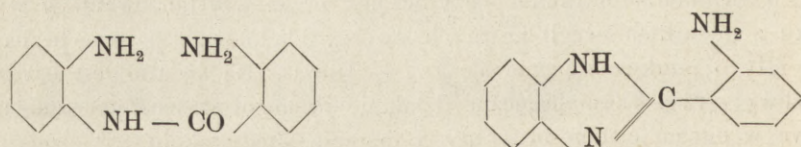
Redukcja o-nitrobenz-o-nitranilidu.

o-Aminobenz-o-aminoanilid.

(Opracowane wspólnie z p. Stanisławem Kozakowskim).



Z góry przewidywalismy, że przez redukcję o-nitrobenz-o-nitranilidu powstać mogą obok siebie



¹⁾ S. Kleemann: Ber. chem. Ges. XIX. 334.

α -aminobenz-o-aminoanilid i (β)-o aminofenylbenzimidazol — dlatego przeprowadziliśmy najpierw szereg wstępnych doświadczeń z rozmaitymi czynnikami redukcyjnymi w nadziei, że znajdziemy takie warunki, w których wyłącznie wytwarzać się będzie pierwszy lub drugi z powyższych produktów. Redukowaliśmy tedy pyłem cynkowym i kwasem octowym, cyną i kwasem solnym w roztworze wysokowym, pyłem cynkowym i kwasem solnym w roztworze wysokowym, cyną i kwasem solnym, a wreszcie chlorkiem cynawym i kwasem solnym. Znaleziliśmy, że rzeczywiście pewien czynnik redukcyjny sprzyja powstaniu jednego lub drugiego z obu powyższych ciał, lecz równie wielki jest przy tym samym czynniku redukcyjnym wpływ, jaki ma energia przebiegu działania na naturę wytworów. Przez redukcję pyłem cynkowym i 50-cio procentowym kwasem octowym lub cyną i kwasem solnym w roztworze wysokowym, powstaje prawie wyłącznie (β)-o-aminofenylbenzimidazol; natomiast cyna i zwykły surowy kwas solny c. g. 1:16, chlorek cynawy i kwas solny lub pył cynkowy i kwas solny w roztworze wysokowym doprowadzają do mieszaniny w przybliżeniu równych mas benzimidazolu i o-aminobenz-o-aminoanilidu.

Redukcję wykonywaliśmy zwykle z ilościami materiałów w przybliżeniu obliczonymi, kwasy wprowadzaliśmy w działanie w nadmiarze około 10%. Wydzielenie zasad odbywało się przez wyklócanie eterem wodnikiem sodowym zalkalizowanych wytworów działania, a następnie przez frakcyonowaną krystalizację z wysoku pozostałości eterowych lub przez wygotowywanie wyskokiem osadu, powstałego przez zalkalizowanie surowego wytworu redukcji i od tego niezależną ekstrakcję eterem alkalicznych filtratów, oddzielonych od powyższych osadów. Przy tym drugim rodzaju manipulacji z wyciągów wysokowych krystalizuje przeważnie o-aminobenz-o-aminoanilid, który jako silna zasada wydziela się w osadzie z cieczy alkalicznej — zaś z ekstraktów eterowych po oddestylowaniu eteru pozostaje głównie o-aminofenylbenzimidazol, który znów widocznie rozpuszcza się w alkalicznych cieczach przesyconych solami mineralnymi, w tych roztworach, które otrzymujemy, zadając surowe wytwory redukcji nadmiarem wodnika sodowego. Ostatni moment rozpuszczalności (β)-o-aminofenylbenzimidazolu w alkalicznych masach surowych wytworów działania dlatego z naciskiem podnoszę, że zasada z organicznych roztworzywników wykrystalizowana, w stanie czystym otrzymana, nie rozpuszcza się już w alkaliach. Tam, gdzie do redukcji użytą była cyna lub chlorek cynawy, okazało się racjonalnem podwójną sól cynową wykrystalizować z wytworu działania i przerobić osobno z pomocą alkaliów.

Ażeby dać obraz stosunków ilościowych rozważanej reakcyi przytaczam parę przykładów:

80 g. o-nitrobenz-o-nitranilidu zredukowałem 330 g. stałego chlorku cynawego i 440 g. surowego, 32% kwasu solnego. Reakcyja przebiega bardzo gwałtownie, wywiązane ciepło, pomimo ochładzania naczynia z zewnątrz, doprowadza treść kolby do wrzenia. Przez rozłożenie podwójnej soli cynowej wodnikiem sodowym i systematyczne wytrawianie wyskokiem, otrzymałem około 25 g. (β)-o-aminofenylbenzimidazolu i 10 g. zasady zawierającej głównie o-aminobenz-o-aminoanilid, p. top. od 120—170°, — co razem wzięte odpowiada około 60% ilości teoretycznie obliczonej. Charakterystycznym jest, że pomimo energicznej redukcji z ostatnich ługów wydzieliłem 0.5 g. pierwotnego, niezmienionego nitrozwiązku o p. top. 166°C.

20 g. nitrozwiązku, 37 g. cyny i 230 g. surowego kwasu solnego (c. g. 1.16) podgrzano w kąpeli wodnej celem nawiązania działania, a po przejściu impetycznej reakcyi dodano jeszcze 170 g. kwasu solnego i ogrzewano nad wolnym płomieniem na płytce asbestowej 4 godziny do temperatury blizkiej wrzenia. Wytwór ługiem zalkalizowany i eterem wykluczony dał 5.1 g. aminofenylimidazolu top. w 211°, 4.5 g. o-aminobenz-o-aminoanilidu top. około 125—135° i 4.5 gr. mieszaniny tych ciał, topniejącej od 150—175°; razem 14.1 g., co czyni około 90% ilości teoretycznie obliczonej. W doświadczeniu tem uderza, że pomimo znacznego nadmiaru kwasu solnego i kilkogodzinnego gotowania powstała tak wielka masa diaminozwiązku.

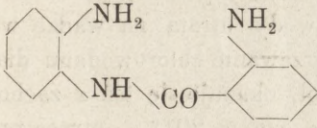
Z wytworów redukcji pyłem cynkowym i 50-procentowym kwasem octowym oddzielają się, szczególnie po dłuższem staniu na powietrzu, znaczne masy brunatnych, dokładnie nie badanych, bezpostaciowych produktów ubocznych, natury zasadowej.

Do czystego o-aminobenz-o-aminoanilidu prowadzi najprędzej frakcyonowana krystalizacya surowych zasad z eteru. Diaminozwiązek jest istotą śnieżno-białą, skryształizowaną w cieniutkie igielki, topniejącą w 129—130°. W organicznych rozczynnikach bardzo łatwo rozpuszczalny, tylko w eterze i ligroinie trudniej rozpuszczalny. W wodzie trudno rozpuszczalny. nierozpuszczalny w alkaliach, rozpuszczalny w kwasach. Z chlorkiem żelazowym nie daje reakcyi barwnej; w obojętnym wodnym rozczyńnię żółta barwa chlorku żelaza przyjmuje odcień nieco ciemniejszy; w rozczyńnię kwaśnym nawet tej zmiany barwy zauważyć nie można. Z dwuchromanem potasowym w rozczyńnię kwasu siarkowego daje osad brudno brunatny.

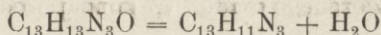
Rozbiory związku potwierdziły wzór $C_{13}H_{13}N_3O$:

I. 0.16625 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.41825 bezwodnika węglowego i 0.08875 g. wody.

II. 0.149 g. tej samej istoty dały 24.8 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym słupa rtęci 734 mm. w temperaturze 17.6°C, co odpowiada 0.027698 gr. azotu.

Oblicza się		Znaleziono:	
dla			
C ₁₃	156	68.72%	68.61%
H ₁₃	13	5.72 "	5.93 "
N ₃	42	18.50 "	—
O	16	7.04 "	18.59%
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	227	99.98%	—

o-Aminobenz-o-aminoanilid poddany suchej destylacji utracą wodę i zamienia się na (β)-o-aminofenylbenzimidazol:



Ogrzewany przez 3 godziny ze zgęszcz. kwasem solnym w kąpeli wodnej nie uległ głębszym zmianom, z kwaśnej cieczy po zalkalizowaniu wyciągnął eter pierwotną zasadę o p. top. 129°C.

Chlorowódan C₁₃H₁₃N₃O.2HCl + 2H₂O. o-Aminobenz-o-aminoanilid rozpuszcza się bardzo łatwo w rozwodnionym kwasie solnym, a z roztworu tego strąca zgęszczony kwas solny cieniutkie białe igielki, które pozostawione w cieczy, zamieniają się w ciągu kilkunastu godzin na grubsze, zbite, osłkowane kryształki. Oznaczenia chloru w materii osuszonej na powietrzu do stałej wagi wskazały, że sól ta zawiera dwie drobiny chlorowodu i dwie drobiny wody krystalizacyjnej.

I. 0.155 g. istoty dały 0.13286 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.03285 g. chloru.

II. 0.117 g. istoty dały 0.1021 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.02524 g. chloru.

Oblicza się		Znaleziono:	
	— NH ₂ .HCl	+ 2H ₂ O	I II
dla	C ₆ H ₄ — NH.CO.C ₆ H ₄ .HN ₂ .HCl		
	Ciężar drobinowy 335.74.	Chloru 21.06%	21.19% 21.57%

Oznaczenia wody krystalizacyjnej nie dały wyników dokładnych: wprawdzie utrata wody zaczyna się już w 105° — lecz w tej ciepłocie

odbywa się bardzo powoli (w godzinie 0·3%) — zaś w wyższych granicach temperatury, jak w 130°C — istota utracza nietylko wodę krystalizacyjną, lecz także wskutek wewnętrznego zagęszczania się drobiny diaminozwiązku na sól (β)-o-aminofenylbenzimidazolu trzecią drobinę; wodę konstytucyjną. Przez 5-cio godzinne suszenie w 130° stracił chlorowodan na wadze 14·88%, gdy tymczasem utracie dwóch drobin wody krystalizacyjnej z materyi powyższego wzoru odpowiada liczba 10·72%, wraze ujścia jeszcze trzeciej drobiny wody utrata na wadze wynosiłaby 16·08%. Że rzeczywiście przez ogrzewanie chlorowodanu diaminozwiązku powstaje pochodny benzimidazol, okazuje się też z zachowania się tej soli w rurce kapilarnej. Topnieje ona w 201° — utracą przytem parę wodną — tęższe, poczem topnieje ponownie, już jako chlorowodan (β)-o-aminofenylbenzimidazolu, około 260°. Próbką materyi ogrzana w kąpeli kwasu siarkowego do 205°, a następnie rozłożona amoniakiem dała po przekrystalizowaniu z wysokoku chemicznie czysty aminofenylbenzimidazol o p. top. 211°C.

Chloroplatynian $C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$ powstaje przez zadanie chlorowodanu chlorkiem platynowym w postaci żółtego, z pryzmatycznych krzysztalków złożonego osadu. W zimnej wodzie nierozpuszczalny. W rurce w 211° zmienia barwę w popielatą, potem czernieje lecz i w 330 nie topnieje.

0·156 g. istoty osuszonej na powietrzu pozostawiły po wyżarzeniu w tyglu 0·0475 g. platyny.

Oblicza się	Znaleziono
dla $C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$	
Platyny 194·3. 30·57%	30·45%

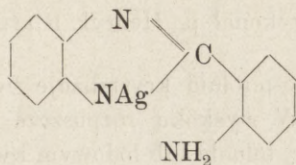
W uzupełnieniu charakterystyki dawniej opisanego (β)-o-aminofenylbenzimidazolu wytworzyłem jego

Sól srebrową $C_{13}H_{10}N_3Ag$. Powstaje jako osad biały z odcieniem śmietankowym, w wysokoku nierozpuszczalny, gdy wyskokowy rozczyln benzimidazolu zadamy najpierw amoniakiem a potem azotanem srebra. Po przemyciu na sączku wyskokiem i osuszeniu na powietrzu związek rozebrałem:

0·2619 g. istoty pozostawiły w tyglu 0·0882 g. srebra.

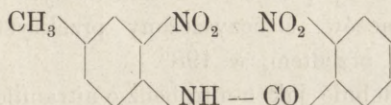
Oblicza się	Znaleziono.
dla $C_{13}H_{10}N_3Ag$	
Srebra 108 . 34·18%	33·64%

Przyjmuję, że w soli tej srebro zajmuje miejsce atomu wodu grupy imidowej



podobnie, jak to wykazali Bamberger i Lorenzen¹⁾ co do soli licznych prostych benzimidazoli.

o-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid.



Związek ten otrzymałem na drodze podobnej do tej, która posłużyła do wytworzenia jego prototypu, o-nitrobenz o-nitranilidu — tj. przez działanie chlorku o-nitrobenzoylowego na m-nitro-p-toluidynę; warunki reakcyi i oczyszczenie surowego wytworu odbywa się tu tak samo, jak w tamtym przypadku. Po dwukrotnem przekrystalizowaniu z lodowego kwasu octowego, topniał związek stale, i okazał w rozbiore liczby odpowiednie obliczonym.

I. 0.1545 g. istoty osuszonej w ekcykatorze dały 0.3175 g. bezwodnika węglowego i 0.066 g. wody.

II. 0.1725 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 21.2 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznem słupa rtęci 738 mm., w temperaturze 17°C, co odpowiada 0.023828 g. azotu.

III. 0.1395 g. istoty osuszonej w 100°C dały 17.2 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznem słupa rtęci 730 mm., w temperaturze 15.5°C, co odpowiada 0.01934 g. azotu.

Oblicza się

dla		
C ₁₄	168	55.82%
H ₁₁	11	3.65 "
N ₃	42	13.95 "
O ₅	80	26.58 "
	301	100.00%

Znaleziono.

	I	II	III
	56.03%	—	—
	4.74	—	—
	—	13.82%	13.86%
	—	—	—

¹⁾ Eugen Bamberger und Jul. Lorenzen: An. Chem. 273, 279.

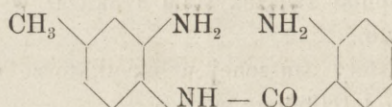
Rozbiory I i II wykonał p. Henryk Klarfeld, zaś III asystent Jan Nowák.

o-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid krystalizuje się w jasno-żółtych sztabkach, o p. top. 198°. W wysoku rozpuszcza się bardzo trudno, znacznie łatwiej w acetonie, toluolu lub lodowym kwasie octowym. Z dwóch pierwszych rozczywników krystalizuje się w cienkich, prawie białych igłach. W wodzie praktycznie nierozpuszczalny, rozpuszcza się barwą żółtą w wodnikach żrących. Odznacza się, rzecz dziwna, wielką trwałością wobec wodników alkalicznych: nawet mimo kilkogodzinne gotowanie w cieczy alkalicznej pozostaje niezmienny, wykryszalizowuje się z klarownych przesączów, a oczyszczony przekryszalizowaniem z wysoku, topnieje, jak przedtem, w 198°.

Na słońcu podobnie jak o-nitrobenz-o-nitranilid, zmienia barwę na ciemno-żółtą, a wreszcie brunatną.

