

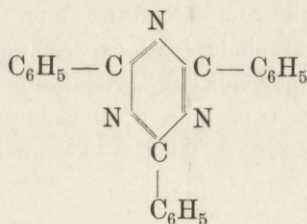
O polimeryzacji p. tolunitrylu.

Przez

Dra Jana Piepes-Poratyńskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 5. marca 1900; ref. czł. Radziszewski.

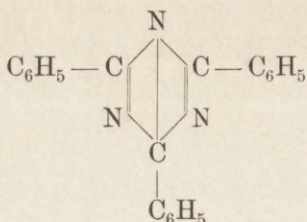
Budowę trójfenylokyanidyny, czyli t. zw. kyanfeniny $C_3(C_6H_5)_3N_3$, otrzymanej przez spolimeryzowanie benzonitrylu, badano wielokrotnie. Powszechnie podawany jej wzór:



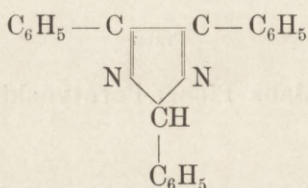
nie daje się pogodzić z faktem, że kyanfenina przechodząc w lofinę, pod wpływem wodoru, działającego w chwili wywiązywania się, utracą tylko jeden atom azotu, podczas gdy inne atomy azotu mimo wszelkich działań chemicznych pozostają bez zmiany. Powyższy wzór kyanfeniny nie wyjaśnia nam bowiem różnicy, zachodzącej między funkcjami tych trzech atomów azotu, jakkolwiek jest rzeczą widoczną, że w drobnie jeden z tych atomów odmienną odgrywa rolę.

Prof. Radziszewski¹⁾, który pierwszy zwrócił uwagę na tę okoliczność zaproponował więc taki wzór kyanfeniny:

¹⁾ Ber. 15. 1493.

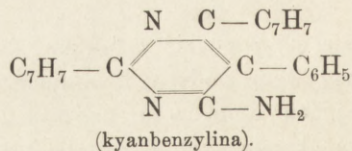
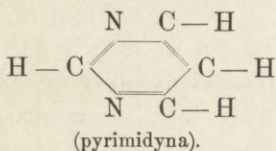


w którym jeden atom azotu tem różni się od dwóch innych, że połączony jest z trzema a nie dwoma atomami węgla. Z tego założenia wychodząc przyjmuje prof. Radziszewski wzór lofiny:



uważając ją za gliksoalinę, w której trzy atomy wodoru podstawione zostały trzema grupami fenylowemi.

Obok kyanfeniny znaną jest kyanbenzylina, zasada wzoru $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN})_3$, którą otrzymał Wache¹⁾ ogrzewając przez pięć godzin w zatopionej rurze mieszaninę sinku sododwubenzylowego i sinku benzylowego. Związek ten, będący spolimeryzowanym nitrylem, mającym grupę sinową w łańcuchu bocznym, topi się w temper. 106°C ., łatwo rozpuszcza się w alkoholu i z łatwością daje sole. Swojem zachowaniem chemicznem odpowiada on produktom polimeryzacji nitryłów tłuszczowych i tak jak te ostatnie w myśl badań E. Meyera²⁾ uważać należy za pochodne pyrimidyny, tak też i kyanbenzylinę uważa Wache za amidofenylodwubenzylopyrimidynę.



Ponieważ kyanfenina zachowuje się inaczej, przeto nasuwa się myśl, że nitryle aromatyczne, mające grupę sinową w łańcuchu bocznym, dają produkta polimeryzacji analogiczne do spolimeryzowanych nitryłów tłuszczowych, są więc pochodnymi pyrimidyny, że natomiast nitryle,

¹⁾ I. pr. 39. 256.

²⁾ I. pr. 22. 261., 26. 337., 39. 262.

mające grupę CN w rdzeniu, dają produkta polimeryzacji odmienne, a analogiczne do kyanfeniny, t. j. do spolimeryzowanego benzonitrylu.

Dla stwierdzenia tego przypuszczenia postawiłem sobie za zadanie otrzymać izomeryczny z kyanbenzyliną, a nieznany dotąd produkt polimeryzacji p. tolunitrylu¹⁾, oznaczyć jego główne własności i wykazać, czy zachowuje się rzeczywiście w sposób analogiczny do kyanfeniny.

