

Studjum nad izatyną.

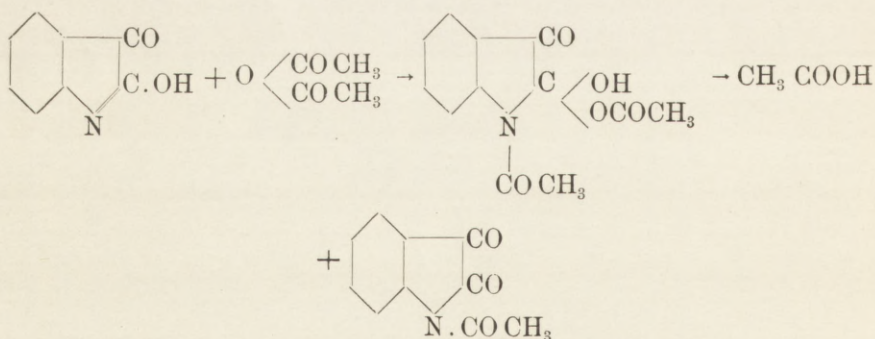
Przez

L. Marchlewskiego i J. Buraczewskiego.

Wniesiono na posiedzeniu d. 12. listopada 1900. r.

I.

W szeregu związków, których zbadanie pod względem konstytucyjnym przedstawia wielkie trudności, izatyna zajmuje miejsce nieposłednie. Baeyer zalicza to ciało, jak wiadomo, do gromady hydroksyketonów, przypuszcza, że podstawowe jego reakcje zgadzają się najlepiej z wzorem hydroksylowym, a powstanie pochodnych t. zw. pseudoizatyny uważa za rezultat uprzedniego przekształcenia układu normalnego izatyny, hydroksyketonowego na układ dwukarbonylowy. Tworzenie się np. acetylpseudo-izatyny Baeyer tłumaczy zapomocą następujących schematów:

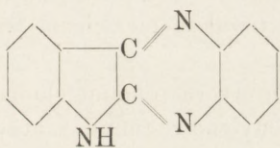


Według Goldschmidta zaś i Meisslera rzecz się ma odwrotnie, forma podstawowa izatyny jest dwukarbonylowa, a pochodne hydroksylowe, jak np. eter tlenowy izatyny są rezultatem uprzedniej przemiany układu atomów w cząsteczce izatyny. Wniosek swój Gold-

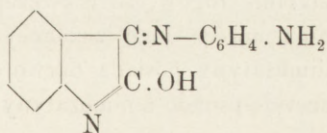
schmidt opiera głównie na zachowaniu się feniloizocyanianu względem izatyny, dającym pochodną t. zw. pseudoizatyny; odczynnik ten uważany jest przez Goldschmidta za szczególnie podatny do oznaczania budowy związków tautomerycznych, a wyniki otrzymane z jego pomocą za jednoznaczne. Przekonanie to nie jest jednak podzielane przez wszystkich badaczy, że wspomniemy tu tylko Wiktora Meyera, który przypisuje karbanilowi własności przekształcające.

Badania wreszcie Hartleya, opierające się wyłącznie na spektroskopowym zachowaniu się izatyny i jej pochodnych przemawiają na korzyść poglądu Goldschmidta. Przed kilkoma laty E. Schunck i L. Marchlewski rozpoczęli badania, mające na celu wyświetlenie tej kwestyi na zasadzie zachowania się izatyny względem ortodwuaminów aromatycznych.

Pierwsze doświadczenia pod tym względem zawdzięczamy Hinsbergowi, który wykazał, że przez działanie izatyny na o-toluyldwuamin w temperaturach wysokich otrzymuje się ciało składu $C_{15}H_{11}N_3$, tj., że w reakcyi biorą udział dwa tleny izatyny i cztery atomy wodoru dwuaminu. Nasuwało się więc zadanie zbadać, który z dwu możliwych wzorów utworzonego produktu kondensacyi odpowiada rzeczywistości. Jak wiadomo E. Schunck i Marchlewski doszli do wniosku, iż wzór

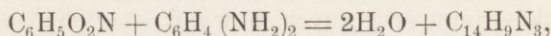


odzwierciedla budowę najprostszego przedstawiciela tej grupy ciał, który nazwano indofenazynem. Fakty, które skłoniły wspomnianych autorów do zaproponowania tego wzoru, były następujące. Przez działanie o-fenylendwuaminu na t. zw. acetyl-ps-izatynę otrzymuje się ciało odmienne od acetyloindofenazynu, zawierające elementy jednej cząsteczki wody więcej niż ostatnia. Ciało to po zmydleniu daje nowy związek, posiadający jedną cząsteczkę wody więcej, niż indofenazyn i którego zachowanie się zdawało przemawiać za tem, że jest o-aminofenimezatyną:



Związek ten zawiera rzeczywiście grupę aminową, której obecność można stwierdzić zapomocą odczynu dwuazowego, daje się krystalizować bez zmiany we wrzącym alkoholu, podczas gdy izatyna i fenylendwuamin

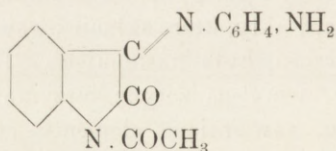
kondensowane w roztworze wysokowym dają indofenazyn. Temperatura więc wrzenia wysoko najzupełniej wystarcza do umożliwienia reakcyi:



a jeżeli pomimo tego aminofenimezatyna nie jest w stanie odszczepić pod wpływem wrzącego alkoholu cząsteczki wody, to przyczyna tego, tak przypuszczano, tkwić musi w układzie atomów pierścienia zawierającego atom azotu izatyny, a mianowicie, że tlen w tym razie występuje jak składnik grupy hydroksylowej a nie karbonylowej. Przyczyną więc stałości t. zw. aminofenimezatyiny w rzezonych warunkach uważana była niezdolność grupy aminowej i hydroksylowej pod względem wytwarzania cząsteczki wody. Koniecznym warunkiem powstawania indofenazynu jest istnienie dwu grup karbonylowych w cząsteczce $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, bez względu na to czy grupy owe istniały już w izatynie czy zostały utworzone pod wpływem czynników postronnych; indofenazyn więc jest prawdziwym azynem.

W ciągu dalszych studyów nad tą kwestyą zrobiliśmy kilka spostrzeżeń, na mocy których zmuszeni jesteśmy zmienić pogląd na budowę ciała dawniej nazwanego o-aminofenimezatyną i które są nie tylko dalszem poparciem wzoru indofenazynu, ale jednocześnie zmuszają do zmodyfikowania poglądu na trwałość pierścienia izatynowego w roztworach wodnych wrzących.