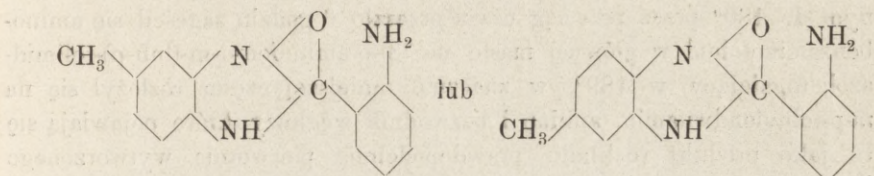
Redukcja o-nitrobenz-m-nitro-p-toluidu.

o-Aminobenz-m-amino-p-toluid.



o-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid redukowałem najczęściej cyną i kwasem solnym, raz tylko 40 g. nitrozwiązku zredukowałem chlorkiem cynawym (150 g.) i surowym kwasem solnym (200 g. kwasu c. g. 1.165 w 6°C). Do reakcyi wprowadzałem np. 68 g. nitrobenz-nitro-toluidu z 90 g. zgranulowanej cyny i 460 g. surowego kwasu solnego, nawiązywałem działanie przez ostrożne podgrzanie, a gdy pierwszy impet reakcyi przeminął, ogrzewałem jeszcze półgodziny na siatce do ciepłoty blizkiej wrzenia. Z ostyglych wytworów wydzielala się krystalizacya podwójnej soli cynowej, którą rozłożyłem na gorąco w zawiesinach wysokowych stężonym ługiem sodowym. Przez systematyczną przeróbkę tak tu otrzymanych cieczy wysokowych, jakoteż ługów soli cynowej, otrzymałem trzy różne produkty, z których ciała topniejące około 137 i 240° dały w rozbiorach analitycznych liczby bardzo podobne, tak zbliżone, że zgodność tę możnaby niemal przypisać zjawisku izomeryi, pojawiającej się w tym przypadku. Wobec jednak braku racjonalnych podstaw do przyjęcia takiego tłumaczenia, jestem raczej skłonny do przypuszczenia, że gdy ciało niżej topniejące jest właściwym o-amino-benz-m-amino-p-toluidem, to drugie wprawdzie zbliżone doń składem

procentowym, lecz różne stosunkami budowy drobinowej: należy może do grupy oxanhydrozasad, jest prawdopodobnie



(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-ox-tolimidazolem.

Trzeci związek powstający w procesie redukcyjnym jest (β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazolem, topniejącym w 189°C.

Ogólna wydajność tych zasad z owych 68 g. nitrozwiązku dochodzi w czystych produktach 30 g.

o-Aminobenz-m-amino-p-toluid krystalizuje się z wysoku w płytkach doskonale wykształconych, czworobocznych lub romboidalnie wydłużonych, a wówczas ściętych na kątach krótszej przekątnej; bezbarwny lub zabarwiony w odcień liliowy. Topnieje w 137°, w wyższych zaś temperaturach utracą wodę i zamienia się na (β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol, który z wysoku przekryształizowany jest śnieżno-biały, p. t. 189°C.

Rozbiory o-aminobenz-m-amino-p-toluidu dały następujące wyniki:

I. 0.2166 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.5592 g. bezwodnika węglowego i 0.1246 g. wody.

II. 0.1580 g. istoty dały 24.8 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym słupa rtęci 720 mm. w temperaturze 12°C, co odpowiada 0.027875 gr. azotu.

Oblicza się

dla		
C ₁₄	168	69.71%
H ₁₅	15	6.22 "
N ₃	42	17.43 "
O	16	6.64 "
	241	100.00%

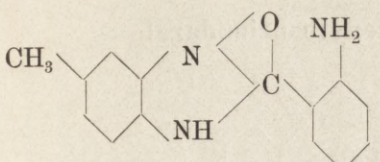
Znaleziono.

I	II
70.41%	—
6.39 "	—
—	17.64%
—	—

o-Aminobenz-m-amino-p-toluid rozpuszcza się bardzo łatwo w chloroformie i acetonie, miernie w gorącym wysoku i benzolu (krystalizuje się zeń w igielkach), nadzwyczaj trudno w eterze, ligroinie i w wodzie.

Oblicza się

dla



C ₁₄	168	70·29%
H ₁₃	13	5·44 "
N ₃	42	17·57 "
O	16	6·70 "
	<hr/> 239	<hr/> 100·00%

Znaleziono.

I	II
69·68%	—
6·51 "	—
—	17·39%
—	—

(β)-o-Aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol rozpuszcza się łatwo w chloroformie, acetonie i wysokoku, nadzwyczaj trudno w wodzie, benzolu i eterze. nierozpuszczalny w alkaliach, rozpuszczalny w kwasach; jego chlorowodan rozpuszcza się łatwo w zgęszczonym kwasie solnym, czem się odróżnia od chlorowodanu o-aminobenz-m-amino-p-toluidu, trudno rozpuszczalnego w zgęszczonym kwasie solnym.

Dokładniejsze zbadanie tej istoty, szczególnie ze względu na stosunki, w jakich ona pozostaje do o-aminobenz-m-amino-p-toluidu jest jeszcze w toku.

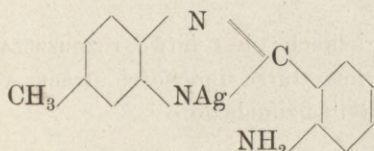
Podobnie jak najprostszy (β)-o-aminofenylbenzimidazol, tak i jego metylopochozny (β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol zamieniłem na

Sól srebrową C₁₄H₁₂N₃Ag i po osuszeniu na powietrzu z następującym wynikiem rozebrałem:

0·2840 g. istoty pozostawiły w tyglu 0·0918 g. srebra.

Oblicza się

na



Srebra 108	32·73%
------------	--------

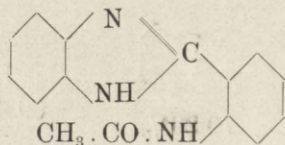
Znaleziono.

32·32%

Własności związku są analogiczne z podanymi dla soli srebrowej (β)-o-aminofenylbenzimidazolu.

II. Acylo pochodne (β)-o-aminofenylbenzimidazoli.

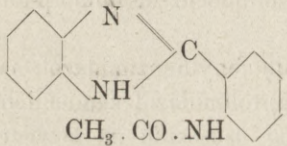
(β)-o-Acetaminofenylbenzimidazol.



Jeżeli równe masy (β)-o-aminofenylbenzimidazolu i bezwodnika octowego dwie lub trzy godziny pod rurą chłodnikową gotujemy a potem wlejemy w wodę, to strąca się jako główny wytwór osad biały etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu, a do przesącza przechodzi istota, którą z kwaśnej cieczy osadza amoniak w postaci żółtawych kłaczek, topniejących po oschnięciu około 205°. Przez przekryształowanie z wysoko podnieść można punkt topliwości na 213—214°, z wydzielaniem banieczek gazu.

0.0639 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.1643 g. bezwodnika węglowego i 0.0331 g. wody.

Oblicza się

dla		
	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$	
C_{15}	180	71.71%
H_{13}	13	5.18 "
N_3	42	16.73 "
O	16	6.38 "
	<hr/>	
	251	100.00%

Znaleziono.

70.12%

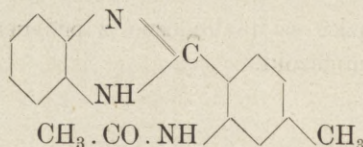
5.75 "

—

—

Związek ten krystalizuje w igielkach; jest łatwo rozpuszczalny w organicznych rozczynnikach. W temperaturze topliwości utracą wodę i zamienia się na etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.

(β)-o-Acetamino-p-tolylbenzimidazol.



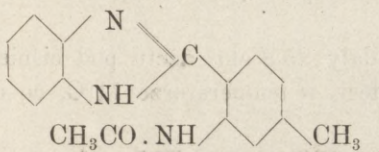
Związek ten znajduje się obok odpowiedniej zasady etenylowej w wytworze działania bezwodnika octowego na (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol i na podstawie swej nieznacznej w wysoku rozpuszczalności łatwo może być oddzielony w stanie czystym. Krystalizuje się w cieniutkich igielkach barwy i połysku surowego jedwabiu, które przy powolnem w rurce ogrzewaniu miękną w 250° , a topnieją z wyszumieniem w 255° .

P. Karol Dziewoński rozebrał tę istotę z następującym wynikiem:

I. 0.2045 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.547 g. bezwodnika węglowego i 0.1067 g. wody.

II. 0.1012 g. tej samej istoty dały 15 cm^3 azotu pod ciśnieniem barometrycznem słupa rtęci 732 mm., w temperaturze 19.5°C , co odpowiada 0.016555 g. azotu.

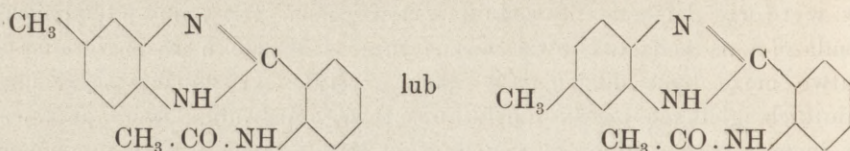
Oblicza się

dla		
	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$	CH_3
C_{16}	192	72.46%
H_{15}	15	5.66 "
N_3	42	15.85 "
O	16	6.03 "
	<hr/> 265	<hr/> 100.00%

Znaleziono.

I	II
73.01%	—
5.80 "	—
—	16.35%
—	—

(β)-o-Acetamino-p-tolylbenzimidazol jest nadzwyczaj trudno rozpuszczalny niemal we wszystkich częściej używanych organicznych rozczynnikach, łatwiej rozpuszcza się tylko w gorącym lodowym kwasie octowym; w wodzie praktycznie nierozpuszczalny. Ma charakter zasad, rozpuszcza się w rozwodnionych mineralnych kwasach już na zimno, a z rozczynów tych wydzielają go amoniak lub alkalia w postaci kłaczkowatego białego osadu. Przez ogrzanie powyżej punktu topienia, najlepiej przez przedestylowanie z przegiętej probierki, utracą wodę i zamienia się na etenyl (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol, który topnieje w 188°C . Jest trwały na działania alkaliów, nie uległ zmianie pomimo parogodzinnego gotowania z ługiem sodowym. Jego wyżej podany punkt topienia i wyszumienia (255°C) nie jest dość ostry; w wytworach rozmaitych otrzymywań można go łatwo wyznaczyć o 10 lub 15° wyżej, co zależy głównie od szybkości ogrzewania kąpieli.

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

Przez gotowanie (β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazolu z bezwodnikiem octowym lub lepiej jeszcze przez kilkogodzinne gotowanie o-aminobenz-m-amino-p-toluidu z bezwodnikiem octowym i przedestylowanie wytworu działania otrzymuje się w granicach 320 — 380° bursztynowozółte, szkliste destylaty, w frakcyach wyższych zabarwione czerwonawo, które bardzo powoli krystalicznie tężeją. Istota ta po kilkakrotnem przekryształowaniu z toluolu miękła nieco w 187°, topniała dość ostro w 193°, a w rozbiorach okazała się odpowiednim pochodnym acylowym.

I. 0·1584 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 22 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 734 mm. słupa rtęci w temperaturze 13°C, co odpowiada 0·025102 g. azotu.

II. 0·1886 g. tej samej istoty dały 25·8 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 746·5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 11°C, co odpowiada 0·03021 g. azotu.

III. 0·1443 g. istoty osuszonej w 106°C, dały 20·5 cm³ azotu, pod ciśnieniem barometr. słupa rtęci 724 mm., w temperaturze 15°C, co odpowiada 0·022857 g. azotu.

IV. 0·1292 g. istoty osuszonej w 106° dały 18·7 cm³ azotu, pod ciśnieniem barometrycznym 720 mm. słupa rtęci, w temperaturze 13·5°C, co odpowiada 0·020869 g. azotu.

Oblicza się

dla						
	CH ₃ ·CO·NH					
C ₁₆	192	72·45%				
H ₁₅	15	5·66 "				
N ₃	42	15·85 "				
O	16	6·04 "				
	<hr/>	<hr/>				
	265	100·00%				

Znaleziono.

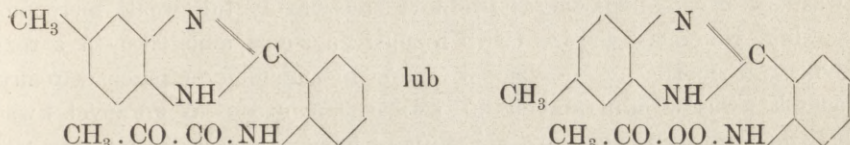
	I	II	III	IV
	—	—	—	—
	—	—	—	—
	15·85%	16·02%	15·84%	16·15%

(β)-o-Acetaminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol jest w chloroformie, acetonie, alkoholu i aromatycznych węglowodorach z szeregu benzolu, łatwo rozpuszczalny, natomiast praktycznie prawie nierozpuszczalny w eterze ligroinie i w wodzie. Ta prawie zupełna nierozpuszczalność w eterze

i ligroinie odróżnia niniejszy acylopochozny od odpowiadającej mu zasady etenylowej, od w surowych produktach towarzyszącego mu zawsze etenyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazolu, który w tych rozczynnikach a także we wszystkich innych jest bez porównania łatwiej rozpuszczalny.

(β)-o-Acetaminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol ma charakter zasadowy. Krystalizuje się z toluolu w słonkowo żółtych, nerkowatych i gronowatych agregatach, które mają strukturę promienisto-krystaliczną.

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



Skoro ostrożnie nad wolnym płomieniem ogrzeje się równe masy kwasu pyrogroonowego i (β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazolu, to natychmiast nawiązuje się energiczna reakcja, którą doprowadza się do końca przez dwugodzinne gotowanie z dodatkiem wysokoku, który zapobiega przepaleniu materii organicznej. Po usunięciu z wytworu działania przez wygotowanie wyskokiem części łatwiej rozpuszczalnych, krystalizuje się żółta pozostałość z lodowego kwasu octowego, w którym w temperaturach wrzenia nowa istota dość łatwo się rozpuszcza, a w miarę ostygnięcia wydziela się z roztworu w nadzwyczaj cienkich, mikroskopowych, kanarkowo-żółtych igielkach, topniejących z wyszumieniem w 254°C.

I. 0.4538 g. istoty osuszonej na powietrzu utraciły w 104° 0.0526 g. wody. Woda krystalizacyjna uchodzi częściowo już w eksykatorze.

II. 0.2407 g. istoty osuszonej w 104° dały 0.6154 g. bezwodnika octowego i 0.1159 g. wody.

III. 0.1347 g. tej samej istoty dały 17.5 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 737 mm słupa rtęci w temperaturze 16.3°C, co odpowiada 0.01974 gr. azotu.

Oblicza się

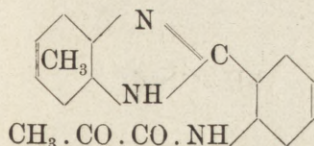
Znaleziono.

dla C₁₇H₁₅N₃O₂ + 2H₂O

I

Wody 10.94%

11.59%



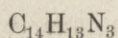
			II	III
C ₁₇	204	69·62 ^o / _o	69·48 ^o / _o	—
H ₁₅	15	5·12 „	5·35 „	—
N ₃	42	14·34 „	—	14·65 ^o / _o
O ₂	32	10·92 „		
	293	100·00 ^o / _o		

(β)-o-Pyrogroonaminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol jest we wszystkich, częściej używanych, organicznych rozczynnikach, z wyjątkiem lodowego kwasu octowego, nadzwyczaj trudno rozpuszczalny lub wcale nierozpuszczalny. Natomiast bardzo łatwo rozpuszcza się w amoniaku, a z roztworu tego można go osadzić w stanie niezmienionym przez ostrożny dodatek kwasów mineralnych np. kwasu siarkowego. W gorących kwasach mineralnych jak np. w solnym, nowy związek rozpuszcza się. W wrzącej wodzie bardzo mało rozpuszczalny, ulega zapewne w tym roztworze dysocjacji, zczerwienia bowiem niebieski papier lakmusowy.

W gorącej fenyhydracynie rozpuszcza się bardzo łatwo z objawami zachodzącej reakcji: krystalicznie skrzepły wytwór działania po przemyciu na sączku wysokim i po osuszeniu na porcelanie, topniał w 189°, a w rozbiórce okazał się czystym (β)-o-aminofenyltolimidazolem.

I. 0·129 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 21·8 cm³ azotu pod ciśnieniem 735·5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 20·5°, co odpowiada 0·024054 g. azotu.