W podanem poniżej sprawozdaniu z moich doświadczeń pod tym względem będę się starał wykazać, w jaki sposób wywiązałem się z mego zadania; zanim jednakże przystąpię do szczegółowego opisu, poczuwam się do obowiązku złożenia najserdeczniejszego podziękowania Prof. Drowi Bronisławowi Radziszewskiemu za temat do niniejszej rozprawy i za łaskawe rady i wskazówki, których mi w ciągu mej pracy nie szczędził.

Część doświadczalna.

Za punkt wyjścia moich doświadczeń wziąłem :

p. Tolunitryl

otrzymany metodą podaną przez Sandmeyera²⁾ i Herba³⁾. W kolbie dwulitrowej rozpuszcza się 80 gr. p. toluidyny w 155 gr. stężonego kwasu solnego i 750 gr. wody, a do oziębionego do 0° roztworu dodaje się zwolna 55 gr. azotynu sodowego, rozpuszczonego w 300 gr. wody. Całą zawartość kolby wlewa się następnie wśród ciągłego mieszania — o ile możności jak najprędzej — do gorącego roztworu 190 gr. siarkanu miedziowego w 1000 gr. wody, do którego poprzednio dodano 210 gr. potłuczonego 96% sinku potasowego. Należy przytem zabezpieczyć się przed burzeniem się cieczy i ze względu na wywiązujący się sin, zastosować odpowiednie środki ostrożności.

Przez gorącą jeszcze kolbę przepuszcza się następnie silny prąd pary wodnej, przyczem wytworzony p. tolunitryl wraz z parami wodnymi przechodzi do odbieralnika. Przez oziębienie odbieralnika do 0° nitryl została się w żółtawą masę i może być z łatwością oddzielony od wody.

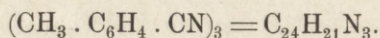
¹⁾ Ber. 21. 2650.

²⁾ Ber. 17. 2653.

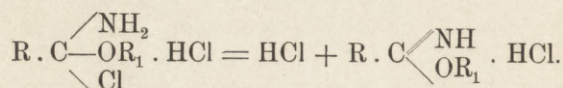
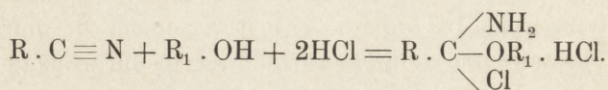
³⁾ An. 258. 8.

Oczyszczony przez krystalizację p. tolunitryl jest ciałem białozółtym, krystalicznym, o punkcie wrzenia 217.8° C., a punkcie topienia 28.5° C.

p. Kyantolina.



Działając gazowym chlorowodorem na rozcieńczoną eterem i silnie oziębioną mieszaninę nitrylu i alkoholu, otrzymuje się chlorowodorek imidoeteru według wzoru:



Ten chlorowodorek imidoeteru obłany eterem przechodzi pod działaniem roztworu potażu żrącego w wolny imidoeter, a Pinner¹⁾ otrzymał w ten sposób z benzonitrylu i alkoholu etylowego imidoeter, z którego po dłuższym staniu wydzielili się piękne, przezroczyste, silnie załamujące światło, długie pryzmy spolimeryzowanego benzonitrylu — kyanfeniny.

Postępując w analogiczny sposób, otrzymałem z p. tolunitrylu chlorowodorek imidoeteru, który osuszyłem nad kwasem siarkowym i sodą żrącą, a następnie sproszkowałem, oblałem eterem i wstrząsałem silnie z stężonym roztworem potażu żrącego. Górną eterową warstwę cieczy, zawierającą wolny imidoeter osuszyłem następnie chlorkiem wapniowym, uwolniłem przez destylację od eteru i odstawiłem do krystalizacji. Ciecz ta żółta, oleista, przez dłuższy czas pozostawała bez zmiany, oddestylowana jednak pod zmniejszonym ciśnieniem do połowy, prawie natychmiast zestaliła się w gęstą masę krystaliczną. Masa ta przemyta dokładnie alkoholem i wysuszona, składała się z pięknych, delikatnych, białych, krystalicznych igiełek, topiących się w temperaturze $276\text{--}277^{\circ}$ C.