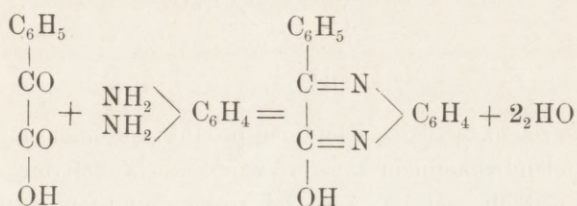
Głównem poparciem wzoru o-aminofenimezatyinowego był fakt, że produkt kondensacyi o-fenylendwuaminy z acetylo-ps-izatyną jest identyczny z produktem acetylowania t. zw. aminofenimezatyiny:



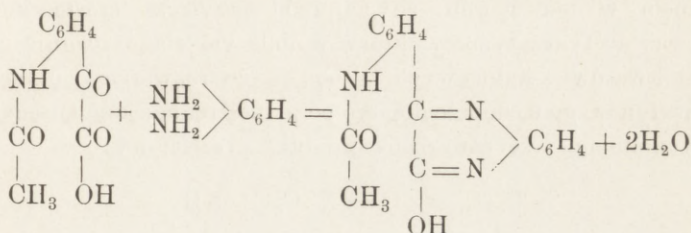
Z formułowaniem takim nie można jednak pogodzić, sądząc z analogii, niektórych własności tych ciał. Wiadomo np., że imezatyiny są ciałami dość wrażliwymi na działanie ługów, że rozszczepiają się łatwo na izatynę i odpowiedni amin; oprócz tego zaznaczyć trzeba, że pochodna acetylowa p-metyl-fenilimezatyiny posiada barwę czerwoną, podczas gdy barwa t. zw. amino-acetylo-pseudo-fenimezatyiny jest biała — fakty, które same przez się nie wystarczają może do zachwiania poglądu na budowę omawianych ciał, lecz niemniej są uderzające.

Fakty atoli następujące przemawiają bez kwestyi zatem, że t. zw. aminofenimezatyna jest w rzeczywistości o amino-fenil-hydroksy-chino-

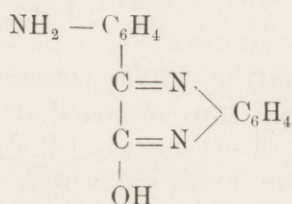
ksalinem. Wiadomo, że kwasy α -ketonowe reagują z o-dwuaminami na podobieństwo dwuketonów, dając pochodne hydroksy-chinoksalinu. Kwas np. benzoylomrówkowy reaguje jak następuje:



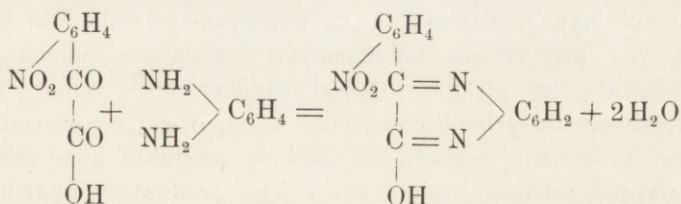
Analogicznie powinien zachowywać się kwas acetyloizatynowy:

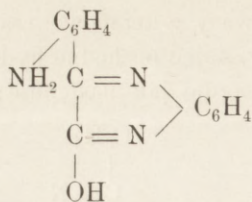


Reakcja ta zachodzi w istocie. Otrzymany produkt kondensacji tych ciał daje po zmydleniu związek, którego budowa może być tylko:

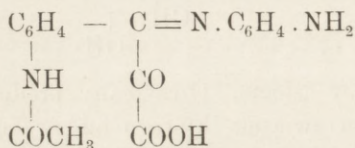


Porównanie tego ciała z t zw. o-aminofenimezatyną przekonało, że są identyczne. Wynik ten wskazuje, że pogląd na budowę ciała otrzymanego przez zmydlenie produktu kondensacji acetylo-ps-izatyny z fenilendwuaminem musi ulec zmianie, że jest ono najprawdopodobniej o-amino-fenil-hydroksy-chinoksalinem. Przypuszczenie to staje się pewnikiem wobec faktu, że produkt kondensacji kw. o-nitrobenzoylomrówkowego z o-fenilendwuaminem daje po zredukowaniu ciało również identyczne z poprzednio wspomnianem:





Zgodnie z tem, pogląd na budowę produktu kondensacji acetylo ps-izatyny z fenilendwuaminem musi również ulegć zmianie. Nie jest to amino-acetyl-ps-fenimezatyna, a raczej o-acetamino-fenil-hydroksy-chinoksalin, z czego wynika, że t. zw. acetyl-ps-izatyna reaguje z o-fenilendwuaminem w ten sposób, że najprzód przyłącza cząsteczkę wody, dając kwas acetyloizatynowy, który w dalszym ciągu reaguje na podobieństwo kwasów α -ketonowych, albo — że rozwarcie się pierścienia pseudo-izatynowego następuje dopiero po jednostronnej kondensacji z o-fenilendwuaminem, i że utworzony produkt przejściowy:

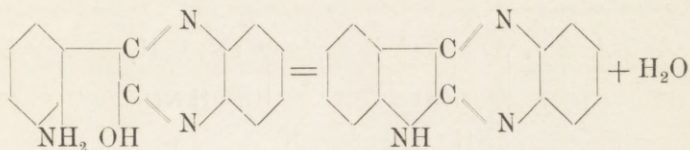


ulega dalszej transformacji.

Zresztą nie tylko acetyl-ps-izatyna przemienia się tak łatwo w odpowiednią pochodną kwasu izatynowego, ale i izatyna, wbrew ogólnie panującemu przekonaniu przemienia się, jak się zdaje, podczas gotowania z wodą częściowo w kwas izatynowy. Przekonano się bowiem (Marchlewski *Journal für praktische Chemie* 60, str. 407.), że wrzący wodny roztwór izatyny daje z fenilendwuaminem obok indofenazynu małe ilości o-amino-fenil-hydroksy-chinoksalinu, który może zawdzięczać swe tworzenie się obecności kwasu izatynowego. Wprawdzie i w tym przypadku nie jest wykluczona możliwość, że tworzenie się aminofenil-hydroksy-chinoksalinu poprzedzone jest produktem jednostronnej kondensacji izatyny z fenilendwuaminem, a decydującej odpowiedzi w tej mierze metody chemii organicznej zapewne dać nie mogą, trzeba będzie uciec się do metod fizycznych, jak elektrycznej lub hydrolytycznej. Gdyby wynik tych badań poparł przypuszczenie ostatnie, fakt tworzenia się z izatyny jednocześnie indofenazynu i pochodnej chinoksalinowej, możnaby uważać za pierwszy dowód istnienia obok siebie obu form izatyny wolnej, znanych obecnie tylko w odpowiednich pochodnych.

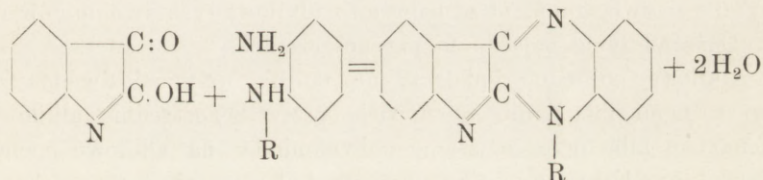
Pomimo zmiany poglądu na budowę produktu kondensacji acetyl-ps-izatyny z o-fenilendwuaminem i jego produktu zmydlenia, wzór

indofenazynu zmianie ulegać nie potrzebuje, a przeciwnie w świetle jego staje się jeszcze lepiej uzasadnionym. Przemiana o-aminofenilhydroksychinoksalinu w indofenazyn pod wpływem kwasów ołźwierciadła się bardzo dobrze zapomocą wzorów następujących:



Okoliczność ta, jak również fakt, że w 50% roztworze kwasu octowego lub w absolutnym wysokoku pod działaniem o-dwuaminów na izatynę powstaje indofenazyn jako wyłączny produkt reakcji, przemawiałyby za tem, że izatyna w tych rozpuszczalnikach badana posiada budowę dwuketonów.