Oblicza się dla



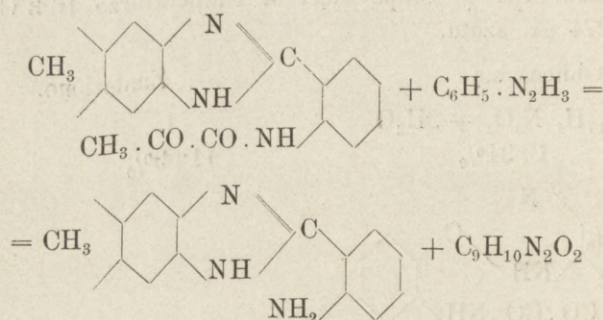
Azotu 18·83^o/_o

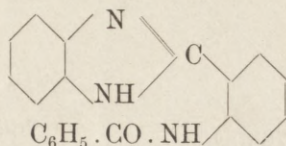
Znaleziono.

I

18·64^o/_o

Fenyhydracyna sprowadziła tedy rozkład pierwotnego materiału na (β)-o-aminofenyltolimidazol i hydracon kwasu pyrogroonowego, podług równania:



(β) -o-Benzaminofenylbenzimidazol.

Jak już zaznaczyłem we wstępie, powstaje z (β) -o-aminofenylbenzimidazolu działaniem odczynnika Schotten'a zamiast dibenzoylofenylen-diaminu, prosty benzoylo pochodny pierwotnego benzimidazolu, tj. (β) -o-benzaminofenylbenzimidazol. Na taki rezultat działania pozostaje bez wpływu czy operujemy na zimno lub na gorąco, czy użyjemy do działania obliczonych ilości chlorku benzoylowego i wodnika sodowego czy bardzo znacznego nadmiaru tych odczynników. Zarówno wtedy, gdy np. 4 g. benzimidazolu ogrzewałem do wrzenia z 30 g. wody, 3 g. chlorku benzoylowego i 3 g. pięćdziesięcioprocentowego ługu sodowego, jak i wówczas, gdy w systemie tego samego ilościowego składu przeprowadziłem reakcję w zwykłej temperaturze przez kilkogodzinne skłócanie cieczy lub gdy na 1 gr. zasady zużyłem do działania w zwykłej temperaturze aż 46 cm³ dziesięcioprocentowego ługu sodowego i 6 cm³ chlorku benzoylowego — otrzymałem zawsze jako jedyny wytwór działania (β) -o-benzaminofenylbenzimidazol i z nadmiaru użytego chlorku pochodzący benzoan sodowy. W cieczy alkalicznej zawieszony wytwór działania oblicza się w każdym przypadku najpierw przez przemycie wodą i osuszenie, potem płucze się go eterem, a pozostałość krystalizuje się z wrzącego wyskoku. Po ostygnięciu znajdują się w cieczy wełniste masy prawie białych igiełek produktu topniejącego w 251°C. Z ługów pokształtnych wydobyć można dalsze ilości tej samej istoty, o punkcie topienia czasem znacznie niższym: takie zanieczyszczone frakcje lepiej jest przez suchą destylację przerobić na benzenyl- (β) -o-aminofenylbenzimidazol. Podobne frakcje znajdują się też w eterowych przepłuczynach pierwotnego surowego produktu, tam obok znaczniejszych mas kwasu benzoowego. Główne partye kwasu benzoowego, są zawarte w pierwszym alkalicznym przesączu.

Istota topniejąca w 251° dała w rozbiórce następujące liczby:

I. 0.2213 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.6214 g. bezwodnika węglowego i 0.0982 g. wody.

II. 0.1154 g. tej samej istoty dały 14.6 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym słupa rtęci 729 mm. w temperaturze 18°C, co odpowiada 0.016162 g. azotu.

Oblicza się

dla

$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH$

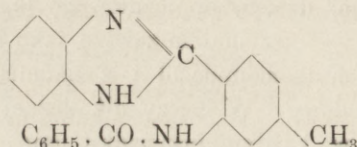
Znaleziono.

	I	II
C_{20}	76·58%	—
H_{15}	4·93 „	—
N_3	—	14·00%
O	—	—
	313	100·00%

C_{20}	240	76·68%
H_{15}	15	4·79 „
N_3	42	13·42 „
O	16	5·11 „
	313	100·00%

(β)-o-Benzaminofenylbenzimidazol rozpuszcza się dość łatwo w gorącym wyskoku, jeszcze łatwiej w acetonie; trudniej rozpuszczalny w aromatycznych węglowodorach, jak w benzolu lub toluolu. W zwykłym eterze i w wodzie bardzo trudno rozpuszczalny. Ma obojętny charakter chemiczny. Przez suchą destylację utracą drobinę wody i daje benzenyl (β)-o-aminofenylbenzimidazol.

(β)-o-Benzamino-p-tolylbenzimidazol.



W działanie wprowadzam 10·6 g. o-amino-p-tolylbenzimidazolu w 60 g. wody, 2 g. wodnika sodowego i 7·5 g. chlorku benzoylowego (teoretycznie oblicza się na jedną gr.-drobinę chlorku benzoylowego 6·5 g.) i mieszaninę tę ogrzewam przez dwie godziny do wrzenia pod rurą chłodnikową. Zielonawo-szare masy wytworu działania dokładnie wodą przemyłem, osuszyłem i najpierw wygotowałem eterem a potem wyskokiem. W eter przechodzi kwas benzoosowy, w głównej masie zawarty zresztą w cieczy alkalicznej, w pierwszych wyciągach wyskokowych o intensywnej ciemno-niebieskiej fluorescencji, znajduje się obok wytworu głównego w bardzo małej ilości w ciągu benzoylowania powstający barwny (szafirowy?) wytwór uboczny. Zupełnie czysty, śnieżno-biały (β)-o-benzamino-p-tolylbenzimidazol wydziela się w postaci igiełek cienkich z późniejszych wyciągów. Ponieważ materya nowa jest w acetonie znacznie łatwiej rozpuszczalna niż w wyskoku, więc do krystalizowania można ze skutkiem użyć tego rozczynnika, jednak z drugiej strony krystalizowanie z acetonu ma tę niedogodność, że trwa dłużej,

wskutek powolniejszego wydzielania się istoty, a formy krystaliczne nie są tak piękne, jak w przypadkach użycia wysokoku.

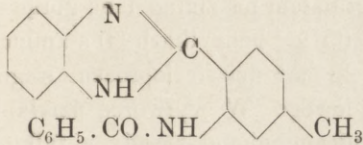
Istotę osuszoną na powietrzu rozebrał p. Karol Dziewoński z następującym skutkiem:

I. 0·2035 g. istoty dały 0·5692 g. bezwodnika węglowego i 0·0945 g. wody.

II. 0·1063 g. istoty dały 12·4 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym słupa rtęci, w temperaturze 14·5°C, co odpowiada 0·014036 g. azotu.

Oblicza się

dla



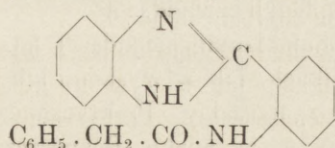
C ₂₁	252	77·07%	I	76·26%	—
H ₁₇	17	5·19 "	I	5·16 "	—
N ₃	42	12·84 "	—	—	13·20%
O	16	4·90 "	—	—	—
	<u>327</u>	<u>100·00%</u>			

Znaleziono.

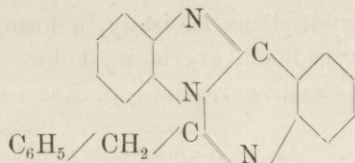
(β)-o-Benzamino-p-tolylbenzimidazol topnieje w 268°; jest bardzo trudno rozpuszczalny lub nawet praktycznie nierozpuszczalny we wszystkich częściej używanych organicznych rozpuszczalnikach, z wyjątkiem lodowego kwasu octowego, w którym łatwo się rozpuszcza. Nierozpuszczalny w amoniaku, trudno rozpuszczalny w stężonym kwasie solnym. Przez kilkogodzinne ogrzewanie w rurze zatopionej ze zgęszczonym kwasem solnym, rozpada on wskutek zmydlenia na chlorowodan (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu i kwas benzoowy. Chlorowodan ten topniał około 270°, a wydzielona zeń działaniem amoniaku wolna zasada topniała w 203°C.

Przez suchą destylację zamienia się (β)-o-benzamino-p-tolylbenzimidazol na odpowiednią benzenylową dianhydrozasadę, topniejącą w 241°C.

(β)-o-Fenylacetaminofenylbenzimidazol.



Związek tej struktury otrzymałem z odpowiedniej dianhydrozasady, tj. z benzyلكarb-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu



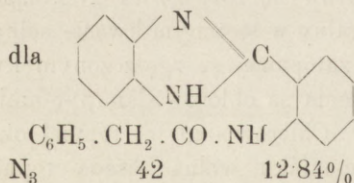
przez reakcyę benzoylowania podług Schotten'a i Baumann'a.

W działaniu tem zamiast spodziewanego rozkładu pierścienia benzimidazolowego i wytworzenia się dibenzoylfenylendiaminu, zaszło hydrolytyczne przyłączenie się składników wody w charakterystycznym dla dianhydrozwiązków sześcioczłonowym pierścieniu.

Reakcyę benzoylowania uskuteczniałem na zimno i na gorąco z jednakowym skutkiem, biorąc np. 0.65 g. benzylkarb-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu, topniejącego w 196° , 28 cm^3 dziesięcioprocentowego ługu sodowego i 3.2 cm^3 chlorku benzoylowego. W wytworze działania pozostawała główna masa pierwotnej, niezmienionej zasady a tylko w ługach pokształtnych, pochodzących z krystalizowania tej zasady, znajdowałem małe ilości istoty nowej, która po należytem oczyszczeniu okazała się w rozbiornie, a jeszcze bardziej na podstawie przemiany w procesie suchej destylacyi, (β)-o-fenylacetaminofenylbenzimidazolem.

I. 0.1476 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 16.7 cm^3 azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 724 mm słupa rtęci w temperaturze 15.8°C , co odpowiada 0.018537 g. N.

Oblicza się



Znaleziono.

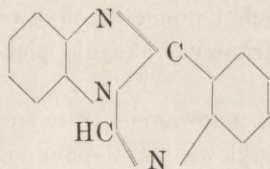
I

12.56%

Nowy związek krystalizuje się z wysokoku w cieniutkich igielkach, które topnieją ostro w 240° , poczem wskutek utraty wody ciecz w włoskowatej rurce silnie się pieni. Na sucho przedestylowana materya acylozwiązków zamienia się na dianhydrozasadę, topniejącą w 196° , tj. na benzylkarb-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.

(β)-o-Fenylacetaminofenylbenzimidazol łatwo się rozpuszcza w organicznych rozczynnikach, jak w wysokoku lub benzolu, nawet w eterze jest on dość łatwo rozpuszczalny. Praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Nierozpuszczalny w amoniaku. Rozpuszcza się w zgęszcz. kwasie solnym, jednak zapewne ulega przez to dalej idącym zmianom, zmydleniu lub może kondensacyi.

III. Dianhydropochodne.

Metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.

Przez całodzienne gotowanie równych mas (β)-o-aminofenylbenzimidazolu i bezwodnego kwasu lub amidu mrówkowego, otrzymane wytwory działania wlewa się w wodę lub poddaje suchej destylacji, najlepiej z probierek przegiętych pod kątem rozwartym. Z wody wydobyte zakrzepłe masy, lub w szklivią stężałe suche destylaty oczyszcza się przez krystalizowanie z gorącego wysokoku: wydziela się wówczas jako pierwsza, w wysokoku najtrudniej rozpuszczalna frakcja, istota skryształizowana w igiełkach lub blaszkach, topniejąca w 227°C. Frakcje łatwiej rozpuszczalne, topnieją niżej, a zawierają prawdopodobnie odpowiedni acylopochozny aminofenylbenzimidazolu.

Rozbiory stwierdziły, że materya w 227° topniejąca, jest najprostszym dianhydropowiązkiem, pierwszym członem w szeregu homologicznym zasad, ogólnego wzoru $C_nH_{2n-10}N_3$.

I. 0·2388 g. istoty dały 0·6720 g. bezwodnika węglowego i 0·0941 g. wody.

II. 0·1003 g. istoty dały 16·6 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 733 mm. słupa rtęci, w temperaturze 8·9°C, co odpowiada 0·019259 g. azotu.

Oblicza się

dla		
	CH	
C_{14}	168	76·71%
H_9	9	4·11 "
N_3	42	19·18 "
	<hr/>	<hr/>
	219	100·00%

Znaleziono.

	I	II
	76·66%	—
	4·37 "	—
	—	19·20%

Metenyl(β)-o-aminofenylbenzimidazol rozpuszcza się najtrudniej w eterze, nieco łatwiej w wrzącej benzynie, łatwo rozpuszcza się w wy-

skokach i węglowodorach jak benzol, toluol itp. Bardzo łatwo rozpuszcza się w wrzącym acetonie, najłatwiej, już na zimno, w chloroformie. W wrzącej wodzie nadzwyczaj trudno rozpuszczalny (zwyż 1 na 1000), nierozpuszczalny w amoniaku i zimnych ługach alkalicznych. Rozpuszcza się w organicznych i mineralnych kwasach. Rozczyn w silnie rozcieńczonym kwasie siarkowym okazuje piękną, bladzielonawą fluorescencyę.

Przez jednogodzinne gotowanie z rozcieńczonym ługiem sodowym, rozkłada się zasada metenyłowa na (β)-o-aminofenylbenzimidazol, topniejący ostro w 211°C. Kryształki tej istoty były intensywnie żółto zabarwione, czego nie dostrzegałem na istocie otrzymanej z metenyl(β)-o-aminofenylbenzimidazolu przez dłuższe, bo dziewięciogodzinne gotowanie z ługiem sodowym, widocznie powstał w pierwszym przypadku jako produkt uboczny w małej ilości jakiś złoto-żółty barwik.

Podobnie rozkłada się zasada metenyłowa przez działanie kwasów, np. przez jednogodzinne ogrzewanie ze zgęszcz. kwasem siarkowym do 110°C. Z wytworu działania wydzieliłem w 211° topniejący (β)-o-aminofenylbenzimidazol; w ługach poksztalnych pozostała jakaś niżej topniejąca zielonawo-żółta istota, która w rozczynie wysokowym fluoryzowała bardzo silnie zielonawo-niebiesko, krystalizowała zeń w małych brodawkach złożonych, z koncentrycznie ugrupowanych igiełek, topniejących z wyszumieniem w 177°C. Tak samo jak zgęszczony kwas siarkowy, działają rozkładająco na najprostszą dianhydrozasadę i inne rozcieńczone kwasy; wyrzucenie z sześcioczłonowego pierścienia grupy metenyłowej zachodzi w ciągu kilku lub kilkunastu minut gotowania rozczyńców chlorowodanu lub azotanu zasady metenyłowej, okoliczność utrudniająca otrzymanie czystych soli dianhydrozasady.

Nawet przez gotowanie z wodą zamienić można metenyl(β)-o-aminofenylbenzimidazol na (β)-o-aminofenylbenzimidazol, tylko reakcyja zachodzi tu bez porównania powolniej (10 do 20 godzin), wymaga wielkich mas wody i o ile pobieżne badania okazały, daje prócz zasady aminowej w 211° topniejącej, jeszcze inną, bliżej niezbadaną istotę, krystalizującą się w białych brodawkach, złożonych z koncentrycznie ugrupowanych, krótkich a grubych igiełek, które może wskutek przymieszki (β)-o-aminofenylbenzimidazolu, nie miały ostrego punktu topienia się, lecz miękły w 182°, a zupełnie spłynęły dopiero w 195°.