Powyzsza reakcja kilkakrotnie powtarzana dawała mi zawsze równe wyniki, a zupełna analogia ze spostrzeżeniami i badaniami Pinnera i Glocka²⁾ pozwala mi przypuszczać, że otrzymany przeze mnie w ten sposób związek jest owym spolimeryzowanym p. tolunitrylem. Niestety mimo usilnych starań otrzymywałem z wielkich ilości p. tolunitrylu tak

¹⁾ Ber. 22. 1611.

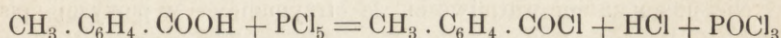
²⁾ Ber. 21. 2650.

nieznacznym i niewystarczającym wydatkiem, że musiałem powyższą metodę zarzucić, a przystąpić do wyszukiwania innej, bardziej odpowiadającej celowi.

Po wielu próbach okazała się metodą taką — metoda otrzymywania kyanfeniny, opisana przez Eitnera i Krafta¹⁾, a polegająca na działaniu chlorku glinowego na mieszaninę benzonitrylu, chlorku benzoylu i salmiaku.

Chcąc w podobny sposób otrzymać p. kyantolinę, musiałem przede wszystkim otrzymać potrzebną mi ilość chlorku toluylu. W tym celu ogrzewałem przez 45 minut aż do wrzenia — w kolbce połączonej z odwrótnicą 60 gr. p. tolunitrylu z 600 gr. rozcieńczonego kwasu siarkowego (3. obj. H₂SO₄ na 2. obj. H₂O) na łaźni piaskowej. Nitryl zmydlając się przechodzi wówczas w kwas p. toluylowy²⁾, który zrazu zbiera się w szyjce i w górnej części kolby, a następnie wypełnia ją prawie zupełnie. Po oziębieniu rozcieńcza się całą zawartość kolby wodą, zbiera wydzielone kryształki kwasu p. toluylowego na sączku, przemywa się je wodą, suszy i przekryształizowuje z rozcieńczonego alkoholu.

Otrzymane w ten sposób grube, białe igły kwasu p. toluylowego, topiące się w temp. 176—177° C., poddaje się działaniu pięciochlorku fosforu i otrzymuje się w myśl wzoru:



chlerek toluylu³⁾, który oczyszczony i przez cząsteczkową destylację uwolniony od tlenochlorku fosforu wygląda jako ciecz bezbarwna, dympiąca silnie na powietrzu, wrząca w temper. 215—216° C.

Po tych przedwstępnych krokach mogłem przystąpić już do właściwej reakcji.

Do silnie oziębionej mieszaniny, składającej się z 30 gr. p. tolunitrylu, 16 gr. chlorku toluylowego i 18 gr. suchego sproszkowanego salmiaku dodałem 17 gr. chlorku glinowego. Po upływie godziny ogrzewałem całą mieszaninę na łaźni parafinowej przez 24 godzin, z przerwą jednorazową, do temp. 150°, przy czem wydzieliał się chlorowódor zrazu w większej, potem w coraz mniejszej ilości. Zawartość kolbki oziębiona następnie i wprowadzona do zimnej wody destylowanej, a po upływie kilku godzin zebrana na sączku, wygląda jako zbity w masę, brudno popielaty proszek. Proszek ten przemywałem dokładnie kwasem solnym, wodą, eterem, potem sodą żrącą, wodą i zimnym alkoholem i rozpu-

¹⁾ Ber. 25. 2267.

²⁾ An. 258. 9.

³⁾ An. 108. 316.

ściłem w gorącym benzolu. Po pewnym czasie wykryształizowały z benzolu obficie — piękne, białe, lekko spłaszczone, silnie lśniące igielki, topiące się w tem. 276—277° C.

Igielki te są nierozpuszczalne we wodzie, prawie nierozpuszczalne w zimnym alkoholu i eterze, trudno rozpuszczalne w gorącym alkoholu, łatwo natomiast rozpuszczają się w benzolu.