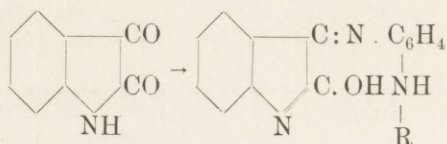
Rezultat ten pragnęliśmy utrwalić jeszcze zapomocą innej reakcji. Jeżeli izatyna jest w samej rzeczy dwuketonem (w roztworze kwasu octowego), natenczas przez działanie alkilowanych lub alfilowanych o-dwuaminów winna dać ciała podobne do t. zw. zasad azonowych. Izatyna w samej rzeczy reaguje z łatwością z tego rodzaju zasadami, lecz otrzymane produkty nie zawierają tlenu, co przemawiałoby zatem, że zasadami azonowymi nie są. Wynik ten przemawia więc ponownie za dwulicowym charakterem izatyny, że mianowicie reaguje z alkilowanymi dwuaminami na podobieństwo hydroksyketonów, a nie dwuketonów.



Rezultat ten, zupełnie nieoczekiwany wobec dwuketonowego zachowania się izatyny względem o-dwuaminów, należy zapewne tłómaczyć w sposób następujący. Jak wykazano dawniej¹⁾ produkty kondensacji izatyny z fenilhydrazyną, hydroksylaminem i semikarbazydem są najprawdopodobniej pochodne t. zw. normalnego układu izatyny, t. j. zawierają grupę hydroksylową: akt połączenia się β -węgla pierścienia pirolowego z rodnikami wspomnianych związków pociąga za sobą jednocześnie przesunięcie się atomu wodoru od grupy iminowej do α -węgla tego pierścienia. Podobnie rzecz ma się zapewne w reakcji izatyny

¹⁾ Marchlewski: Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1896, str. 1030.

z alkilowanymi dwuaminami: pierwsze stadyum charakteryzuje się powstaniem produktu przejściowego, tworzącego się dzięki większej prędkości reakcji grupy pierwszorzędowej aminowej z tlenem karbonylowym w porównaniu z reakcją grupy drugorzędowej aminowej:



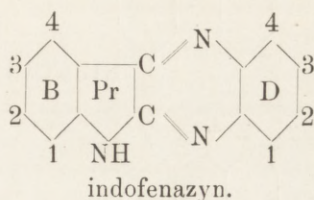
z tego ciała przejściowego dopiero w stadyum drugim, przez odszczenie elementów wody, złożonych z grupy hydroksylowej izatyny i wodoru grupy aminowej drugorzędowej, powstaje ciało o budowie podanej poprzednio. Jeżeli tłumaczenie to ma rację bytu, a poważnych przeciw niemu zarzutów w danej chwili nie widzimy, to w reakcji opisanej mielibyśmy szczególnie jaskrawy przykład spraw chemicznych, o przebiegu których na zasadzie li tylko końcowego produktu reakcji wcale sądzić nie ma się prawa. W danym razie następuje zasadnicze przeistoczenie się układu pod wpływem odczynnika, mającego wyrokować o budowie pierwszego.

Zresztą, o ile rezultat ten nie da się wyzyskać z pewnością w sprawie osądzenia budowy chemicznej izatyny, to jednak może służyć za dalsze poparcie wzoru indofenazynu. Jeżeli bowiem ostatni zawiera grupę imidową poza pierścieniem azynowym, wtedy etery jego nie powinny być identyczne ze związkami, otrzymalnymi z alkilowanych dwuaminów i izatyny. Doświadczenie poparło to przypuszczenie.

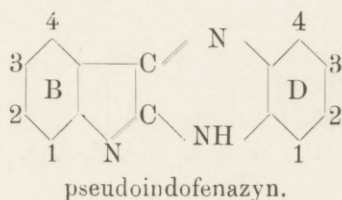
Alkilowe pochodne indofenazynu można otrzymać dwiema zasadniczo różnymi metodami, mianowicie przez bezpośrednie alkilowanie indofenazynu albo przez działanie o-dwuaminów na alkilowe pochodne pseudoizatyny. Fakt ostatnio wspomniany był nieoczekiwany, wobec wyników studyów dawniejszych nad zachowaniem się o-dwuaminów do acetylo-ps-izatyny, i nasunął przypuszczenie, że w odpowiednich warunkach kondensacja acetylo-ps-izatyny z o-dwuaminami prowadzi może bezpośrednio do wytwarzania acetyloindofenazynu. Warunki takie w samej rzeczy znaleźliśmy: produkt reakcji o-fenilendwuaminu z acetyl-ps-izatiną w roztworze kwasu octowego jest mieszaniną acetylo-amino-fenilhydroksychinoksalinu i acetyloindofenazynu.

W zamiarze zaoszczędzenia miejsca w opisie budowy związków szeregu indofenazynowego, których otrzymaliśmy kilkanaście zastosujemy i tu proponowaną już dawniej przez jednego z nas nomenklaturę.

Różne pochodne indofenazynu rozróżniać będziemy z pomocą schematu

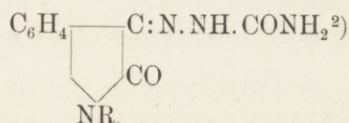


Ciałem zaś macierzystym produktów kondensacyi alkilowanych o-dwuaminów z izatyną będzie:



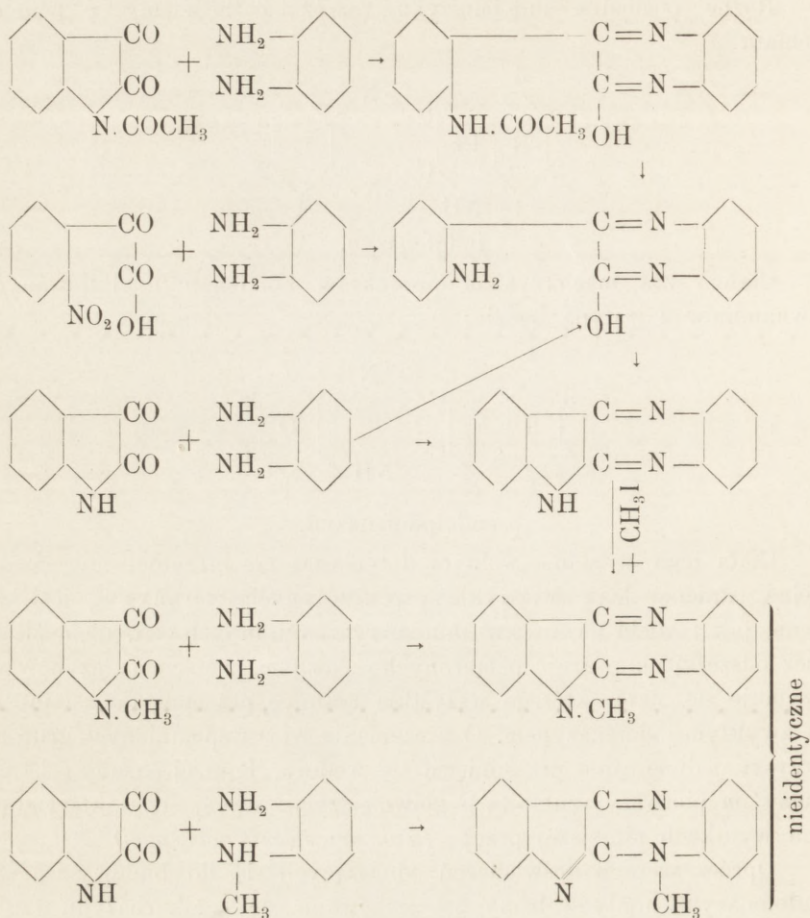
Ciała tego w stanie wolnym dotychczas nie otrzymaliśmy. Samodzielne istnienie jego w zwykłe przestrzeganych warunkach, jest zapewne, jak i wielu form t. zw. tautomerycznych innych ciał, niemożliwe. Przez odszczepienie grup połączonych z azotem pierścienia azynowego otrzymuje się ciało, którego wszystkie reakcyje przemawiają zatem, że jest zwykłym indofenazynem. Odszczepieniu więc wspomnianych grup towarzyszy jednocześnie przesunięcie się wodoru. Poniżej podany schemat pouczy na pierwszy rzut oka o główniejszych, wyżej scharakteryzowanych wynikach niniejszej pracy: (*wzór na stronie następnej*).