Cheąc lepiej poznać charakter najprostszej zasady metenyłowej, studyowałem jeszcze jej zachowanie się wobec czynników redukcyjnych i utleniających. Nie powiodło mi się jednak wydzielić z wytworu działania metalu sodu na rozczyzn zasady w wysoku amyłowym dokładnie określonych nowych materyj. Natomiast prostym był przebieg utlenienia

zasady kwasem chromowym w roztworze lodowego kwasu octowego: Rozczyn 1 g. metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu w 15 g. lodowego octu zadałem w kilku partiach roztworem 1 g. kwasu chromowego CrO_3 w 15 g. lodowego octu i ciecz przez dwie godziny gotowałem. W zielonym roztworze już w ciągu gotowania powstawał igielkowany biały osad, który po ostygnięciu na sączku zebrany, wodą przemity i z lodowego octu przekryształizowany, topniał w 334° , a w rozbiore okazał się czystym karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolem, zawierającym jedną drobinę krystalizacyjnego kwasu octowego:

0.1344 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 16.7 cm^3 azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 747 mm. słupa rtęci w temperaturze 13°C , co odpowiada 0.019393 g. azotu.

Oblicza się

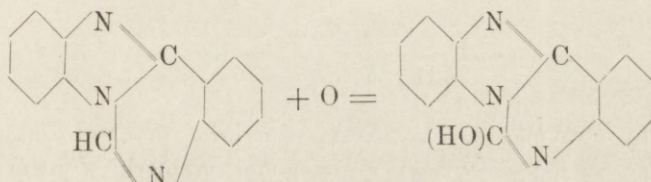
Znaleziono.

dla $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Azotu 42 . . 14.24

14.43%

Utlenienie to miało przebieg ilościowy; odbyło się podług schematu



dało istotę identyczną z produktem w dalszym ciągu opisanym, a otrzymanym z mocznika i (β)-o-aminofenylbenzimidazolu.

Mniej pomyślnym był przebieg utlenienia nadmanganianem potasowym w cieczy alkalicznej. Powstały w tym przypadku bardzo małe ilości karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu, obok bliżej jeszcze niezbadanej szkarłatno-czerwonej materii, mięknięcej w 280° , a topniejącej w 300° . Jest rzeczą prawdopodobną, że ta nowa, barwna istota tworzy się przez utlenienie (β)-o-aminofenylbenzimidazolu, który mógł powstać w systemie utlenianym jako pierwszorzędny wytwór z działania ługu alkalicznego na zasadę metenylową. Doświadczenia, zmierzające do wyjaśnienia tej kwestyi są w toku.

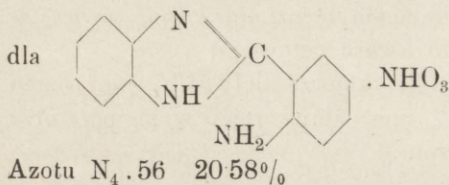
Metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol znosi bez zmiany działanie chlorku benzoylowego w cieczy alkalicznej.

Zaznaczyłem już wyżej, że usiłowania otrzymania soli metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu dały wyniki niepomyślne z powodu nietrwałości sześcioczołowego pierścienia dianhydrozasady wobec kwasów mineralnych: np. solnego lub azotowego. W obydwu przypadkach za-

miast soli dianhydrozasady, powstały sole (β)-o-aminofenylbenzimidazolu, co dla azotanu stwierdziłem nawet przez oznaczenie azotu.

0.1036 g. istoty osuszonej w 104° dały 19.2 cm^3 azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 734 mm. słupa rtęci w temperaturze 18.8°C , co odpowiada 0.021312 g. azotu.

Oblicza się

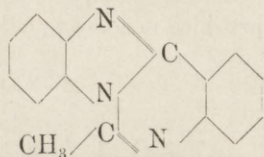


Znaleziono.

20.75%

Etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.

(Opracowane wspólnie z p. Stanisławem Kozakowskim).



Ażeby otrzymać szybko czystą etenylową dianhydrozasadę najlepiej poddać suchej destylacji z przegiętej probierki wytwór kilkogodzinnego gotowania pod rurą chłodnikową równych mas (β)-o-aminofenylbenzimidazolu i bezwodnika octowego. Krystalicznie skrzepłe destylaty okazują po dwukrotnem przekrystalizowaniu z wysokoku stały punkt topienia się w $177 - 178^{\circ}$. Jeżeli wytwór gotowania benzimidazolu z bezwodnikiem nie destyluje się, lecz wlewa w wodę, to prócz głównego w $177 - 178^{\circ}$ topniejącego produktu, wydzielić można z ługów pokształtnych tej istoty małe ilości bliżej niezbadanej materii bardzo łatwo już w zimnym wysokoku rozpuszczalnej, krystalizującej w igiełkach topniejących w 171° ; zaś z kwaśnych wodnych przesączy, oddzielonych od surowego stałego produktu acetylowania, strąca dodatek amoniaku kłaczkowatą istotę (β)-o-acetaminofenylbenzimidazolu, która po wykrystalizowaniu z wysokoku topniała w 213° z wydzieleniem banieczek gazów.

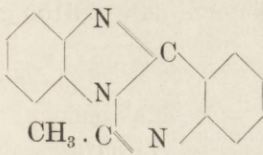
Istota topniejąca w $177 - 178^{\circ}$ dała w rozbiórce liczby zgodne z obliczonymi dla etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu.

I. 0.1485 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0.4175 g. bezwodnika węglowego i 0.06625 g. wody.

II. 0.125 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 19.5 cm^3 azotu

pod ciśnieniem atmosferycznym 746 mm. słupa rtęci w temperaturze 15·5°C, co odpowiada 0·02236 g. azotu.

Oblicza się

dla		
	CH ₃ ·C	
C ₁₅	180	77·25 ⁰ / ₀
H ₁₁	11	4·72 "
N ₃	42	18·03 "
	<hr/>	<hr/>
	233	100·00 ⁰ / ₀

Znaleziono.

			I	II
			76·67 ⁰ / ₀	—
			4·95 "	—
			—	17·89 ⁰ / ₀

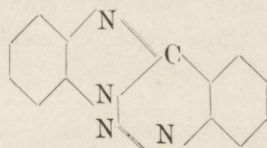
Etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol krystalizuje się w twardych, pryzmatycznych kryształkach, topniejących w 177 — 178°. Rozpuszcza się na gorąco łatwo w używanych zwykle organicznych rozczynnikach, trudno w eterze i ligroinie. Praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Nierozpuszczalny w alkaliach, rozpuszczalny w kwasach. Z jego soli rozebrano:

Chlorowodan C₁₅H₁₁N₃·2HCl, który krystalizuje się w cieniutkich igielkach, topniejących przy powolnem ogrzewaniu około 252°. Istota ta, raz w stanie stałym otrzymana, rozpuszcza się już tylko bardzo trudno w rozcieńczonym kwasie solnym.

I. 0·20025 g. soli osuszonej na powietrzu dały 0·191853 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0·047443 g. chloru.

	Oblicza się	Znaleziono.
dla C ₁₅ H ₁₁ N ₃ ·2HCl		I
Chloru	23·14 ⁰ / ₀	23·69 ⁰ / ₀

Przez działanie azotynu sodowego na chlorowodan etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu, otrzymaliśmy azimid¹⁾, topniejący w 208° struktury



Przez redukcję 3 g. etenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu, rozpuszczonego w 300 cm³ wysoku amyłowego z czterema gramami sodu

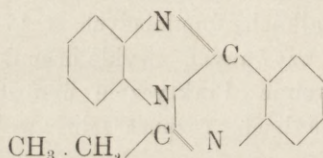
¹⁾ Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. m.-przyr. 35. 77.

metalicznego otrzymaliśmy w 211° topniejący (β)-o-aminofenylbenzimidazol, to znaczy, że ten silny redukcyjny czynnik spowodował rozkład sześciocząłowego pierścienia dianhydrozasady. Rozbiorem wytworu działania stwierdzono słuszność powyższych poglądów:

0.11525 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0.3155 g. bezwodnika węglowego i 0.0635 g. wody.

Oblicza się			Znaleziono.
dla $C_{11}H_{11}N_3$			
C_{11}	132	74.64%	74.65%
H_{11}	11	5.26 "	6.11 "
N_3	42	20.09 "	—
	185	99.99%	

Propenyl-(β)-o aminofenylbenzimidazol.

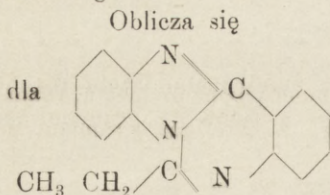


W stosunku drobinowym zmieszane materye 2.1 g. aminofenylbenzimidazolu i 1 g. (zamiast 0.75 g.) amidu propionowego $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ ogrzewałem 6 godzin pod krótką rurą chłodnikową nad wolnym płomieniem na asbeście do słabego wrzenia, poczem z przegiętej probierki przedestylowałem wytwór działania. Przez dwukrotne przekryształizowanie z wrzącego wysokoku otrzymałem istotę nową w formie zbitych a twardych kryształków, topniejących w 147°, a miękających trochę w 144°.

I. 0.27035 g. istoty osuszonej w 100° dały 0.7758 g. bezwodnika węglowego i 0.14475 g. wody.

II. 0.23325 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 37.6 cm^3 azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 730 mm słupa rtęci w temperaturze 15.5°, co odpowiada 0.042172 g. azotu.

III. 0.1078 g. tej istoty dały 16.6 cm^3 azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 728 mm . słupa rtęci w ciepłocie 11°, co odpowiada 0.018924 g. N.



			Znaleziono.		
			I	II	III
C ₁₆	192	77·73 ⁰ / ₀	78·26 ⁰ / ₀	—	—
H ₁₃	13	5·26 „	5·95 „	—	—
N ₃	42	17·00 „	—	18·0 ⁰ / ₀	17·55 ⁰ / ₀
<hr/>					
	247	100 00 ⁰ / ₀			

Propenyldianhydrozwiązek rozpuszcza się łatwo w wrzącym eterze, benzolu, alkoholu i t. p. bardzo trudno w wodzie; nierozpuszcza się w łupku sodowym. Z eteru krystalizuje się w białych cieniutkich igiełkach, z benzolu w drzewiasto pozrastanych grubszych igłach, topniejących w 247°.

Chlorowodan C₁₆H₁₃N₃·2HCl + 1/2H₂O krystalizuje w długich białych igłach, zawierających pół drobiny wody krystalizacyjnej.

I. 0·3296 g. istoty osuszonej w eksykatorze utraciły w 104° 0·0067 g. wody.

II. 0·3229 g. istoty odwodnionej w 104° dały 0·3033 g. chlorku srebra, czyli 0·075004 g. chloru.

Oblicza się		Znaleziono.	
dla C ₁₆ H ₁₃ N ₃ ·2HCl + 1/2H ₂ O		I	II
Wody	2·73 ⁰ / ₀	2·03 ⁰ / ₀	—
dla C ₁₆ H ₁₃ N ₃ ·2HCl			
Chloru	22·14 ⁰ / ₀	—	23·23 ⁰ / ₀

Chloroplatyniany propenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu istnieją dwa, w jednym jest dianhydrozwiązek jednosilną w drugim dwusilną zasadą; wytworzenie jednej lub drugiej soli zależy od ilości chlorku platynowego, użytego w reakcyi i kwasowości cieczy.

Silnie ukwaszony gorący roztwór chlorowodanu propenyldianhydrozwiązku zadany chlorkiem platynowym, daje strąć żółty drobnych kryształków, składu

Chloroplatynian (C₁₆H₁₃N₃)₂H₂PtCl₆ + H₂O¹⁾. Krzysztalki po przemyciu na sączku zimną wodą i po osuszeniu tracą barwę żółtą; w rurce ogrzane ciemnieją w 260°, lecz i w 350° nie topnieją.

0·1188 g. istoty osuszonej na powietrzu pozostawiły po wyżarzeniu 0·025 g. platyny.

Oblicza się		Znaleziono.
dla (C ₁₆ H ₁₃ N ₃) ₂ H ₂ PtCl ₆ + H ₂ O		
Platyny	21·10 ⁰ / ₀	21·04 ⁰ / ₀

¹⁾ Wody krystalizacyjnej w soli wprost nie oznaczyłem, wzór powyższy podaję więc z zastrzeżeniem.

Z ługu pokształtnego powyższego chloroplatynianu zadanego dalszą masą chlorku platynowego, wykrystalizowała po zupełnem ostygnięciu sól żółtej zabarwiona, składu

Chloroplatynian $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. W rurce kapilarnej istota ta ciemnieje już w 220° , lecz i w 350° nie topnieje.

0·2048 g. soli osuszonej na powietrzu straciły w 105° 0·0074 g. wody.

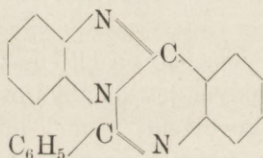
	Oblicza się	
	dla $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Znaleziono.
Wody	3·95%	3·61%

0·1974 g. istoty osuszonej w 105° dały 0·0577 g. platyny

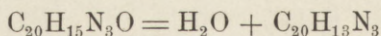
	Oblicza się	
	dla $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6$	Znaleziono.
Platyny	29·63%	29·23%

Propenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol utleniany w roztworze lodowego octu kwasem chromowym, w warunkach koncentracji podobnych do podanych poprzednio dla utleniania metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu, zamienia się na karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol $C_{14}H_9N_3O$, topniejący w 334° . Reakcja ma przebieg ilościowy.

Benzenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.



Zasadę tę otrzymałem przez przedestylowanie z przegiętej probierki opisanego poprzednio benzaminofenylbenzimidazolu top. w 251° :



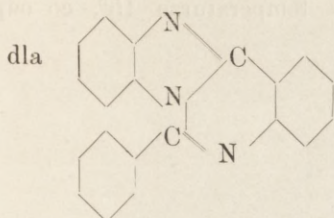
Krystalicznie skrzepły destylat przygotowałem do rozbioru przez przekrystalizowanie z większych mas wrzącego wysokoku.

I. 0·2248 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·6702 g. bezwodnika węglowego i 0·0934 g. wody.

II. 0·1245 g. istoty osuszonej na powietrzu dały $16\cdot5\text{ cm}^3$ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 736 mm. słupa rtęci, w temperaturze 18°C , co odpowiada 0·018447 g. azotu.

III. 0·2058 g. istoty dały 25 cm^3 azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 740·5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 10°C , co odpowiada 0·029162 g. azotu.

Oblicza się



	Oblicza się		Znaleziono.		
			I	II	III
C ₂₀	240	81·35%	81·31%	—	—
H ₁₃	13	4·41 „	4·61 „	—	—
N ₃	42	14·24 „	—	14·81%	14·17%
	295	100·00%			

Benzenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol krystalizuje się z wysoku w długich, jedwabisto-lśniących igłach, topniejących 239°. W roztworach organicznych związek ten wogóle łatwo się rozpuszcza, szczególnie łatwiej, bo już na zimno w chloroformie, nieco trudniej w benzolu, w wyskokach: etylowym, izobutylovym i t. p., trudno rozpuszcza się w eterze. Rozpuszczalny w kwasach, nierozpuszczalny w alkaliach.

Chlorowodan C₂₀H₁₃N₃·HCl. Otrzymano go przez rozpuszczenie zasady benzenylowej w wrzącym zgęszczonym kwasie solnym. Krystalizuje się w tabliczkach pozrastanych w kulkowate skupienia, które w 235° wyszumowują.

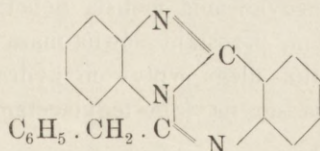
0·2389 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0·1116 g. chlorku srebra.

Oblicza się

Znaleziono.

	Oblicza się	Znaleziono.
dla C ₂₀ H ₁₃ N ₃ ·HCl		
Chloru	10·70%	11·44%

Benzykarb-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.



Dobrze roztartą mieszaninę równodrobinowych mas (β)-o-aminofenylbenzimidazolu i kwasu fenylactowego, zwilżoną estrem etylowym kwasu fenylactowego ogrzewałem dwanaście godzin nad wolnym płomieniem pod rurą chłodnikową. Wytwór działania oczyściłem przez krystalizowanie z wysoku.