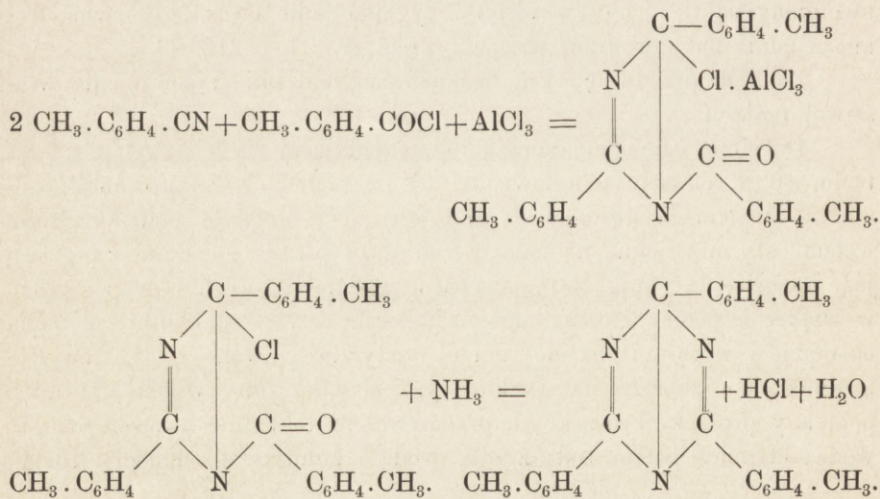
Analiza tego związku dała następujące wyniki:

- 1) z 0·1192 gr. substancji otrzymałem po spaleniu 0·3579 gr. CO₂ i 0·0635 gr. H₂O,
- 2) z 0·1105 gr. substancji otrzymałem po spaleniu 0·3321 gr. CO₂ i 0·0586 gr. H₂O,
- 3) z 0·1816 gr. substancji otrzymałem po spaleniu 19·75 cm³ N. w temper. 19°, przy ciśnieniu barometr. 743·97 mm.

Wyniki te odpowiadają wzorowi (CH₃·C₆H₄·CN)₃, gdyż

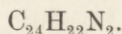
	Znaleziono:	Obliczono dla (CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·CN) ₃ :
C	1) 81·88% ₀ . 2) 81·96% ₀ .	C 82·00% ₀ .
H	1) 5·91% ₀ . 2) 5·89% ₀ .	H 5·99% ₀ .
N	3) 12·23% ₀	N 11·99% ₀ .

Nie ulega zatem wątpliwości, że otrzymane — w powyżej opisany sposób — połączenie jest p. kyantoliną. Proces jej powstawania uchwycićby może można następującymi wzorami:



p. Kyantolina jest ciałem obojętnem. Pod wpływem wodoru przechodzi w zasadę, analogiczną zupełnie do lofiny.

p. Toluolina.



Rozpuściłem p. kyantolinę w gorącym kwasie octowym lodowatym i ogrzewałem ją z pyłkiem cynkowym przez kilka godzin na łaźni wodnej. Użyta ilość kwasu octowego musiała być stosunkowo bardzo wielką, gdyż p. kyantolina rozpuszcza się w nim trudno. Przez przesączenie oddzieliłem następnie pyłek cynkowy i wytworzony octan cynkowy od cieczy, z której — po dodaniu nadmiaru potażu żrącego — opadł obfity biały osad. Osad ten dokładnie przemyty i przekryształizowany z alkoholu, składał się z drobnych, śnieżnobiałych, lśniących igiełek, topiących się w temper. 234—235° C.

Analiza tego związku dała następujące wyniki:

- 1) z 0.1162 gr. substancji otrzymałem po spaleniu 0.3612 gr. CO₂ i 0.0660 gr. H₂O,
- 2) z 0.1184 gr. substancji otrzymałem po spaleniu 0.3684 gr. CO₂ i 0.0676 gr. H₂O,
- 3) z 0.1414 gr. substancji otrzymałem po spaleniu 10.75 cm³ N. w temper. 15°, przy ciśnieniu barometr. 745.1 mm.

Wyniki te odpowiadają wzorowi C₂₄H₂₂N₂, gdyż:

	znaleziono:	obliczono dla C ₂₄ H ₂₂ N ₂ :
C	1) 84.77%. 2) 84.85%.	C 85.17%.
H	1) 6.31%. 2) 6.34%.	H 6.52%.
N	3) 8.72%.	N 8.30%.