Oprócz szeregu doświadczeń odnoszących się do budowy izatyny i indofenazynu studyowaliśmy też zachowanie się semikarbazydu względem pochodnych t. zw. pseudoizatyny. Jak jeden z nas udowodnił¹⁾, izatyna i semikarbazyd nie daje t. zw. triazynu, a natomiast zwykły semikarbazon. Przyczyną tego faktu mogła być budowa przejściowego produktu kondensacyi tych dwu ciał, zawierającego grupę hydroksylową a nie iminową. Przeszkoda taka nie powinna istnieć w pochodnych pseudoizatyny. Przekonaliśmy się jednak, że i w tych przypadkach kondensacya odbywa się jednostronnie, t. j., że powstają związki ogólnego typu:



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1896, str. 1030.

²⁾ Nietworzenie się w tym przypadku trójazynu tłumaczyć się może warunkami przestrzeniowymi.



Na szczególną uwagę zasługuje kondensacja metyl-ps-izatyny z semi-karbazydem. Otrzymane pierwotnie ciało, przemienia się pod wpływem wrzącego kwasu octowego w ciało nowe, izomeryczne. Przyczyna tej izomerii dotychczas jest niewyjaśniona.

II.

Kondensacja kwasu acetyloizatynowego z o-fenilendwuaminem.

Rozpuszczono 1.9 gr. acetylizatyny w 100 cm³ wody i 11 cm³ ługu sodowego normalnego, następnie zadano 55 cm³ kwasu solnego $\frac{1}{5}$ n i odpowiednią ilością octanu o-fenilendwuaminu i mieszaninę ogrzewano przez czas dłuższy do wrzenia. Po ochłodzeniu płynu odfiltrowano utworzony osad, rozpuszczono ostatni w 2 n. ługu sodowym i roztwór ogrzewano

na kąpeli wodnej przez czas dłuższy. Osad żółty, otrzymany po zakwaszeniu roztworu kwasem octowym, krystalizowano w alkoholu. Otrzymano w ten sposób błyszczące, żółte igielki, topiące się w temperaturze 261° i posiadające wogóle wszystkie własności t. zw. aminofenimezatyń.

o-Nitrofenilhydroksychinoksalin.

Ekwimolekularne ilości kwasu o-nitrobenzoylmyrówkowego i chlorowodanu o-fenilendwuaminy ogrzewano w roztworze wodnym w obecności nadmiaru octanu sodowego. Utworzony po pewnym czasie osad krystalizowano w alkoholu. Otrzymano żółte igielki z p. t. 295 , dość trudno rozpuszczalne w zwykle używanych rozpuszczalnikach organicznych, łatwo w ługach, trudno w wodzie i kwasach mineralnych rozcieńczonych.

Analiza :

0.1408 gr. dało $19.2 \text{ cm}^3 \text{ N}$ w 16.5° i pod 746 mm

otrzymano 15.78% N

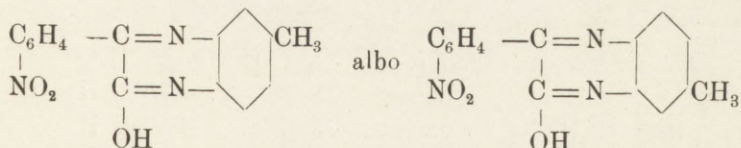
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ wymaga 15.72% N

Redukcja o-nitrofenilhydroksychinoksalinu.

Nitrowiązek rozpuszczono w rozcieńczonym ługu sodowym i ogrzewano przez czas dłuższy z nadmiarem siarkanu żelazawego. Otrzymaną mieszaninę zadano alkoholem, przesączono i przesącz po zakwaszeniu kwasem octowym ekstrahowano eterem. Eterowy roztwór dał po odparowaniu kryształki żółte, z p. t. 261 i wszystkimi własnościami t. zw. o-aminofenimizatyń, a więc też czerwone zabarwienie w roztworze kwasu solnego z eterem.

o-Nitrofenil-hydroksy-metylchinoksalin.

Związek ten otrzymuje się w sposób zupełnie analogiczny, jak wyżej wspomniany związek niemetylowany, przez ogrzewanie w roztworze kwasu octowego kwasu nitrobenzoylmyrówkowego z toluylendwuaminem. Z powodu niesymetryczności ostatniego otrzymany związek posiadać może jeden z dwu poniżej przytoczonych wzorów



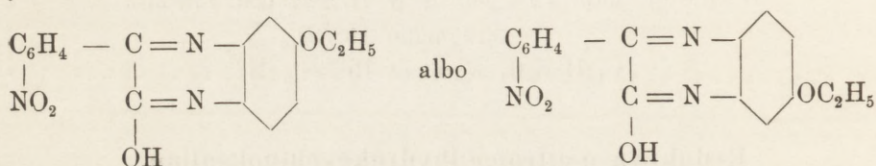
o-Nitro-fenil-hydroksy-metylchinoksalin krystalizuje się pod postacią delikatnych igiełek jasnożółtych z p. t. 273—274°.

Analiza:

0.1169 gr. dało 15.2 cm³ N, t=16, p=745
otrzymano 15.08% N
C₁₅H₁₁N₃O₃ wymaga 14.94% N

o-Nitrofenil-hydroksy-etoksychinoksalin.

Przez kondensację etoksy-*o*-fenilendwuaminu (OC₂H₅:NH₂:NH₂ = 4:2:1) z kwasem *o*-nitrobenzoylomrówkowym powstaje ciało żółte, dość łatwo rozpuszczalne w zwykłe używanych rozpuszczalnikach, to piące się w temperaturze 215—216°. Budowa tego ciała odpowiada jednemu z dwu następujących wzorów:



Analiza:

0.1003 gr. dało 12.2 cm³ azotu w temp. 23° i pod ciśnieniem 758 cm³
otrzymano 14.06% N
C₁₆H₁₃N₃O₄ wymaga 13.50 „ „

Fenil-hydroksy-chinoksalin.