I. 0·2019 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0·6053 g. bezwodnika węglowego i 0·0936 g. wody.

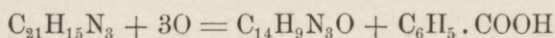
II. 0.1527 g. tej samej istoty dały 18.4 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 715 mm. słupa rtęci, w temperaturze 15°, co odpowiada 0.0202584 g. azotu.

Oblicza się

dla			Znaleziono.	
			I	II
C ₂₁	252	81.55%	81.76%	—
H ₁₅	15	4.85%	5.15%	—
N ₃	42	13.60%	—	13.26%
	<hr/>	<hr/>		
	309	100.00%		

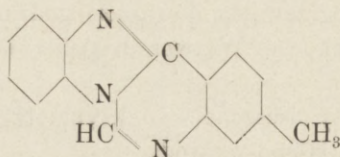
Benzylkarb-(β)-o-aminofenylbenzimidazol krystalizuje się w igłach topniejących w 196°. Rozpuszcza się bardzo łatwo w chloroformie, łatwo w gorącym wysokoku i benzolu, znacznie trudniej rozpuszczalny w eterze, najmniej rozpuszczalny w ligroinie. Praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Rozpuszczalny w kwasach, nierozpuszczalny w alkaliach.

W celu utlenienia dianhydrozwiązku gotowałem 1 g. zasady i 2 g. kwasu chromowego w roztworze 40 g. lodowego octu. Już po 10 minutach pojawia się w zielonej cieczy krystalizacja białych igiełek karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu, top. w 334° w masie wagi 0.6 g. Utlenianie tej zasady miało więc przebieg podobny, jak utlenianie zasad prostszych np. propenylaminofenylbenzimidazolu, tj. drobina rozłożyła się na oxypochodny dihydrodianhydrozasady i kwas benzoesowy:



W reakcji benzoylowania metodą Schotten & Baumann'a, jak już na stronie 100 podałem, pozostaje główna masa dianhydrozasady niezmiennona, mała jej cząstka ulega wpływom hydrolytycznym, przez przyłączenie wody zamienia się na (β)-o-fenylacetaminofenylbenzimidazol, topniejący w 240°.

Metenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol.

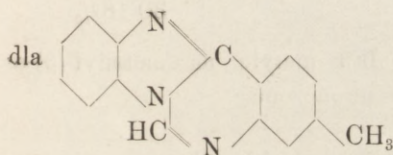


Równie co do wagi ilości (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu i bezwodnego kwasu mrówkowego gotowałem 10 godzin pod rurą chłodnikową, poczem wytwór oczyszczałem przez suchą destylację lub wlewałem go w wodę i wydzielony osad z wysokoku z dodatkiem amoniaku frakcyonowanie krystalizowałem. Przerabiając wytwór tym drugim sposobem, spostrzegłem, że formylowanie zasady nie dało ciała jednolitego, lecz mieszaninę dianhydrozwiązku, który jest produktem głównym z innymi bliżej niezbadanymi istotami. Tworzy się tu w bardzo małych ilościach materya, wyposażona w kwaśnych cieczach intensywną fluorescencyą seledynowo-zieloną, obok ciała wyżej topniejącego od dianhydrozwiązku, prawdopodobnie (β)-o-formamino-p-tolylbenzimidazolu. Metenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol jest wyłącznym produktem suchej destylacji zasady surowej, a jako produkt główny zawarty jest w materyi, wydzielonej przez wlanie zasady surowej w wodę.

I. 0.2105 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0.5940 g. bezwodnika węglowego i 0.0915 g. wody.

II. 0.1373 g. istoty dały 21.4 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 736 mm. słupa rtęci, w temperaturze 18.8°C, co odpowiada 0.023831 g. azotu.

Oblicza się



Znaleziono.

			I	II
C ₁₅	180	77.25%	76.95%	—
H ₁₁	11	4.72 "	4.82 "	—
N ₃	42	18.03 "	—	17.36%
	233	100.00%		

Metenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol krystalizuje się w igłach, które zbijają się w masy wehniście. Topnieje w 215°, lecz już w 200° mięknie. Rozpuszcza się bardzo łatwo w zimnym acetonie i chloroformie, łatwo rozpuszczalny w gorącym benzolu i wysokoku, prawie całkiem nierozpuszczalny w eterze i w wodzie. Rozpuszcza się w kwasach, nierozpuszcza się w alkaliach. Jego sole, siarkan i chlorowodan są w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalne, szczególnie siarkan; chlorowodan trudno się rozpuszcza w zgęszczonym kwasie solnym.

Chloroplatynian C₁₅H₁₁N₃·H₂PtCl₆ + 3H₂O. W usiłowaniach otrzymania czystego chloroplatynianu napotkałem na znaczne trudności, wy-

nikłe stąd, że zasada może wytwarzać dwa różne chloroplatyniany podobnie, jak opisany na stronie 106 propenylaminofenylbenzimidazol. Około 0.5 g. metenyldianhydrozwiązku rozpuściłem w 25 cm³ zgęszczonego gorącego kwasu solnego i rozczyzn ten wlałem w gorący rozczyzn 1 g. chlorku platynowego w 5 cm³ wody i 10 cm³ zgęszcz. kwasu solnego, poczem ciecz przez czas dłuższy pozostawiłem w spokoju do krystalizacji. Powstały dwie wyraźnie odrębne krystalizacje: w ilości bardzo podrzędnej na ścianach probierki wykryły się długie jasno-żółte spisy, topniejące w 250°, zaś na jej dnie i na powierzchni cieczy — jako kożuch — wytworzyły się zbite ciemno-brunatno zabarwione kryształki, które począwszy od 250° ciemnieją, lecz i w 300° nie topnieją. Ta główną partycję chloroplatynianu tworząca istota, okazała w rozbiórach liczby wskazane wzorem $C_{15}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$.

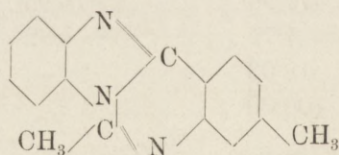
I. 0.2300 g. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 105°C 0.0163 g. wody.

II. 0.2137 g. istoty osuszonej w 105° dały 0.0645 g. platyny.

	Oblicza się	Znaleziono.	
	dla $C_{15}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$	I	II
Wody	7.76%	7.09%	—
	dla $C_{15}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6$		
Platyny	30.28%	—	30.18%

Doświadczenia nad działaniem jodku metylu na metenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol nie są jeszcze ukończone.

Etenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol.



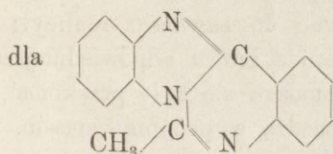
Istotę tę otrzymałem w zwykły sposób obok odpowiedniego acylozwiązku przez dłuższe gotowanie amino-p-tolylbenzimidazolu z bezwodnikiem octowym, lub lepiej w stanie czystym przez suchą destylację z probierki przegiętej (β)-o-acetamino-p-tolylbenzimidazolu, topniejącego z wyszumieniem w 255° (patrz str. 93).

W rozbiórach dianhydrozasady otrzymał p. Karol Dziewoński następujące liczby:

I. 0.2058 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0.5917 g. bezwodnika węglowego i 0.0942 g. wody.

II. 0.1035 g. tej samej istoty dały 16.2 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 733 mm. słupa rtęci, w temperaturze 22°C, co odpowiada 0.0176823 g. azotu.

Oblicza się



C ₁₆	192	77.73%
H ₁₃	13	5.26 „
N ₃	42	17.00 „
	<hr/>	<hr/>
	247	99.99%

Znaleziono.

	I	II
	78.37%	—
	5.08 „	—
	—	17.08%

Etenyldianhydrozasada krystalizuje się w igłach, przezrzystych słupkach lub płytkach, topniejących w 187 do 189°C. Łatwo rozpuszcza się w gorącym wyskoku lub w benzolu, także w benzynie, znacznie trudniej w gorącym eterze, bardzo trudno w wrzącej wodzie. W wodniku sodowym nierozpuszczalna; w kwasie solnym lub siarkowym rozpuszcza się zasada na sole, łatwo w wodzie i wyskoku rozpuszczalne.

Chloroplatynian C₁₆H₁₃N₃ · H₂PtCl₆ + 2H₂O krystalizuje się w jasno-żółtych igiełkach lub znacznie ciemniejszych zbitych kulkach, które w 290° jeszcze nie topnieją, tylko nieco ciemnieją.

I. 0.2510 g. soli osuszonej na powietrzu straciły w suszarce w 104° 0.0131 g. wody. Osuszona sól chciwie przyciąga wilgoć z powietrza.

II. 0.2379 soli osuszonej w 104° dały 0.0724 g. platyny.

Oblicza się

Znaleziono.

	I	II
dla C ₁₆ H ₁₃ N ₃ · H ₂ PtCl ₆ + 2H ₂ O		
Wody	5.20%	—
dla C ₁₆ H ₁₃ N ₃ · H ₂ PtCl ₆		
Platyny	29.63%	30.43%

Chlorozłotan tworzy doskonale skryształizowane złoto-żółte prostokątne płytki o silnym połysku a punkcie topienia się 225°. Sól zawiera widocznie wodę krystalizacyjną, którą przy suszeniu utracza a powoli nawet na powietrzu w zwykłej temperaturze; w miarę utraty krystalizacyjnego rozczynnika — piękne lśniące kryształy tracą blask i rozsypują się na matowy kanarkowo-żółty proszek struktury mikrokrystalicznej.

Bromowanie etenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu.

Wobec związków, zachodzących między zwykłymi benzimidazolami a dianhydrozasadami, było rzeczą szczególnie zajmującą, zbadać działania bromu na nowe istoty. Do doświadczeń wybrałem zasadę etenylową, co nie było szczęśliwym, ze względu na obecność dwóch grup metylowych, przyczyniających się zapewne do zawilości reakcyi; nie miałem jednak wyboru innego, po prostu z braku odpowiedniejszego materiału. Już jednak i na tej istocie można się było przekonać, że działania bromu na dianhydrozwiązki zachodzą w podobny sposób, jak na prostych benzimidazolach.

Rozpuściłem 5 g. zasady etenylowej w 40 g. lodowego octu i zadałem to rozczynek 20 g. bromu w 10 g. lodowego octu. Ciecz się rozgrzała, na dnie kolby oddzielił się pomarańczowy, dość gęsty olej, który powoli krystalicznie skrzepł w grudkowatą brunatnawo-żółtą masę, zaś w cieczy wytworzył się obfity igielkowany żółty osad, który w ekscykatrze, ponad wodnikiem potasowym suszyłem i rozebrałem.

I. 0.1821 g. istoty dały 10.3 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 730 mm. słupa rtęci, w temperaturze 19°C, co odpowiada 0.01136 g. azotu.

II. 0.150 g. tej samej istoty, rozebranej w cztery miesiące później, dały podług Carinsa 0.19385 g. bromku srebrowego, czyli 0.08249 g. bromu. (Rozbiór II wykonał p. A. Röhring).

	Oblicza się		Znaleziono.	
	dla C ₁₆ H ₁₂ N ₃ Br ₅	dla C ₁₆ H ₁₃ N ₃ Br ₄	I	II
Azotu	6.19%	7.42%	6.23%	—
Bromu	61.92 „	56.44 „	—	55.00%

Daleki jestem od mniemania, że te dwa rozbiory istoty surowej mogą załatwiać sprawę bromowania etenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu, podaję je tu jedynie dla udowodnienia, że dianhydrozasady przyjmują z łatwością większe ilości, jak tu zdaje się, pięć atomów bromu—zamieniając się przez to na ciała nietrwałe, barwy żółtej lub pomarańczowej.

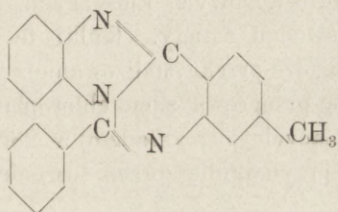
Analizowana istota topniała z rozkładem w 290°; w chloroformie nie rozpuszczała się, rozpuszczała się lecz trudno w wyskoku, ulegając przez to prawdopodobnie istotnej zmianie. Zmienia się też na masę smolista brunatno-żółtą przez gotowanie z wodą, a z amoniakiem bieleje, co znów przypomina zachowanie się bromowanych azimidów benzimidazoli.

Istota ta nie jest jedynym wytworem działania bromu na zasadę etenylową — z jej ługów lub grudkowatych mas, powstałych ze skrze-

pnienia pierwotnego oleju uzyskać można inne produkty bromowe, które jednak dotąd nie były badane. Także w razie zmienienia warunków bromowania tworzą się inne materye, tak np.: brom wprowadzony w ogrzany do 60° rozczyń dianhydrozasady w lodowym occie, daje szkarłatne igły materyi podobnej do bezwodnika chromowego, tak nietrwalej, że już w cieczy po upływie 15 minut zamieniła się istota pierwotna w nową, trwalszą formę, skryształizowaną w ziarna złożone z grubych żółtych igieł, które w rurce włoskowatej powoli ciemnieją od 150°, lecz i w 294° jeszcze nie topnieją.

Równie interesujące jak bromowania, były badania nad zachowaniem się dianhydrozwiązków wobec jodku metylu w rurach zatopionych w temperaturach 125°. Doświadczenia z tego zakresu rozpocząłem nad metenylowym i etenylowym pochodnym (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu — w obydwu przypadkach do tej pory z tym wynikiem, że tworzą się tu metylowe pochodne, względnie jodometylaty, których dokładną charakterystykę podam we właściwym czasie.

Benzenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol.



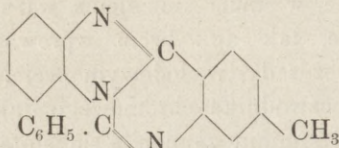
Przez przedestylowanie (β)-o-benzoylamino-p-tolylbenzimidazolu, topniejącego w 268° z rurki kolankowato przegiętej otrzymuje się obok wody czysty, natychmiast krystalicznie krzepący destylat dianhydrozasady, która przekryształizowana z znaczniejszych mas wrącego wyskoku tworzy długie, śnieżno-białe, jedwabisto lśniące igły, topniejące w 240 — 241°C. P. Karol Dziewoński znalazł przy rozbiore tej istoty następujące liczby:

I. 0.1903 g. istoty dały 0.5652 g. bezwodnika węglowego i 0.0873 g. wody.

II. 0.1080 g. istoty dały 13 cm³ azotu pod ciśnieniem 737 mm., w temperaturze 9°C, co odpowiada 0.015158 g. azotu.

Oblicza się

dla



C_{21}	252	81·55%
H_{15}	15	4·86 "
N_3	42	13·59 "
	<hr/>	<hr/>
	309	100·00%

Znaleziono.

I	II
80·97%	—
5·09 "	—
—	14·03%

Benzenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol rozpuszcza się z pomiędzy częściej używanych organicznych rozczynników najłatwiej w chloroformie; miernie rozpuszczalny w gorącym acetonie, w węglowodorach aromatycznych jak benzol lub toluol, w wyskokach, jak w etylowym i izobutyłowym. Praktycznie nierozpuszczalny w wodzie; tak samo nierozpuszczalny w amoniaku lub w alkaliach; rozpuszczalny w kwasach, jak w solnym, azotowym itp. Do przekrystalizowania zasady nadają się najlepiej wyskoki, np.: etylowy lub izobutyłowy; wydziela się z nich w miarę ostygnięcia cieczy w długich, jedwabisto-lśniących igłach, topniejących w 240 — 241°.

Chloroplatynian $(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$ tej zasady wydzielił się w słomkowo-żółtych mikroskopowych kuleczkach, gdy chlorkiem platynowym strąciłem chlorowodan zasady. Kulki te topnieją z rozkładem w 282° — przez jednorazowe przekrystalizowanie z wysokoku silnie ukwaszonego kwasem solnym, przeprowadziłem chloroplatynian w formy złoto-żółtych blaszek, topniejących z rozkładem w 286°. Sól nie zawierała wody krystalizacyjnej, przynajmniej przez suszenie w 105° nie z swej masy nie straciła.