Pisząc już niniejszą pracę dowiedziałem się, że p. Słomnicki w niepublikowanych dotąd badaniach swych „O pochodnych zasadowych aldehydu p. toluyłowego“ otrzymał p. toluolinę przez nasycenie gorącego alkoholowego roztworu równych ilości p. tolilu i aldehydu p. toluyłowego gazowym amoniakiem w temper. 50—60° C. Związek przez p. Słomnickiego otrzymany jest zupełnie identyczny z związkiem opisywanym obecnie przeze mnie, a otrzymanym inną drogą; pozostawiam zatem bez zmiany nazwę: „p. toluolina“, wprowadzoną przez p. Słomnickiego, dla analogii z kuminoliną Ruckera¹⁾, odpowiednią zasadą lofinową aldehydu kuminowego.

p. Toluolina pozostaje w takim stosunku do p. kyantoliny, jak lofina do kyanfeniny. Analogicznie z lofiną toluolina nie świeci ani podczas ogrzewania jej alkoholowego, ani też eterowego roztworu, obłana nato-

¹⁾ Kosmos. XIII. 345.

miast gorącym, alkoholowym, stężonym roztworem potażu żrącego utlenia się w obecności tlenu powietrza, rozkłada się powoli i fosforyzuje bardzo silnie. Ten proces analogiczny zupełnie z świeceniem lofiny, zbadanem dokładnie przez prof. Radziszewskiego¹⁾ odbywa się w ciemności już w zwyczajnej temperaturze, łatwiej jednakże w razie ogrzewania lub wstrząśnięcia roztworu.

Zarówno jak lofina i p. toluolina nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się zaś w alkoholu nawet już w temperaturze zwyczajnej. Dla oznaczenia stosunku rozpuszczalności p. toluoliny w alkoholu, użyłem następującej metody.

I. Nasycony gorący roztwór toluoliny w absolutnym alkoholu zostawiłem w probówce, zamkniętej dokładnie dostosowaną rurką szklaną, napełnioną chlorkiem wapniowym, a po upływie 24 godzin odlałem szybko ciecz od wydzielonych kryształków do nakrytego naczynia i oznaczyłem jej temperaturę. Ciecz tę przelałem następnie na parowniczkę i na łaźni wodnej odparowałem do suchości. Przez odważenie naczynia z cieczą i bez cieczy otrzymałem wagę alkoholu i rozpuszczonej w nim p. toluoliny, a przez odważenie parowniczkę czystej i parowniczkę wraz z jej suchą pozostałością po odparowaniu, otrzymałem wagę rozpuszczonej p. toluoliny w znanej mi już ilości alkoholu.

- 1) Temperatura alkoholu — 16°; waga alkoholu i p. toluoliny — 1·7078 gr.; waga toluoliny — 0·0470 gr. W 1·6608 gr. absol. alkoholu o temper. 16° rozpuszcza się zatem 0·0470 gr. toluoliny, co odpowiada 2·82 cz. toluoliny na 100 cz. alkoholu.
- 2) Temperatura alkoholu — 18°; waga alkoholu i p. toluoliny — 1·3873 gr.; waga toluoliny — 0·0392 gr. W 1·3481 gr. absol. alkoholu o temper. 18° rozpuszcza się zatem 0·0392 gr. toluoliny, co odpowiada 2·90 cz. toluoliny na 100 cz. alkoholu.

II. Nasycony wrzący roztwór p. toluoliny w absolutnym alkoholu wessałem do rurki szklanej o szerokości kilku milimetrów, którą w środku wydmuchałem w małą kulkę i którą potem natychmiast z obu stron kulki zatopiłem. Mały kawałek waty, wsunięty do dolnej części rurki, uchylał możliwość wessania do kulki ewentualnie jeszcze nierozpuszczonych cząstek toluoliny. Różnica między wagą zatopionej już rurki wraz z oczyszczonymi resztkami szkła, a wagą rurki przed wessaniem roztworu wskazuje wagę alkoholu i rozpuszczonej w nim toluoliny.