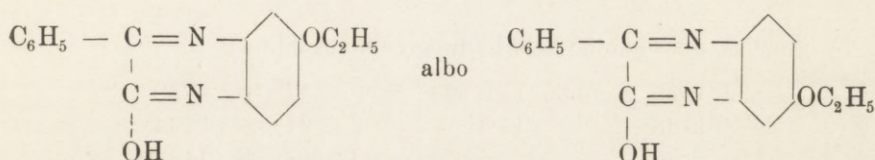
Ekwi-molekularne ilości kwasu benzoylomrówkowego, chlorowodanu *o*-fenilendwuaminu i octanu sodowego ogrzewano przez czas dłuższy w roztworze wodnym. Otrzymany osad krystalizowano z rozwodnionego alkoholu. Fenilhydroksychinoksalin przedstawia się pod postacią jasnożółtych igiełek, dość łatwo rozpuszczalnych w eterze i alkoholu, dość łatwo w ciepłym kwasie octowym i ługu sodowym. W kwasie siarczanym również rozpuszcza się łatwo, woda strąca z tego roztworu białe, krystaliczne kłaczkę, p. t. 247.

Analiza:

0.1214 gr. dało 0.3375 gr. CO₂ i 0.0519 gr. H₂O
otrzymano 75.83% C, 4.75% H
wzór C₁₄H₁₀N₂O wymaga 75.67%, 4.50% H

Fenil-hydroksy-etoksy-chinoksalin.

Ekwimolekularne ilości kwasu benzoylomrówkowego i chlorowodanu etoksy-o-fenilendwuaminu ogrzewano w wodnym roztworze. Reakcja zaszła szybko, nawet w nieobecności octanu sodowego. Osad otrzymany krystalizowano w alkoholu. Otrzymano bledo żółte igielki z p. t. 205°. Fenil-hydroksy-etoksy-chinoksalin rozpuszcza się dość trudno w zimnym alkoholu, eterze, benzolu, lecz łatwo w temperaturze wrzenia tych płynów. W ciepłym ługu rozpuszcza się łatwo z barwą jasno żółtą, roztwór fluoryzuje słabo zielono, w kwasie stężonym siarkowym rozpuszcza się z barwą brunatną, w kwasie solnym z barwą pomarańczową. Woda strąca z obu roztworów kwaśnych pierwotne ciało w stanie niezmienionym. Budowę w ten sposób otrzymanego fenil-hydroksy-etoksy-chinoksalinu wyraża się przez jeden z następujących wzorów:



Kondensacya o-fenilendwuaminu z izatyną w roztworze wodnym.

Rozpuszczono 1·4 gr. izatyny w 250 cm³ wrzącej wody i zadano roztworem odpowiedniej ilości octanu o-fenilendwuaminu. Po krótkim ogrzewaniu wydziela się osad żółty, którego ilość powiększa się po ochłodzeniu płynu. Osad ogrzewa się następnie z rozcieńczonym roztworem wodoru sodowego i filtruje, przesącz zakwasza kwasem octowym i otrzymany osad krystalizuje w alkoholu. Otrzymane ciało krystaliczne jest identyczne z o-amino-fenil-hydroksy-chinoksalinem, topi się w temp. 261°, daje reakcję dwuazową, roztwór w kwasie solnym daje z eterem zabarwienie czerwone, pochodna acetylowa topi się w temp. 286°.

Analiza:

0·0831 gr. dało 13·4 cm³ azotu w temp. 25° i pod ciśnieniem 750 cm³.

Otrzymano 17·72%

wzór C₁₄H₁₁N₃O wymaga 17·72 „

18*

Porównanie produktu acetylizacji o-aminofenil-hydroksy-chinoksalinu z produktem kondensacji acetyl-ps-izatyny z o-fenilendwuaminem.

Z powodu zmiany poglądu na budowę produktu zmydlenia ciała, otrzymanego podczas kondensacji acetyl-ps-izatyny z o-fenilendwuaminem, ponowne porównanie ostatnio wspomnianego produktu kondensacji z o-acetamino-fenil-hydroksy-chinoksalinem było bardzo pożądanem. Otrzymane rezultaty nie dopuszczają żadnych wątpliwości o identyczności tych ciał. Oba krystalizują się z rozwodnionego alkoholu pod postacią białych igiełek topiących się w temp. 286°C ., trudno rozpuszczalnych w alkoholu, benzolu, eterze i chloroformie, dość łatwo we wrzącym kwasie octowym, łatwo w kwasie siarczanym stężonym i kwasie solnym. Oba zawierają jedną cząsteczki wody krystalizacji, której nie można wydalić nawet przez dłuższe ogrzewanie w temp. 110° .

Analiza o-acetamino-fenil-hydroksy-chinoksalinu:

0·1136 gr. dało	14·0	cm ³ N,	t = 17°,	p = 750
0·1138 " " "	14·4	" " "	t = 21°,	p = 744
			otrzymano	14·38% N, 14·03% N,
wzór C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ + H ₂ O wymaga				14·14 " "

Analiza produktu kondensacji acetyl-ps-izatyny z o-fenilendwuaminem:

0·1271 gr. dało	16·4	cm ³ N,	t = 23,	p = 745
			otrzymano	14·18% N
C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ + H ₂ O wymaga				14·14 " "

W odróżnieniu od powyższych ciał, otrzymanych, jak nadmieniono, przez krystalizowanie w rozwodnionym wysoku, krystalizacja w occie lodowym daje, zgodnie z dawniejszemi spostrzeżeniami, ciało wolne od wody.

Analiza:

0·1335 gr. dało	17·3	cm ³ N,	t = 19·5	p = 742
			otrzymano	14·80%
wzór C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ wymaga				15·05 "

Co do punktu topliwości, to różne te krystalizacje nie różnią się między sobą, tj. topią się w temperaturze 286° .

Kondensacja acetylo-ps-izatyny z o-fenilendwuaminem w kwasie octowym.

Roztwór acetyloizatyny w occie lodowym zadano ekwimolekularną ilością chlorowodoru o-fenilendwuaminu i octanu sodowego, rozpuszczonych w możliwie małej ilości wody. Otrzymany osad traktowano rozcieńczonym ługiem sodowym i część w nim nierozpuszczalną, po dokładnym przemyciu wodą, krystalizowano w rozwodnionym alkoholu. Otrzymano w ten sposób białe igielki z p. t. 202 identyczne z acetyloindofenazynem:

Analiza:

0.1183 gr. dało 16.8 cm³ N, t = 19, p = 745

otrzymano 16.33% N

C₁₆H₁₁N₃O wymaga 16.09 „ „

Po zmydleniu przez gotowanie z ługiem otrzymano ciało żółte, które krystalizowano w kwasie octowym rozwodnionym. Otrzymane igielki żółte topiły się w temperaturze 285–70 i posiadały własności indofenazynu.

Analiza:

0.1262 gr. dało 21 cm³ azotu, t = 19, p = 743 mm.

otrzymano 19.04% N

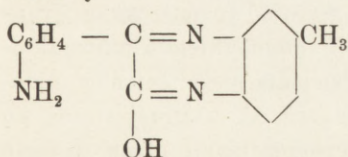
C₁₄H₉N₃ wymaga 19.27 „ „

Przesącz alkaliczny dał po zakwaszeniu kwasem octowym osad biały, który po krystalizowaniu w rozwodnionym wysokku topił się w temp. 286° i wogóle posiadał wszystkie własności o-acetamino-fenilhydroksy-chinoksalinu.