0·2021 g. soli osuszonej na powietrzu dały 0·0372 g. platyny.

Oblicza się

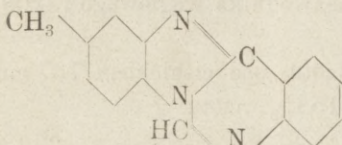
dla $(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$

Platyny	18·92%
---------	--------

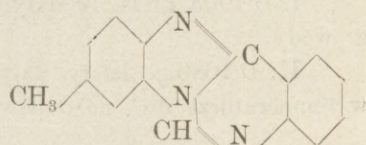
Znaleziono.

18·41%

Metenyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol.



lub



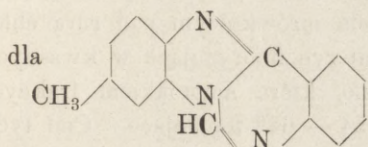
Związek ten otrzymałem w zwykły sposób z równych ilości (β)-o-aminofenyltolimidazolu i bezwodnego kwasu mrówkowego, a oczyściłem go przez kilkakrotne krystalizowanie z wysokoci i z benzolu.

I. 0.23095 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0.6635 g. bezwodnika węglowego i 0.1131 g. wody.

II. 0.256 g. istoty dały 0.7285 g. bezwodnika węglowego i 0.1355 g. wody.

III. 0.1568 g. istoty dały 25.6 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 725 mm. słupa rtęci, w temperaturze 16°, co odpowiada 0.028448 g. azotu.

Oblicza się



Znaleziono.

			I	II	III
C ₁₅	180	77.25%	78.35%	77.61%	—
H ₁₁	11	4.72 „	5.43 „	5.88 „	—
N ₃	42	18.03 „	—	—	18.18%
	233	100.00%			

Metenyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol krystalizuje się w długich, białych, koncentrycznie ugrupowanych igłach, które po wyschnięciu tworzą masy wełniste; topnieje w 237°. Rozpuszcza się w alkoholu, chloroformie, acetonie i benzolu, bardzo trudno w eterze i benzynie. Ma własności zasadowe.

Przez czterogodzinne ogrzewanie do 200° ze zgęszczonym kwasem solnym w rurze zatopionej uległ rozkładowi w nowym pierścieniu anhydrowym, na

Chlorowodan (β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazolu C₁₄H₁₃N₃·2HCl. Sól ta wydzieliła się już w rurze w zbitych, żółtawych kryształkach, które nie mają ostrego, wyraźnego punktu topienia, lecz około 245° mięknią, a wyszumowują około 250°. Amoniakem z soli wydzielona zasada topniała około 188°, a działaniem azotynów zamieniała się w odpowiedni azimid, topniejący około 190°. W rozbiórce znalazłem, że chlorowodan ten jest pochodnym dwukwasowej zasady, zawiera dwie drobiny kwasu solnego; tymczasem dawniej analizowany¹⁾ chlorowodan zasady izomernej, (β)-o-amino-p-tolylbenzimidazolu zawierał

¹⁾ Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. XXXIII. 7.

tylko jedną drobinę kwasu solnego, fakt, który tłumaczy się odmiennymi warunkami otrzymania tych soli.

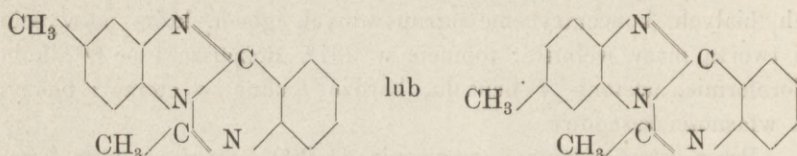
0.2158 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.2086 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.051605 g. chloru.

Oblicza się

dla $C_{14}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$	Znaleziono.
Chloru 23.98%	23.91%

Z ługów pokształtnych, otrzymanych podczas oczyszczania zasady metenylowej wydzieliłem produkty, które miękły już około 153° , obtapiały się w 160° , spływały klarownie w 190° . W zamiarze przerobienia tych ciał na metenylową dianhydrozasadę, gotowałem je długo, bo około 20 godzin, z bezwodnym kwasem mrówkowym pod rurą chłodnikową; otrzymałem w ten sposób materje fluoryzujące w kwaśnych wodnych roztworach silnie ciemno-zielono, które amoniakiem frakcyonowanie strącane dają frakcje już od $54 - 64^{\circ}$ topniejące. Ciał tych zresztą bliżej nie badałem, a o całym doświadczeniu wspominać tylko dlatego, ażeby zaznaczyć, że kwas mrówkowy w długotrwałych działaniach zmieniać może istotnie dianhydrozasady.

Etenyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol.



Jeżeli wytwór dwunastogodzinnego gotowania równych mas (β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazolu i bezwodnika octowego rozcieńczymy podwójną masą wysokoku, to treść kolbki tężeje wskutek wydzielenia się białych igieł octanu w nadpisie nazwanej dianhydrozasadą, który mięknie w 126 , spływa w 132° .

Octan etenyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazolu $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_2H_4O_2$ topnieje niewyraźnie nawet po dwukrotnem krystalizowaniu z benzolu, mięknie w 135 , topnieje w 142° . Przez krystalizowanie nie można jednak wywołać w octanie stałego punktu topliwości, gdyż octan ulega przez to co raz dalszej dysocjacji na kwas i wolną zasadę. Octan rozpuszcza się dość łatwo w organicznych roztworach, bardzo trudno w wrzącej wodzie, ulegając przy tem dysocjacji. Suszony w 106° traci kwas octowy.

I. 0.3177 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.8261 g. bezwodnika węglowego i 0.1596 g. wody.

II. 0.2356 g. istoty osuszonej na powietrzu straciły przez suszenie w 106° 0.0412 g. kwasu octowego.

Oblicza się			Znaleziono.	
dla $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_2H_4O_2$			I	II
C_{18}	216	70.36%	70.92%	
H_{17}	17	5.54 „	5.58 „	
N_3	42	13.68 „	—	
O_2	32	10.42 „	—	
	<hr/>	<hr/>		
	307	100.00%		
$C_2H_4O_2$	60	19.54 „	—	17.49%

Pomimo, że dla kwasu octowego znaleziona liczba jest o 2% niższą od teoretycznie obliczonej, pozostaje przy wypowiedzianem wyżej zapatrywaniu, że rozbierana istota była octanem dianhydrozasady, przytaczając na poparcie tego twierdzenia wynik rozbioru pozostałości suszenia octanu w 106° — zgodny z obliczeniem na etenyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol.

III. 0.1930 g. istoty osuszonej w 106° dały 0.5462 g. bezwodnika węglowego i 0.0925 g. wody.

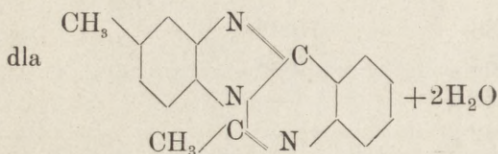
Oblicza się			Znaleziono.
dla $C_{16}H_{13}N_3$			III
C_{16}	192	77.73%	77.18%
H_{13}	13	5.26 „	5.32 „
N_3	42	17.00 „	—
	<hr/>	<hr/>	
	247	99.99%	

Przez rozłożenie powyższego octanu amoniakiem w rozczywie wyskokowym, lub przez suchą destylację wytworów gotowania aminofenyltolimidazolu z bezwodnikiem octowym, dochodzi się do zasady etenylowej, w ostatnim przypadku zanieczyszczonej zwykle przymieszką (β)-o-acetaminofenyl-m-(lub-p)-tolimidazolu. Wytwór otrzymany przez rozkład octanu krystalizuje się dwukrotnie z rozwodnionego wyskoku, przez co otrzymuje się etenyl-(β)-o-aminofenyl-m-(lub-p)-tolimidazol w postaci długich, białych, bardzo cienkich igieł, topniejących w 160° , miękniejących jednak już w $155^{\circ}C$. Igieł te zawierają dwie drobiny krystalizacyjnej wody, którą utracają w $105^{\circ}C$.

I. 0·1928 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·4755 g. bezwodnika węglowego i 0·1006 g. wody.

II. 0·2589 g. tej samej istoty straciły w 105° w suszarce 0·0295 g. wody.

Oblicza się



Oblicza się			Znaleziono.	
			I	II
C ₁₆	192	67·84 ⁰ / ₀	66·74 ⁰ / ₀	—
H ₁₇	17	6·01 „	5·79 „	—
N ₃	42	14·84 „	—	—
O ₂	32	11·31 „	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	283	100·00 ⁰ / ₀		
2H ₂ O	36	12·72 „	—	11·40 ⁰ / ₀

III. 0·230 g. istoty osuszonej w 105° dały 0·6552 g. bezwodnika węglowego i 0·1108 g. wody.

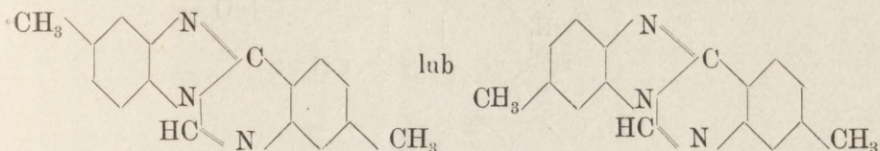
Oblicza się

Znaleziono.

Oblicza się			Znaleziono.
dla C ₁₆ H ₁₃ N ₃			III
C ₁₆	192	77·73 ⁰ / ₀	77·68 ⁰ / ₀
H ₁₃	13	5·26 „	5·35 „
N ₃	42	17·00 „	—
	<hr/>	<hr/>	
	247	99·99 ⁰ / ₀	

Etenyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie; natomiast wogóle łatwo się rozpuszcza w organicznych rozpuszczalnikach, szczególnie w chloroformie i acetonie, — lecz i w wyskoku jego rozpuszczalność jest tak znaczna, że w krystalizowaniu należy używać wyskoku silnie rozwodnionego. Rozpuszczalny w kwasach, nierozpuszczalny w amoniaku i alkaliach.

Z toluolu lub benzolu, w których zasada etenylowa także dość łatwo się rozpuszcza, krystalizuje się ona bez wody i okazuje zwykle o 15 do 20° wyższy punkt topliwości. Zdaje się jednak, że przyczyną tego podniesienia się punktu topliwości są przymieszki małych ilości acylozwiązku w 193° topniejącego.

Metenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(lub-p)-tolimidazol.

Wytwór kilkogodzinnego gotowania amino-p-tolyltolimidazolu z kwasem mrówkowym bezwodnym, przedestylowałem na sucho. Część główna wrzała w 410 — 430° i topniała w 180 — 195°. Po dwukrotnym przekryształowaniu z wysokości punkt topnienia podniósł się na 212°.

Panowie Włodzimierz Baczyński (analiza III) i Jan Nowák (I i II) związek rozebrali z następującym skutkiem;

I. 0·186 g. istoty dały 0·5335 g. bezwodnika węglowego i 0·0905 g. wody.

II. 0·189 g. istoty dały 0·0935 g. wody; oznaczenie bezwodnika węglowego stracono.

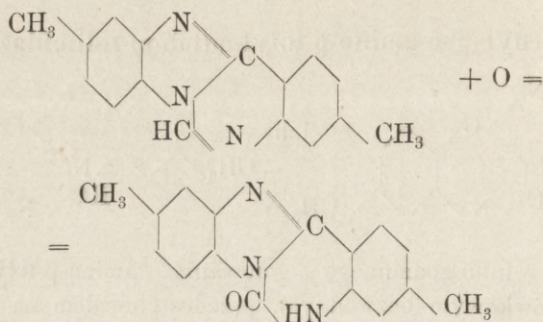
III. 0·1348 g. istoty dały 19·6 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 734 mm. słupa rtęci, w temperaturze 13°C, co odpowiada 0·0223606 g. azotu.

Oblicza się

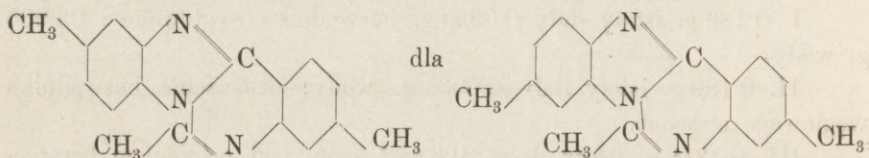
dla		Oblicza się		Znaleziono.		
				I	II	III
C ₁₆	192	77·73%		78·22%	—	—
H ₁₃	13	5·26 "		5·40 "	5·66%	—
N ₃	42	17·00 "		—	—	16·59%
	<hr/>	<hr/>				
	247	99·99%				

Metenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(lub-p)-tolimidazol krystalizuje się w cienkich igłach topniejących w 212°. W wodzie, eterze i ligroinie rozpuszcza się nader trudno, łatwo rozpuszcza się w gorącym wysokoku i benzolu, bardzo łatwo w acetonie, a szczególnie (już na zimno) w chloroformie. Rozpuszcza się w kwasach, nierozpuszcza się w alkaliach i amoniaku.

Przez utlenienie kwasem chromowym w roztworze lodowego octu zamienia się zasada metenylowa na odpowiedni pochodny mocznikowy, na karbonyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(lub-p)-tolimidazol:



Etenyl(-β)-o-amino-p-tolyl-m(lub-p)-tolimidazol.



W oczyszczaniu przez krystalizację surowej zasady etenylowej (tak tej, którą otrzymano przez suchą destylację z przegiętej probierki, jak wytworzonej przez wlanie w wodę i wytrącenie amoniakiem produktu, powstałego z gotowania imidazolu z bezwodnikiem octowym) następują trudności, które dotąd są niezupełnie usunięte. Nawet częste krystalizowania z wysokotu lub benzolu, lub naprzemian z obydwu rozczynników, nie dają większych mas frakcyj ostro topniejących. Najtrudniej rozpuszczalna część, topniała ostro w 218° (wytworzyła się ona w małej ilości obok frakcji niżej 200° topniejących, i z tego już względu uważaną była pierwotnie za acetamino-p-tolyltolimidazol; jej rozbiór (pod I) dał jednak liczby zgodne z obliczonymi dla etenylowej zasady. Rezultat ten musi być jeszcze stwierdzony na większej ilości materiału, poczem dopiero stanowczo będzie można orzec, czy w danym przypadku mamy dwie rozmaite izomery etenylowe zasady pochodne m-lub p-tolimidazolu, trwałe w formach związków budowy w nadpisie podanej.

Krystalizowanie związków utrudniały często powstawania mas galaretowatych, w których dopiero po dłuższych, czasem tygodniowych okresach czasu, wytwarzały się igły lub ziarna krystaliczne¹⁾.

¹⁾ Skłonność do wytwarzania takich koloidów okazuje także (β)-o-amino-p-tolyl-m(lub-p)-tolimidazol, jest to może wogóle cechą ciał tautomerycznych.

I. 0·2036 g. istoty topniejącej w 218°, osuszonej na powietrzu, dały 0·5891 g. bezwodnika węgłowego i 0·1075 g. wody.

II. 0·2303 g. istoty osuszonej w eksykatorze, topniejącej w 193°, dały 0·6529 g. bezwodnika węgłowego i 0·1176 g. wody.

III. 0·1517 g. istoty osuszonej na powietrzu, topniejącej w 172°, dały 21·1 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 749 mm. słupa rtęci, w temperaturze 14·8°C, co odpowiada 0·024032 g. azotu.

IV. 0·1394 g. istoty osuszonej na powietrzu, topniejącej w 173°C, dały 19·8 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 735·5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 8·3°C, co odpowiada 0·023106 g. azotu.