Następnie na odważonej parownicze stłukłem ową kulkę szklaną i całą jej zawartość odparowałem na łaźni wodnej do suchości. Ponowne odważenie parowniczkę dało mi liczbę, która wobec uwzględnienia wagi

¹⁾ An. 203. 305., Ber. 15. 1493., Ber. 16. 597.

kulki i pozostałych po zatopieniu resztek szkła, oraz wagi czystej parowniczkii wskazywała wagę rozpuszczonej p. toluoliny.

- 1) Waga alkoholu i p. toluoliny — 1·6960 gr.; waga p. toluoliny — 0·1521 gr. W 1·5439 gr. wrzącego, absol. alkoholu rozpuściło się zatem 0·1521 gr. toluoliny, co odpowiada 9·851 cz. toluoliny na 100 cz. alkoholu.
- 2) Waga alkoholu i p. toluoliny — 2·4217 gr.; waga p. toluoliny — 0·2173 gr. W 2·2044 gr. wrzącego alkoholu absol. rozpuściło się zatem 0·2173 gr. toluoliny, co odpowiada 9·858 cz. toluoliny na 100 cz. alkoholu.

Z powyższych doświadczeń wynika zatem, że 1 gr. p. toluoliny rozpuszcza się w 35·44 gr. absol. alkohol. o temp. 16°,
w 34·48 gr. absol. alkohol. o temp. 18°,
w 10·15 gr. absol. alkohol. w temp. wrzenia.

Według doświadczeń Ekmana¹⁾ lofina rozpuszcza się w alkoholu trudniej, gdyż w 100 cz. absol. alkoholu o temper. 19° rozpuszcza się 0·81 cz., a w 100 cz. wrzącego, absol. alkoholu tylko 2·75 części lofiny. p. Toluolina jest zasadą i daje z kwasami sole.

Chlorowodorek p. toluoliny. $C_{24}H_{22}N_2 \cdot HCl$, otrzymany przez rozpuszczenie p. toluoliny w wrzącym alkoholu, do którego dodano stężonego kwasu solnego, ma postać drobnych, białych, lśniących blaszek. Chlorowodorek ten rozkłada się podczas ogrzewania z wodą.

- 1) 0·3329 gr. substancji gotowan. z wodą destylowaną daje po przesączeniu ciecz, z której po dodaniu azotanu srebrowego otrzymano 0·1233 gr. $AgCl$, odpowiadających 0·03049 Cl .
- 2) 0·0691 gr. substancji daje w tych samych warunkach 0·0258 gr. $AgCl$, odpowiadających 0·0063 gr. Cl .

Obliczono:	Znaleziono:
dla $C_{24}H_{22}N_2 \cdot HCl$:	Cl 1) 9·15%.
Cl 9·46%.	Cl 2) 9·11%.

Chloroplatynian p. toluoliny. $(C_{24}H_{22}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$, otrzymany przez dodanie ogrzanego, alkoholowego roztworu chlorku platynowego do ogrzanego, alkoholowego roztworu p. toluoliny, nasyconego kwasem solnym, jest żółto-czerwonym, krystalicznym proszkiem, nierozpuszczalnym w alkoholu.

- 1) 0·2394 gr. substancji dokładnie osuszonej i odwodnionej daje po wyprażeniu 0·0413 gr. platyny.

¹⁾ An. 112. 175.

- 2) 0·2186 gr. substancji dokładnie osuszonej i odwodnionej daje po wyprażeniu 0·0376 gr. platyny.

Obliczono:	Znaleziono:
dla $(C_{24}H_{22}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$:	Pt 1) 17·25%.
Pt 17·93%.	Pt 2) 17·20%.

Dla usprawiedliwienia powyższego niezupełnie zadawalniającego wyniku analizy niech wolno mi będzie wskazać na odpowiednie uwagi Kühna¹⁾.

Jeżeli lofina jest glyoksaliną, w której trzy atomy wodoru podstawione zostały przez trzy grupy fenyłowe, to p. toluolinę uważać należy za trójtolyloglyoksalinę.

Analogia zachodząca między lofiną a p. toluoliną wyjaśnia zatem równocześnie budowę tej ostatniej.

¹⁾ An. 122. 315.

Lwów. — Instytut chemiczny c. k. Uniwersytetu.