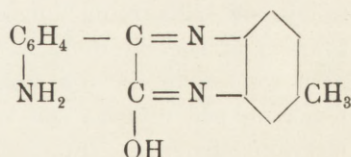
Zupełnie analogicznie ma się rzecz podczas kondensowania acetylo-ps-izatyny z o-toluylendwuaminem. Otrzymuje się mieszaninę acetylmetylindofenazynu i o-acetamino-fenilhydroksy-metylchinoksalinu. Ostatnia daje przez zmydlenie:

o-Amino-fenil-hydroksy-metylchinoksalin

budowy



albo



z p. t. 208—209 i własnościami bardzo zbliżonemi do własności aminofenil-hydroksychinoksalinu. Kwaśne jego roztwory dają z eterem czerwone zabarwienie.

Analiza:

0.1101 gr. dało 16.2 cm³ N, t = 15° p = 738 mm.

otrzymano 16.95% N

wzór C₁₅H₁₃N₃O wymaga 16.73 „ „

Pr-Metylindofenazyn.

Ciało to można otrzymać zapomocą dwu metod, albo przez kondensację metyl-ps-izatyny z o-fenilendwuaminem albo przez metylowanie zwykłymi sposobami indofenazynu.

a) Kondensacja metylizatyny z o-fenilendwuaminem. Ekwi-molekularne ilości metyl-ps-izatyny i chlorowodanu o-fenilendwuaminy ogrzewano pewien czas w roztworze kw. octowego z nadmiarem octanu sodowego. Płyn wlało do wody, a otrzymany osad krystalizowano po przemyciu w rozwodnionym alkoholu. Otrzymano żółte kryształki topiące się po dwukrotnej krystalizacji w temp. 148°. Są one łatwo rozpuszczalne w benzolu, eterze, chloroformie, kwasie octowym, trudniej, lecz również łatwo, w alkoholu. Kwas solny stężony przemienia je w pomarańczowy chlorowodorek.

Analiza:

0.1031 gr. dało 16.7 cm³ N, t = 20° p = 737 mm.

co odpowiada 17.92% N

C₁₅H₁₁N₃ wymaga 18.02 „ „

Pr-metylindofenazyn jest, jak można się było spodziewać, nierozpuszczalny w ługach. Jest on izomerem D₂ lub D₃ metylindofenazynu, otrzymanego przez H i n s b e r g a podczas ogrzewania o-toluylendwuaminy z izatyną i z niżej opisanym N-metyl-ps-indofenazynem.

b) Metylowanie indofenazynu. Ekwi-molekularne ilości indofenazynu, wodanu sodowego i jodku metylu ogrzewa się w roztworze wysokowym przez czas dłuższy na kąpieli wodnej. Płyn otrzymany zadaje się kilkakrotną ilością wody, utworzony osad rozpuszcza po gruntownym przemyciu wodą w wysoku, zadaje amoniakiem i amoniakalnym roztworem azotanu srebra, w celu wydzielenia niezmienionego indofenazynu pod postacią soli srebra. W przesączu od ostatniej strąca się metylindofenazyn, wraz z pewnemi zanieczyszczeniami przez dodanie

wody i krystalizuje otrzymany osad kilkakrotnie w rozwodnionym kwasie octowym. Procedura ta nie wystarcza jednak do całkowitego oczyszczenia otrzymanego produktu, otrzymany bowiem w ten sposób topi się już w temperaturze 137°, tj. o dziesięć stopni niżej, niż produkt kondensacji metylizatyny z o-fenilendwuaminem. Dalsze oczyszczenie uskutecznią się w sposób następujący. Produkt z. p. t. 137 rozpuszcza się w benzolu i roztwór nasycą chlorowodorem, część uprzednio utworzonego osadu pomarańczowego ulega rozpuszczeniu. Płyn filtrowano, z przesączu wydzielily się po dłuższem staniu pomarańczowe igielki chlorowodoru. Ostatnie traktowano alkoholem, w którym rozpuściły się z barwą żółtą. Do roztworu wysokowego dodano wody, a otrzymany osad krystalizowano po wysuszeniu z rozcieńczonego kwasu octowego. Otrzymane żółte kryształki topiły się w temperaturze 147°.

Pr-Benzylindofenazyn.

Indofenazyn gotowano z 1 cząsteczką wodoru sodowego i 1 cząsteczką chlorku benzylu w roztworze wysokowym. Reakcja odbywa się szybko i gładko. Otrzymany roztwór odparowano na kąpeli wodnej, pozostałość przemyto ciepłą wodą i krystalizowano dwukrotnie w alkoholu.

Benzylindofenazyn ma postać pięknych błyszczących żółto pomarańczowych igielek, dość łatwo rozpuszczalnych w zimnym alkoholu, nader łatwo w eterze, benzolu, chloroformie, kwasie octowym, trudno w stężonym kwasie solnym, łatwo w stężonym siarczonym z kolorem brunatno czerwonym. Z roztworu ostatniego woda strąca żółto pomarańczowe igielki. P. t. 174—175.

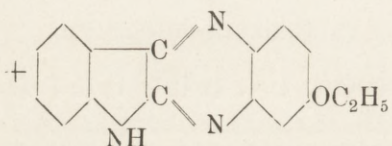
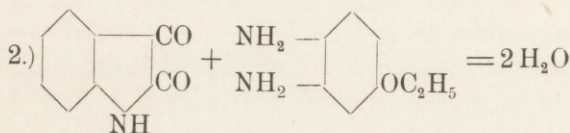
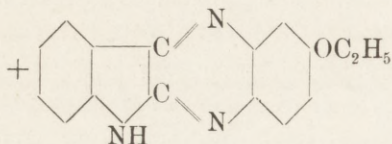
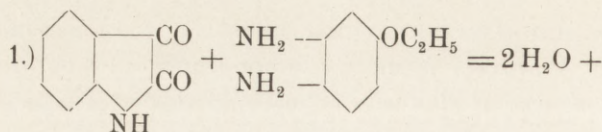
Analiza:

0 1008 gr. dało	12.2 cm ³ N, t = 21° p = 750
	otrzymano 13.86% N
C ₂₁ H ₁₅ N ₃ wymaga	13.59 „ „

Oprócz powyższych pochodnych indofenazynu otrzymaliśmy jeszcze kilka podobnych, szczegółowy opis których tutaj pominiemy, zaznaczając jedynie, że mają charakter wogóle bardzo zbliżony do opisanych.

Wyosobnienie dwu izomerycznych etoksyindofenazynów.

Jak wykazano dawniej, izatyna i etoksy-o-fenilendwuamin ogrzewane w kwasie octowym dają ciało żółte, posiadające skład etoksyindofenazynu. Teorya przewiduje powstanie dwu izomerów zgodnie z następującymi zrównaniami:



Postanowiliśmy spróbować, czy eksperyment stwierdzi przewidywania teorii, czy istnieją w samej rzeczy owe przewidziane, dwie formy izomeryczne. Wyosobnienie dwu tych izomerów skutecznie można w istocie, postępując, jak niżej.