Istotę rozebraną pod II wykrystalizowałem z wysoku, istoty pod I, III i IV z benzolu. Istota z pod III wydzielila się jako drzewiasty wykwit na ścianach zlewki ponad powierzchnią rozczywnu benzolowego, w rozczywnie zaś powstała igielkowata, drzewiasto pozrastala krystalizacyja istoty trochę wyżej topniejącej z pod IV.

Oblicza się

dla	Oblicza się		Znaleziono.			
	I	II	I	II	III	IV
C ₁₇	204	78·16%	78·91%	77·75%	—	—
H ₁₅	15	5·75 „	5·86 „	5·67 „	—	—
N ₃	42	16·09 „	—	—	15·84%	16·57%
	<hr/> 261	<hr/> 100·00%				

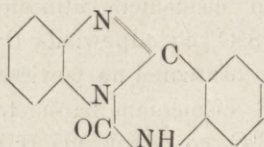
Zasada etenyłowa rozbierana pod II skrytalizowała się z wysoku w cieniutkich i długich jak nitka białych igielkach, które na słońcu żółkniją. Topnieje dość łatwo w 193°. Z obojętnych organicznych rozczywników rozpuszcza ją najłatwiej chloroform, potem aceton i gorące wysoki, znacznie trudniej aromatyczne węglowodory, bardzo trudno rozpuszczają ją benzyna i eter. Praktycznie nierozpuszczalna w wodzie. Rozpuszczalna w kwasach, nierozpuszczalna w alkaliach.

Frakcje topniejące niżej, około 172°, są wogóle łatwiej rozpuszczalne w organicznych rozczywnikach, znacznie trudniej rozpuszcza się istota topniejąca w 218°.

IV. Dihydrodianhydropochodne.

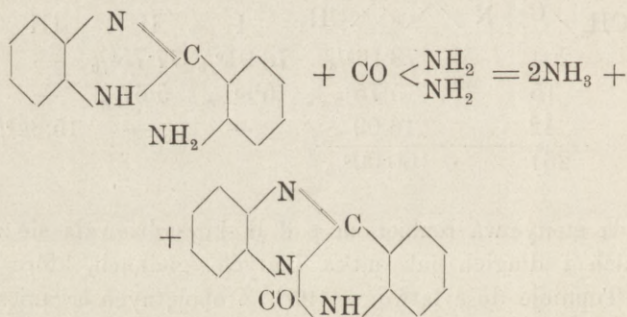
a. Pochodne tlenowe.

Karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.



Istota ta powstaje przez kondensacye (β)-o-aminofenylbenzimidazolu z mocznikiem, fosgenem lub estrem kwasu chloromrówkowego, a także jest wytworem utleniania dianhydrozasad, jak metenyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu i jego homologów (pochodnych tego samego aminofenylbenzimidazolu), kwasem chromowym w roztynach lodowego octu.

Do otrzymania większej masy karbonylozwiązku najlepszą jest kondensacya 1 części aminofenylbenzimidazolu z 2 do 3 częściami mocznika. Dokładnie roztartą mieszaninę tych ciał ogrzewa się w kolbecie nad wolnym płomieniem lub w kąpieli metalowej dopokąd uchodzi amoniak



poczem oczyszcza się wytwór działania przez wykrystalizowanie z lodowego kwasu octowego.

I. 0·2597 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·6225 g. bezwodnika węglowego i 0·11195 g. wody.

II. 0·1533 g. istoty dały 20 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 742 mm. słupa rtęci, w temperaturze 12°, co odpowiada 0·023172 g. azotu.

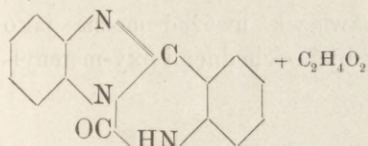
III. 0·1081 g. istoty dały 13·3 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 742·5 mm. słupa rtęci, w temperaturze 7·3°, co odpowiada 0·0157339 g. azotu.

IV. 0·2517 g. istoty innego otrzymywania, osuszonej na powietrzu, dały 0·60425 g. bezwodnika węglowego i 0·10775 g. wody.

V. 0·1923 g. istoty osuszonej na powietrzu straciły w suszarce w 105°, 0·0391 g. kwasu octowego.

Oblicza się

dla



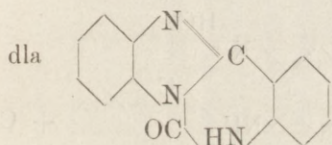
Znaleziono.

			I	II	III	IV	V
C ₁₆	192	65·08%	65·37%	—	—	65·47%	—
H ₁₃	13	4·41 „	4·80 „	—	—	4·75 „	—
N ₃	42	14·24 „	—	15·12%	14·55%	—	—
O ₃	48	16·27 „	—	—	—	—	—
	295	100·00%					
C ₂ H ₄ O ₂	60	20·34 „	—	—	—	—	20·33%

Rozbiory I, II i IV zawdzięczam panu Włodzimierzowi Baczyńskiemu.

VI. 0·1651 g. istoty osuszonej w 104° dały 0·4355 g. bezwodnika węglowego i 0·0616 g. wody.

Oblicza się



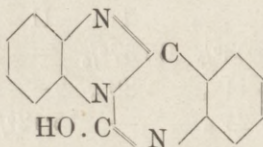
Znaleziono.

			VI
C ₁₄	168	71·49%	71·94%
H ₉	9	3·83 „	4·14 „
N ₃	42	17·87 „	—
O	16	6·81 „	—
	235	100·00 „	

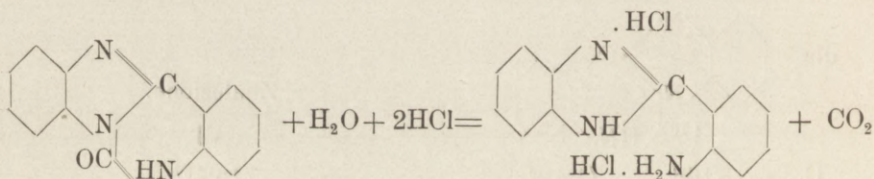
Karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol jest w częściej używanych organicznych rozczynnikach nadzwyczaj trudno rozpuszczalny, łatwo rozpuszcza się w gorącym lodowym occie i w gorącej fenylhydracynie; z obydwu rozczynników krystalizuje się w białych igłach, z octu z drobiną krystalizacyjnego kwasu octowego, bez rozczynnika z fenylhydracyny (istotę rozbraną pod VI krystalizowano z fenylhydracyny; osuszona na powietrzu nie straciła ze swej masy w dalszym suszeniu

w suszarce w 104°); topnieje ostro w 334°, a w znacznie wyższej temperaturze destyluje z nieznacznym tylko rozkładem. W wodzie praktycznie nierozpuszczalny.

Karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol jest równocześnie słabą zasadą i słabym kwasem, rozpuszcza się dość łatwo w wrzącym rozwodnionym kwasie solnym, siarkowym i innych, przechodząc w odpowiednie sole, rozpuszcza się jednak także w wrzących ługach alkalicznych; ta ostatnia własność wskazywałaby, że związek uważać można jako tautomerny, jego sole metaliczne mogłyby być pochodniami oxy-metenyl-aminofenylbenzimidazolu struktury:



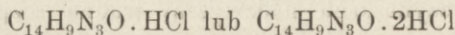
Odznacza się podobnie jak i inne dianhydrozwiązki większą trwałością od właściwych dianhydrozwiązków. Przez dziesięciogodzinne ogrzewanie do 200° w zatopionej rurze z sześciokrotną masą wody wcale się nie zmienił; dopiero skoro do rury wprowadziłem jeszcze dwudziestokrotną masę zgęszcz. kwasu solnego c. gat 1.20 i znów dziesięć godzin ogrzewałem do temperatury 190°, rozłożył się sześcioczłonowy pierścień i powstał wskutek hydrolizy bezwodnik węglowy i w 269 — 273° topniejący chlorowodan (β)-o-aminofenylbenzimidazolu:



Karbonylozwiązek opiera się działaniu metalu sodu w roztworze wrzącego wysokoku amyłowego.

Z soli jego dokładniej badałem:

Chlorowodan, który zawiera jedną lub dwie drobiny kwasu solnego



zależnie od warunków wytwarzania go. Są to sole nietrwałe, łatwo się rozkładające, sól dwukwasowa już w 105° utracą prawie wszystkie kwas solny, tak że w niniejszym przypadku nie można było nawet zbadać, czy znacznie niższy od teoretycznego rezultat w zawartości kwasu sol-

nego jest błędem rozbioru czy następstwem zawartości jeszcze 2 drobin krystalizacyjnej wody.

Sól $C_{14}H_9N_3O \cdot HCl$ tworzy dość grube, zbite pryzmatyczne igły barwy brunatnawej — dwukwaśna $C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl$ mikroskopowe igielki, barwy słomkowej.

I. 0·2085 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·1107 g. chlorku srebra, co odpowiada 0·027376 g. chloru.

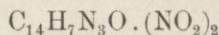
II. 0·2597 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·2245 g. chlorku srebra, co odpowiada 0·079697 g. chloru.

Oblicza się		Znaleziono:	
dla $C_{14}H_9N_3O \cdot HCl$; dla $C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl$		I	II
Chloru	13·07% 23·05%	13·13%	21·39%

Dla soli składu $C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl + H_2O$ oblicza się 21·78%.

Siarkan, białe igły; rozkłada się w 298°C. Raz w stanie suchym otrzymany rozpuszcza się w wodzie nadzwyczaj trudno. Amoniak wydziela zeń karbonylopo pochodny, topniejący w 334°.

Dinitrokarbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.



Około dwóch gramów czystego karbonyl-(β)-o-aminofenylbenzimidazolu rozpuściłem (wprowadzając go w kilku partyach) w kwasie azotowym c. gat. 1·52, przyczem temperatura kwasu wzniosła się do 40°, ciecz jasno-żółta wlałem po czternastu godzinach w wodę, a wytworzony osad po przemyciu wodą i osuszeniu przekrystalizowałem do rozbiorów z lodowego kwasu octowego.

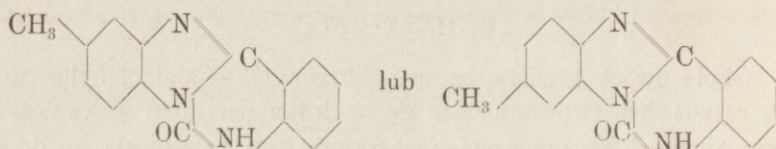
I. 0·2222 g. istoty osuszonej w 104° dały 0·4251 g. bezwodnika węglowego i 0·0474 g. wody.

II. 0·1223 g. tej samej istoty dały 24·4 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 734·5 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 26°, co odpowiada 0·0261324 g. azotu.

Oblicza się		Znaleziono.	
dla $C_{14}H_7N_3O(NO_2)_2$			
C ₁₄	168 51·69%	I	II
H ₇	7 2·15 "	52·15%	—
N ₅	70 21·54 "	2·37 "	—
O ₅	80 24·62 "	—	21·36%
	325 100·00%	—	—

Dinitrozwiazek krystalizuje się w żółtych brodawkach i nerkach, złożonych z mikroskopowych igieł; topnieje w 315^o, lecz już około 290^o rurka zapaca się. W przeciwieństwie do karbonylamino-fenylbenzimidazolu nie zawiera krystalizacyjnego octu, co wynika z niezmienności masy materji podczas suszenia w 104^o z powyższych rozbiórów. W organicznych rozczynnikach, jak w wysokim etylowym lub amyłowym, w eterze octowym itp. rozpuszcza się dinitrozwiazek, nawet w temperaturach wrzenia rozczynnika zaledwie w śladach; bardzo trudno rozpuszczalny w lodowym kwasie octowym. Obecność dwóch grup nitrowych podniosła w nowym związku charakter kwaśny: jest on nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach, rozpuszcza się w zgęszczonym kwasie siarkowym lecz opada za dodaniem wody w stanie niezmiennym; polany żrącym ługiem alkalicznym barwi się intensywnie kanarkowo-żółto, w roztocznym wodnym alkalicznym przechodzi jednak tylko w bardzo małym stopniu, z roztocznym takiego osadzają go kwasy w stanie pierwotnym, w formie jasno-żółtych kłaczków.

Karbonyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol.



Na sproszkowany aminofenyltolimidazol nalałem w nadmiarze 20% roztocznym fosgenu w toluolu i pozostawiłem masę tę około 3 tygodni w zatkanej kolbie w przestrzeni o temperaturze 6 do 8^o. Zniszczyłem następnie nadmiar fosgenu przez dodatek wysokoku, osad zebrałem na sączku i po osuszeniu krystalizowałem go z alkoholu, w którym jednak nawet w temperaturze wrzenia rozpuszcza się bardzo trudno. Znacznie łatwiej rozpuszcza się w wrzącym lodowym kwasie octowym, a krystalizuje się zeń z jedną drobiną krystalizacyjnego rozczynnika, którą utracą przez osuszenie w 105^o.

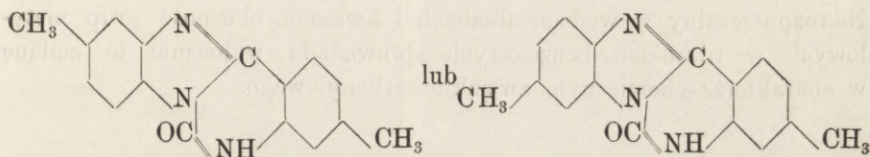
I. 0.1583 g. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 105^oC 0.0299 g. kwasu octowego.

II. 0.1284 g. istoty osuszonej w 105^o dały 18.2 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 734 mm. słupa rtęci, w temperaturze 14^oC, co odpowiada 0.020669 g. azotu.

Oblicza się			Znaleziono.	
dla $C_{15}H_{11}N_3O + C_2H_4O_2$			I	II
$C_2H_4O_2$	60	19·41%	18·88%	—
dla $C_{15}H_{11}N_3O$				
N_3	42	16·86%	—	16·10%

Karbonyl-(β)-o-aminofenyl-m(lub-p)-tolimidazol krystalizuje się z lodowego octu w śnieżno-białych, mikroskopowych igłach, z wysoku w lśniących listkach; topnieje w 343° . W rozczynnikach organicznych, jak w wysoku, acetonie, benzolu lub toluolu bardzo trudno rozpuszczalny, nieco łatwiej rozpuszczalny w lodowym occie. W wodzie, amoniaku i ługach alkalicznych, a także w rozcieńczonych mineralnych kwasach istota ta jest praktycznie nierozpuszczalna lub tylko, jak w kwasach, nadzwyczaj trudno rozpuszczalna.

Karbonyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(lub-p)-tolimidazol.



Połączenie to otrzymałem dotąd tylko przez utlenienie metenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(lub-p)-tolimidazolu kwasem chromowym; do przeprowadzenia doświadczeń z innymi sposobami, zabrakło mi na razie materiału.

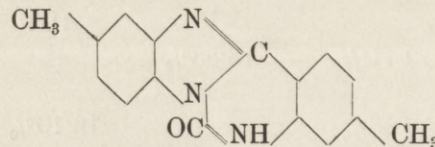
Jedną co do wagi część zasady metenylowej rozpuszczałem w 20 częściach lodowego octu i w kilku partyach zadawałem roztynem 1 części bezwodnika chromowego CrO_3 w 10 częściach lodowego octu, przyczem ciecz utrzymywałem w temperaturze wrzenia. Po dwugodzinnem gotowaniu wytrąciłem obfitym dodatkiem wody wytwór utlenienia w postaci masy kłaczkowatej, przemywałem na filtrze i krystalizowałem z silnie rozwodnionego wysoku. Do 24 godzin tworzą się w cieczy zbite, kulkowate, krystaliczne agregaty, barwy sarniej sierści, przeświecające; topnieją one w 182° .

I. 0·1906 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·5048 g. bezwodnika węglowego i 0·0904 g. wody.

II. 0·1974 g. istoty innego otrzymania, osuszonej na powietrzu, dały 28 cm^3 azotu, pod ciśnieniem atmosferycznym 732 mm. słupa rtęci, w temperaturze $20\cdot3^\circ$, co odpowiada 0·03078 g. azotu.

Oblicza się

dla



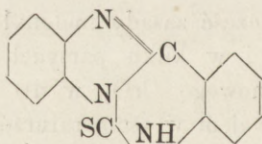
		Znaleziono.	
		I	II
C ₁₆	192	73·00%	—
H ₁₃	13	4·94 "	—
N ₃	42	15·97 "	15·60%
O	16	6·09 "	—
263		100·00%	

W stosunkach rozpuszczalności zachodzi między tą istotą a jej dwoma najbliższymi karbonyłowymi analogami, związkami poprzedzającymi ją w szeregu homologicznym, uderzająca różnica, podobnie jak ją spostrzegamy także w temperaturach topliwości. Karbonyl-(β)-o-aminop-tolyl-m(lub-p)-tolimidazol jest bardzo łatwo rozpuszczalny w rozczynnikach jak wyskok, aceton itp., bardzo trudno w eterze lub ligroinie. Nierozpuszczalny w wodzie, alkaliach i kwasach, obecność grup metylowych w rdzeniach benzolowych spowodowała widocznie tę zmianę w charakterze chemicznym związku karbonyłowego.

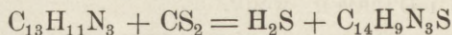
b. Pochodne siarkowe.

Tiokarb-(β)-o-aminofenylbenzimidazol.

(Opracowane wspólnie z p. Stanisławem Kozakowskim).



W celu otrzymania tego związku ogrzewaliśmy 3 g. (β)-o-aminofenylbenzimidazolu z 12 cm³ dwusiarczku węgla najpierw przez 8 godz. do 155°, potem 4 godziny do 185° (w niższych temperaturach reakcja tylko częściowo zachodzi). Rura otwiera się pod znacznym ciśnieniem siarkowodu powstałego w reakcji, w myśl równania:



a wypełnia ją stała krystaliczna materya, która po przekrystalizowaniu z wyskoku topniała stale w 291°.

I. 0·20175 g. istoty osuszonej w ekcykatorze dały 0·48925 g. bezwodnika węglowego i 0·0825 g. wody.

II. 0·193 g. istoty dały 0·4735 g. bezwodnika węglowego i 0·08 g. wody.

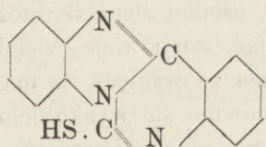
III. 0·145 g. istoty dały 22·6 cm³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 735 mm. słupa rtęci, w temperaturze 16·7°C, co odpowiada 0·025378 g. azotu.

IV. 0·2655 g. istoty dały (podług Carius'a) 0·2415 g. siarkanu barowego, co odpowiada 0·033167 g. siarki.

Oblicza się

dla			Znaleziono.			
			I	II	III	IV
C ₁₄	168	66·93%	66·13%	66·90%	—	—
H ₉	9	3·59 "	4·54 "	4·60 "	—	—
N ₃	42	16·73 "	—	—	17·50%	—
S	32	12·75 "	—	—	—	12·49%
	251	100·00%				

Tiokarb-(β)-o-aminofenylbenzimidazol krystalizuje się w igłach blade-żółto zabarwionych, topniejących w 291°. Rozpuszcza się dość łatwo w gorącym chloroformie, acetonie i lodowym occie, znacznie trudniej w wysokoku, jeszcze trudniej w benzolu. Nierozpuszcza się w wodzie i w mineralnych kwasach, rozpuszcza się w ługach alkalicznych, ma więc wyraźny charakter kwaśny, co wskazywałoby, że właściwym wyrazem jego struktury jest wzór merkaptanowy

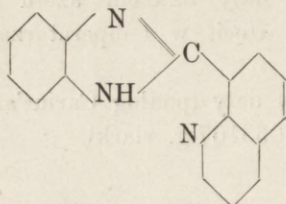


Odznacza się znaczną, u dianhydrozwiązków niezwykle trwałością: pozostał niezmienny pomimo kilkogodzinnego ogrzewania w zatopionej rurze w 170° z dziesięciokrotną masą zgęszczonego kwasu solnego c. g. 1·2; tak samo nie zmienił się, gdy 0·2 g. tej istoty ogrzewano parę godzin w rurze zatopionej do 170° z 2 cm³ wody i 0·6 g. metalicznej miedzi (w proszku).

V. Chinolinbenzimidazole.

(β)-o-Chinolinbenzimidazol.

(Opracowane wspólnie z p. Stanisławem Kozakowskim).



Na dokładnych przepisach Zdenko Skraup'a, zawartych w kilku jego rozprawach o syntezie chinoliny i jej pochodnych a pomieszczonych w 2. i 3. tomie wiedeńskich „Monatshefte für Chemie“ oparliśmy następującą metodę otrzymania chinolinbenzimidazolu. Miesza się 3 g. (β)-o-aminofenylbenzimidazolu z 3 g. gliceryny i 3 g. nitrobenzolu, zadaje 18 cm³ zgęszczonego kwasu siarkowego i ogrzewa pod rurą chłodnikową nad wolnym płomieniem do temperatury około 140° w cieczy, chwila, w której zaczyna się energiczna exotermiczna reakcja kondensacji prowadząca podniesienie się ciepłoty do 205°. Skoro już przeminął główny impet działania i temperatura opadła znów do około 150°, wtedy w dalszym ciągu kolbę przez 3 godziny ogrzewamy, utrzymując w przybliżeniu w cieczy tę samą temperaturę 150°. Następnie ostygły wytwór działania wlewa się w 300 cm³ wody i przez ciecz, w której obfity znajduje się osad, przepędza się parę wodną w celu oddalenia nitrobenzolu. Praktykowane pierwotnie zadawanie surowego, kwaśnego wytworu działania azotynem sodowym, które miało na celu zniszczyć zasady pierwszorzędne, okazało się w dalszym ciągu zbyteczne. Kwaśną pozostałość destylacji alkalizuje się wodnikiem sodowym, filtruje i osobno przerabia osad A a osobno ciecz B (można także alkaliczną ciecz razem z osadem przerabiać, mianowicie wielokrotnie wykluczać eterem, co jednak mniej się zaleca ze względu na masę osadu w cieczy zawieszonego). Osad A, wygotowuje się wyskokiem, wyskok poddestylowuje do małej objętości, zawartą w nim istotę organiczną strąca się w postaci kłaczek jasno-czekoladowych obfitym dodatkiem wody i uwalnia od towarzyszących jej smół przez kolejne następstwo rozpuszczania materii w rozwodnionym kwasie siarkowym, filtrowanie, alkalizowanie i wyklucanie eterem, co wszystko dwa razy powtórzyć można. Ostatecznie pozostawia eter istotę krystaliczną, złożoną z koncentrycznie narosłych brunatno-żółtych igieł, względnie słupków skośnie ściętych, które po dwu lub trzechkrotnem skryształizowaniu z wysokoku topnieją z wy-

szumieniem w 124°C i zawierają jedną drobinę krystalizacyjnej wody. Alkaliczną ciecz B przerabia się zupełnie podobnie, tj. wyklucza się eterem, ekstrakt oczyszcza przez przeprowadzenie w siarkan, poczem wolną zasadę krystalizuje się z wysokoku. Żmudną operacją jest wykluczenie zasady eterem, doświadczenie nauczyło nas, że względnie najszybciej dochodzi się do celu, wprowadzając do lejka najpierw odpowiednią masę ługu sodowego i eteru, potem dopiero w trakcie ciągłego kłucenia cieczy małymi partiami siarkan zasady chinolinowej. Zapobiega się przez to zbijaniu się wydzielonej zasady w smoliste, trudno w eterze rozpuszczalne masy.

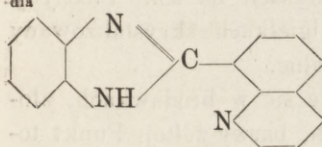
I. 0.207 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.56325 g. bezwodnika węglowego i 0.093 g. wody.

II. 0.16 g. tej samej istoty dały 23.5 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 735 mm. słupa rtęci, w temperaturze 22°, co odpowiada 0.025723 g. azotu.

III. 0.2420 g. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 105° w suszarce 0.0184 g. wody.

IV. 0.2560 g. tej samej istoty straciły w 105° — 0.0202 g. wody.

Oblicza się

dla		Oblicza się		Znaleziono.			
				I	II	III	IV
							
			+ H ₂ O				
C ₁₆	192	73.00%		74.20%	—	—	—
H ₁₃	13	4.94 "		4.99 "	—	—	—
N ₃	42	15.97 "		—	16.07%	—	—
O	16	6.08 "		—	—	—	—
	263	99.99%					
H ₂ O	18	6.84 "		—	—	7.60%	7.89%

V. 0.2358 g. istoty osuszonej w 105° dały 0.6782 g. bezwodnika węglowego i 0.0975 g. wody.

VI. 0.1963 g. tej istoty dały 0.0822 g. wody; oznaczenie węgla stracono.

dla		Oblicza się		Znaleziono.	
C ₁₆ H ₁₁ N ₃				I	II
C ₁₆	192	78.37%		78.39%	—
H ₁₁	11	4.49 "		4.59 "	4.65%
N ₃	42	17.14 "		—	—
	245	100.00%			

Z osadu A, jak i z innych resztek otrzymywania chinolinbenzimidazolu, nieraz czarnych bezpostaciowych mas, wydobywaliśmy jeszcze małe ilości zasady chinolinowej w następujący sposób: osad zadaje się większymi ilościami wysokoku i drobno potłuczonego stałego wodnika potasowego, ogrzewa przez czas dłuższy w kąpeli wodnej, filtruje, wyskokową ciecz oddestylowuje do małej objętości, wlewa w wodę i natychmiast eterem wyklęca. Wygotowywanie osadu świeżemi partjami wysokoku powtarza się 4 razy. Pozostałości z oddestylowania eteru oczyszcza się jak w poprzednich przypadkach przez przeprowadzenie zasady w siarkan. Przy starannej robocie w wyzyskaniu całego materiału, wydajność czystej zasady chinolinowej osiąga 50% ilości teoretycznie obliczonej. Zbyteczne dodawać, że na początku podane stosunki wag można wielokrotnie powiększyć, jeżeli się rozchodzi o przerobienie większych mas materiałów. Do wyklęcania cieczy wodnistych w miejsce eteru racjonalniej jest wtedy użyć chloroformu, w którym zasada chinolinowa rozpuszcza się bardzo łatwo.

Podobnie łatwo jak w chloroformie, rozpuszcza się chinolinbenzimidazol w acetonie, łatwo w wysokoku, trudniej w benzolu itp. bardzo trudno w eterze. Praktycznie nierozpuszczalny w ligroinie, wodzie, amoniaku i ługach żrących; rozpuszczalny w kwasach na żółte rozczyiny soli, z nich pewne, jak np. w drzewiastych igielkach skrytalizowany azotan, są w wodzie bardzo trudno rozpuszczalne.

Siarkan $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$. Krytalizuje się w brodawkach, złożonych z igielek koncentrycznie ugrupowanych, barwy żółtej. Punkt topliwości 287°. Wody krytalizacyjnej nie zawiera. Jego rozbiór dowodzi, że chinolinbenzimidazol jest dwukwasową zasadą.

0.1611 g. soli osuszonej w 105° dały 0.1070 g. siarkanu barowego.

Oblicza się

Znaleziono.

dla $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$

SO₄ 27.99%

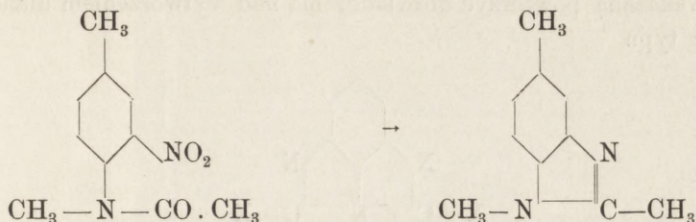
27.32%

Wyczerpujące badania nad chinolinbenzimidazolem i innymi istotami z tej grupy są obecnie w toku w moim laboratorium.

O mechanizmie tworzenia się dianhydrozwiązków.

W zakończeniu tej pracy wydaje mi się rzeczą wskazaną zwrócić uwagę na sposób występowania wody z drobin acyl-o-aminobenzimidazolów w chwili ich zagęszczania się na dianhydrozwiązki. Jest to sprawa pozostająca w ścisłym związku z kwestyą mechanizmu tworzenia się zwykłych benzimidazoli, poruszoną przeze mnie przed dwunastu laty

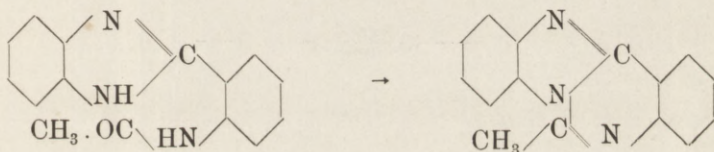
w pierwszej mojej pracy o anhydrozwiązkach¹⁾. W drugiej o tym przedmiocie publikacyi²⁾ wykazałem, że m-nitro-p-metyl-acettoluid daje jako jeden z wytworów redukcji benzimidazol struktury:



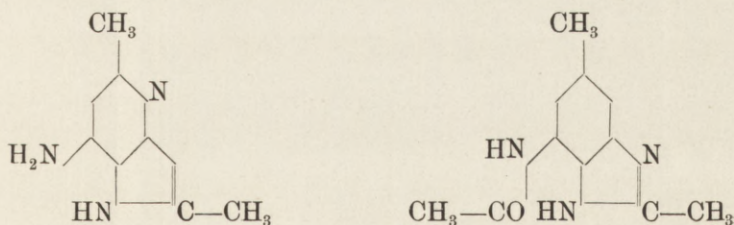
to znaczy, że w chwili powstania anhydrozwiązku tworzy się drobina wody z atomu tlenu grupy acylowej i dwóch atomów wodoru tej samej grupy aminowej.

W parę lat później E. Bamberger³⁾ tym samym zajmował się przedmiotem, przyczem stwierdził wyniki prac moich.

W zbadanych obecnie dianhydrozwiązkach, których nowy pierścień, aczkolwiek sześcioczłonowy, ma wiele podobieństwa z pierścieniem pięcioczłonowym prostych benzimidazoli, zachodzi wydzielenie się wody w chwili ich powstania z acyl-aminofenylobenzimidazoli w sposób różny od przypadku poprzedniego, atom tlenu grupy acylowej zabiera dwa atomy wodoru z dwóch różnych grup azotowych



pierwotny pochodny acylowy utracą wodę przez suchą destylację równie łatwo, jak acetfenylendiamin w chwili zamiany na etenyldiaminobenzol. Struktura połączeń opisanych w pierwszej mojej pracy



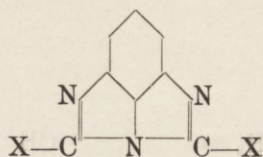
¹⁾ Stefan Niementowski: Rozprawy Wydz. mat.-przyr. XV. 250.

²⁾ Tamże. XVIII. 267.

³⁾ Eugen Bamberger: An. Chem. 273.

i sposób, w jaki z acetetyltriaminotoluolu musiałby powstać dietenyltriaminotoluol przypominają żywo istotą swoją treść niniejszej pracy.

Wobec nowych, tu przedstawionych doświadczeń, wydaje mi się rzeczą wskazaną powtórzyć doświadczenia nad wytworzeniem dianhydro-połączeń typu



nie widzę dziś bowiem racjonalnej przeszkody w wytworzeniu heterocyklowego, pięcioczłonowego pierścienia benzimidazolów w konieczności utworzenia się drobiny wody z atomu tlenu acylu i atomów wodu dwóch różnych reszt aminowych, skoro w przypadkach w tej pracy opisanych były możliwe takie kondensacje.

Z laboratorium chemii ogólnej w szkole politechnicznej we Lwowie.