Surowy produkt, otrzymany przez zadanie wodą roztworu otrzymanego podczas kondensacji izatyny etoksy-o-fenilendwuaminem i topiący się w temperaturze niższej niż 200° gotowano czas jakiś z bezwodnikiem kwasu octowego. Otrzymany w zwykły sposób produkt, będący acetyl etoksyindofenazynem, a raczej mieszaniną dwu izomerów, ekstrahowano po gruntownem wysuszeniu alkoholem. Ostatni rozpuścił w sobie część, inną zaś część pozostawił bez zmiany. Ostatnia topiła się w temperaturze 205, część zaś rozpuszczalna, wydzielająca się po ochłodzeniu alkoholu w temp. 165. Pierwszą krystalizowano kilkakrotnie w kwasie octowym, a otrzymane w końcu białe igielki topiły się przy 208. Igielki te ogrzewano czas jakiś z wysokowym roztworem wodorotlenku sodowego, a produkt zmydlenia krystalizowano w kwasie octowym. Otrzymane żółte igielki, są jednym z izomerów powyżej scharakteryzowanych, topiły się w temperaturze 265°. Nazwiemy je α -D-etoksyindofenazynem.

Część związku acetylowego, rozpuszczalną w alkoholu, krystalizowano kilkakrotnie w alkoholu rozwodnionym, a otrzymane ostatecznie

białe kryształki topiły się w temperaturze 171°. Po zmydleniu ostatnich otrzymano ciało żółte, które po krystalizacji w alkoholu topiło się w 230°. Ostatnie nazwiemy β D-etoksyindofenazynem.

Różnica w zachowaniu się tych dwu etoksy-indofenazyn jest bardzo nieznaczna, uwydatnia się głównie w różnych topliwościach i różnych fizycznych własnościach związków acetylowych. Na uwagę zasługuje też różne zachowanie się względem amoniakalnego roztworu azotanu srebrowego. α -D-etoksy-indofenazyn daje brunatno-pomarańczowy osad, podczas gdy izomer drugi daje osad znacznie czerwiejszy:

Analiza: α -D-etoksyindofenazyny:

0.1154 gr. dało 0.0648 gr. H_2O i 0.3071 gr. CO_2

Analiza: β -Detoksyindofenazyny:

0.1008 gr. dało 13.0 cm^3 N w $t = 20$ i przy $p = 756$ mm.

otrzymano α : 6.32% H, 72.57% C, 16.18% N

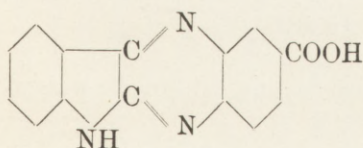
β : — — —

$C_{15}H_{13}N_3O$ wymaga: 6.08% H, 73.00% C, 16.32% N

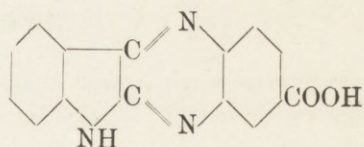
Kwas karbonowy indofenazynu.

Ciało to otrzymuje się przez ogrzewanie kw. o-dwuaminobenzoesowego z izatyną w roztworze kwasu octowego. Jest to związek trudno rozpuszczalny w zwykłej używanych rozpuszczalnikach organicznych, skutkiem czego otrzymanym być może tylko pod postacią krystalicznego proszku. Zgodnie z kwasową naturą, nadaną mu przez grupę karboksylową, rozpuszcza się łatwo w ługach. Topi się powyżej 300°.

Budowa jego odpowiada jednemu z następujących wzorów:



albo



Analiza:

0.0880 gr. dało 12.2 cm^3 azotu, $t: 23^{\circ}$ $p: 758$

otrzymano 15.84%

$C_{15}H_9N_3O_2$ wymaga 15.96%

Kondensacya izatyny z o-amino-metylaniliną.

1.5 gr. izatyny rozpuszczono w kwasie octowym i zadano odpowiednią ilośćią o-amino-metylaniliny (otrzymanej według metody Kehrmanna i Messingera). Mieszaninę ogrzewano do wrzenia pół godziny, poczem wiano ją do wody. Otrzymany żółty płyn zalkalizowano przez dōdanie doń ługu sodowego, a powstały pomarańczowo-czerwony osad krystalizowano z rozwodnionego alkoholu. N-Metyl-ps-indofenazyn ma postać czerwonych igiełek, łatwo rozpuszczalnych w alkoholu, eterze, benzolu, chloroformie z barwą brunatno-czerwoną. Kwasy dodane do tych roztworów powodują przemianę koloru na żółty charakterystyczny dla wszystkich soli tej nowej zasady. W razie dostatecznego stężenia otrzymuje się odpowiednie sole w stanie krystalicznym.

Preparaty suszone w temperaturze 110° tracą pierwotny połysk, niezmieniając jednak wagi. P. t. 175—6°.

Analiza:

0.1020 gr. dało 18.4 cm³ azotu, t = 22°, p = 748 mm

0.1237 " " 19.5 " " t = 19°, p = 746 "

otrzymano 18.45% N i 18.07% N

C₁₅H₁₁N₃ wymaga 18.02% N

Chlorowodorek N-metyl-ps-indofenazynu, otrzymany przez działanie chlorowodoru na tę zasadę, rozpuszczoną w eterze ma postać żółtego krystalicznego proszku, rozkładalnego na składniki nawet w temperaturach stosunkowo niskich (około 125°).

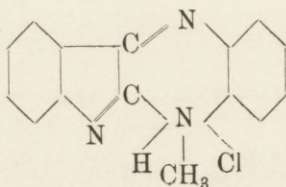
Analiza:

0.1008 gr. dało 13.7 cm³ azotu, w t = 16, p = 749 mm

otrzymano N: 15.94%

C₁₅H₁₂N₃Cl wymaga N: 15.58%.

Budowa chlorowodoraka N-metyl-ps-indofenazynu, jak wogóle wszystkich soli podobnych zasad, odpowiada wzorowi:



N-fenil-ps-indofenazyn.

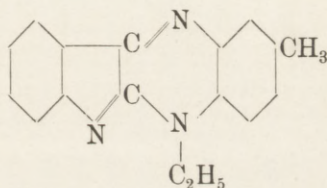
Otrzymuje się w sposób analogiczny, jak zasada powyżej opisana, przez kondensację izatyny z o-aminodwufenilaminem. Ma postać pięknych błyszczących igiełek (zalkoholu) z p. t. 265—6°, nietracących połysku przez ogrzewanie. Inne zaś własności zbliżone są wogóle do własności N-metyl-ps-indofenazynu.

Analiza:

0.1275 gr. dało 15.7 cm³ N, w t = 16° p = 739
otrzymano 14.15% N
C₂₀H₁₃N₃ wymaga 14.24% N.

Przytaczamy wreszcie jeszcze

N-etyl-D₃-metyl-ps-indofenazyn



który zbadał jeden z nas dokładniej z panem L. S. Radcliffem. Ciało to otrzymuje się bardzo łatwo przez kondensację o-amino-p-etyltoluidyny z izatyną w kwasie octowym. Wyosobnianie tego ciała uskutecznia się zapomocą sposobu opisanego przy metyl-ps-indofenazynie. Własności tej nowej zasady są bardzo zbliżone do zasady ostatnio wspomnianej. P. t. 213.

Analiza:

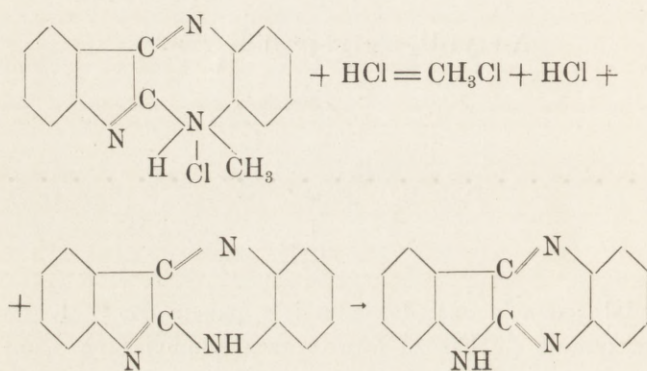
0.0912 gr. dało 13.1 cm³ azotu w 19° i pod 756 mm ciśnienia
0.1018 gr. dało 0.2922 gr. CO₂ i 0.0522 gr. H₂O
otrzymano 16.32% N; 78.28% C; 5.69% H
C₁₇H₁₅N₃ wymaga 16.09% N; 78.16% C; 5.75% H

Chlorowodorek N-etyl-D₃-metyl-ps-indofenazynu można otrzymać przez dodanie kilku kropeł kwasu solnego do eterowego roztworu wolnej zasady. Natychmiast powstaje żółty, krystaliczny osad. W lepiej uformowanych kryształkach można otrzymać chlorowodorek przez rozpuszczenie wolnej zasady w niewielkiej ilości ciepłego, stężonego kwasu solnego

i stopniowe ochłodzenie roztworu. Chlorowodorek ten, podobnie jak i zasady poprzednio wspomnianych, nie ulega rozszczepieniu pod wpływem wody, ogrzewany zaś w suchym stanie do temperatury wysokiej rozkłada się na kwas solny i wolny N-etyl-D₃-metyl-ps-indofenazyn.

Rozkład alkilowanych, względnie alfyłowanych pochodnych ps-indofenazynu

pod wpływem kwasów mineralnych w temperaturach wysokich pod ciśnieniem prowadzi do ciała identycznego z produktem kondensacji o-fenilendwuaminu z izatyną. Przebieg tej reakcji można zatem oddać zapomożą następujących zrównań:



jak się więc zdaje ps-indofenazyn nie istnieje w stanie wolnym w dotychczas przestrzeganych warunkach, a przeistacza się w chwili utworzenia w indofenazyn dzięki przesunięciu się atomu wodoru, przyczepionego do jednego z atomów azotu pierścienia azynowego, do pierścienia pirolowego.

Indofenazyn, w tych warunkach utworzony, wyosobniono w ten sposób, że ciecz kwaśna, otrzymana podczas ogrzewania N-metyl-ps-indofenazynu z stężonym kwasem solnym w zamkniętej rurze do temperatury 200°, rozcieńczono wodą, a utworzony natychmiast żółty osad krystalizowano w rozcieńczonym kwasie octowym. Otrzymane żółte kryształki topiły się w temperaturze 285—287°, dały z bezwodnikiem kwasu octowego białe kryształki z p. t. 202°, a jego roztwory wyskokowe z amoniakalnym roztworem srebra czerwono-brunatny osad. Nie może więc ulegać wątpliwości, że utworzony związek jest indofenazynem.

Działanie semikarbazydu na izatynę i pochodne pseudoizatyny.

Zachowanie się semikarbazydu względem izatyny badał już przed kilkoma laty jeden z nas¹⁾. Rezultatem ówczesnych badań było, że semikarbazyd nie jest w stanie reagować z izatyną jak z niektórymi dwuketonami, w reakcyi bierze bowiem udział tylko jeden atom tlenu izatyny i dwa wodory semikarbazydu. Przyczyną tego jest zapewne okoliczność, że w chwili wystąpienia tlenu β -karbonylowej grupy, przesuwają się atomy wodoru, powodując powstanie grupy hydroksylowej, która nie jest w stanie reagować z grupą aminową mocznikową semikarbazydu. W przypadku pochodnych t. zw. pseudoizatyny rzecz mogła się mieć inaczej, można się było spodziewać powstania, ciał nazwanych przez Thielego triazynami. Doświadczenie przekonało jednak, że i w przypadku tych ciał kondensacja z semikarbazydem zachodzi jednostronnie, tj. że tylko jedna grupa karbonylowa, najprawdopodobniej grupa β -reaguje z dwoma wodorami semikarbazydu. Badaliśmy co do tego metylps-izatynę i acetylps-izatynę.

Kondensacja metylps-izatyny z semikarbazydem.

Ekwiwolumenarne ilości metylps-izatyny i chlorowodoru semikarbazydu ogrzewano w roztworze wysokowym w obecności octanu sodowego. Po krótkim już ogrzewaniu powstał żółty osad trudno rozpuszczalny; oddzielono go od płynu przez filtrację, dokładnie przemyto, rozpuszczono w ługu sodowym i z roztworu tego strącono małym nadmiarem kwasu octowego. Wydzielony osad zebrano na sączku hartowanym i po dokładnem przemyciu wodą wrzącą wysuszono. Jest on żółtym, krystalicznym proszkiem bardzo trudno rozpuszczalnym we wrzącym alkoholu, wodzie, benzolu i eterze, łatwo w roztworze wodnym ługu sodowego. P. t. 237—237.5.

Zupełnie analogiczny rezultat otrzymuje się, używając octu lodowego jako rozpuszczalnika, jeżeli mieszaninę ogrzewać będziemy tylko czas krótki. Powstały w tych warunkach osad ma te same własności, co produkt opisany powyżej. Jeżeli natomiast mieszaninę ogrzewać będziemy przez dłuższy czas, to zauważymy, że uprzednio utworzony osad ulega rozpuszczeniu i znacznej zmianie. Otrzymany roztwór, zadany wodą, zalkalizowany i zakwaszony słabo kwasem octowym osadza po

¹⁾ Berichte d. deutschen. Chem. Gesellsch. 1896, str. 1030.

ochłodzeniu się jasno żółte kryształki z własnościami zupełnie odmiennymi od wyżej opisanego proszku krystalicznego. Są one mianowicie dość łatwo rozpuszczalne we wrzącej wodzie, alkoholu, trudno w benzolu i eterze, a nadewszystko niemal nierozpuszczalne w ługu sodowym. Krystalizowane kilkakrotnie w rozwodnionym alkoholu mają postać długich, błyszczących, jasnożółtych igiełek z p. t. 227—227·5.

Ciała te posiadają ten sam skład, są więc izomeronami, albowiem polimerya w danym razie wykluczoną jest z pewnością. Istota tej izomeryi jest dotychczas niewyjaśniona.

Produkt łatwo rozpuszczalny w ługu sodowym, z p. t. 237—237·5 nazwiemy α -semikarbazonem-metyl-izatyny, a kryształki z pierwszego otrzymane, nierozpuszczalne w ługu sodowym (a przynajmniej tylko w bardzo małym stopniu) z p. t. 227—227·5 — β -semikarbazonem metyl-izatyny.

Analizy: α -semikarbazon metylizatyny

1.) 0·1269 gr. dało 28·6 cm³ N w t = 21 i p = 750

Analizy: β -semikarbazon metylizatyny

2.) 0·1149 gr. dało 26 cm³ N w t = 21 i p = 750

3.) 0·1107 „ „ 25 cm³ N w t = 18·5 i p = 743

C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ wymaga	otrzymano		
	1.)	2.)	3.)
N: 25·68%	25·81%	25·89%	25·95%

