

O działaniu stężonego kwasu azotowego na bromobenzol

Przez

E. Bandrowskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przr. d. 7. maja 1900.

Podczas działania stężonego kwasu azotowego o c. wł. 1·5 na bromobenzol tworzą się, według dotychczasowych badań Hübnera i Alsberga ¹⁾, Zinkego i Walkera ²⁾ i t. d., para i ortobromonitrobenzol. I. H. Coste i E. I. Parry ³⁾ wreszcie wykazali, w osobnej, tej kwestyi poświęconej pracy, że działanie kwasu azotowego na bromobenzol przebiega przy zachowaniu pewnych warunków ilościowo, że oba bromonitrobenzole tworzą się obok siebie w pewnym stałym stosunku i że można je łatwo rozdzielić, przez rozpuszczenie surowego przetworu na gorąco w rozcieńczonym 50% wyskoku, w którym parabromonitrobenzol na zimno prawie się nie rozpuszcza, a więc z oziębionego roztworu w zupełności się wydziela, ortozwiązek natomiast pozostaje w ługach pokształnych. Dopiero podczas powolnego w zwyczajnej temperaturze ich parowania wydziela się on w długich, igielkowatych kryształkach, albo też po odpędzeniu pewnej części wyskoku w postaci ciężkiej, oleistej cieczy, ścinającej się z czasem w masę krystaliczną.

Powtarzając kilkakrotnie doświadczenia La Coste'a — potrzebowalem bowiem do doświadczeń, w poprzedniej rozprawie opisanych,

¹⁾ Ann. Liebig. 156, 136.

²⁾ Berichte 5, 114.

³⁾ Berichte 19, 788.

znaczniejszych ilości para i ortobromonitrobenzolu — stwierdziłem, że La Coste, jak i wszyscy poprzednicy jego w tej sprawie przeoczyli jeden szczegół, a to, że podczas działania kwasu azotowego na bromobenzol tworzy się obok para i ortonitrobrombenzolu stale także bromodwunitrobenzol (1—2—4). Wynika to z następujących doświadczeń:

Do pierwszych prób, opisanych w poprzedniej rozprawie, używałem surowego ortonitrobenzolu, t. j. owej oleistej, z czasem ścinającej się w krystaliczną masę cieczy, która opada po odparowaniu ługów pokształtnych, pozostałych po oddzieleniu parabromonitrobenzolu. Ten przetwórz działa na parafenylenodwuamin w roztworze wysokowym bardzo energicznie już w temp. łaźni wodnej. Z roztworu wydziela się ciało krystaliczne barwy ciemno-czerwonej, posiadające zewnętrznie wszelkie cechy czystości.

0.195 gr. dały 0.356 gr. CO_2 i 0.0720 gr. H_2O
 0.1934 „ „ 45 cm^3 N przy $B = 745$, $t. = 19.6^\circ$
 0.1736 „ „ 30.8 „ „ „ $B = 745$, $t. = 22^\circ$.

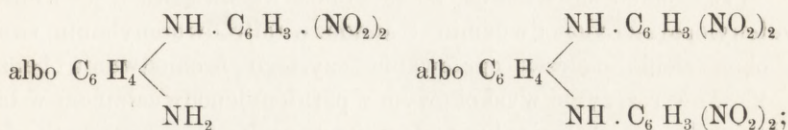
czyli otrzymano:

C = 49.79
 H = 4.11
 N = 19.60, 19.70

Z liczb tych nie można żadnego wyprowadzić wzoru. Jedno jednakże wskazywały te liczby, to, że przetwórz ten nie pochodzi z ortobromonitrobenzolu, gdyż z dwóch możliwych przetworów działania tego związku na parafenylenodwuamin jeden, t. j. ortonitroparamidwufenylamin wymaga $C = 62.9$, $H = 5.18$, $N = 18.34$, drugi zaś, t. j. nieznaną dotąd dwuortonitrofenyloparafenylenodwuamin: $C = 61.71$, $H = 4$, $N = 16\frac{1}{2}$. W surowym przeto, wrzekomo ortonitrobrombenzolu musi się znajdować obok tego związku — bo to nie ulegało wątpliwości — domieszka innego ciała, łatwo działającego na parafenylenodwuamin, a dotychczas przeoczonego. Wniosek ten potwierdzał także fakt, iż czysty chemicznie ortobromonitrobenzol o p. t. 37° nie oddziaływa na parafenylenodwuamin w temp. łaźni wodnej wcale; roztwór wysokowy zabarwia się wprawdzie na czerwono-brunatno nieoddzielając jednakże pomimo długiego ogrzewania żadnego osadu.

Jaką mogła być owa domieszka? Przedewszystkiem bromodwunitrobenzol (1, 2, 4), który, sądząc po analogicznym chlorodwunitrobenzolu (1—2—4), powinien oddziaływać na parafenylenodwuamin

już podczas ogrzewania w roztynie wysokowym na łaźni wodnej; powstaje on podczas działania mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego na bromobenzol jako jedyny przetwór, może się przeto tworzyć ubocznie obok bromonitrobenzoli przy użyciu samego kwasu azotowego. Pod wpływem bromodwunitrobenzolu mogą powstać z parafenylenodwuaminu dwa połączenia, a to:



wymagają one:

pierwszy C = 52·55
H = 3·65
N = 20·44

drugi C = 49·07
H = 2·72
N = 19·09

Liczby powyżej otrzymane znajdują się między niemi — skąd wnosić wypada — że wrzekomy przetwór pochodny ortobromonitrobenzolu jest mieszaniną dwóch możliwych przetworów pochodnych bromodwunitrobenzolu.

Nietrudnem okazało się stwierdzenie tego wniosku bezpośrednio, a to przez rozdzielenie obu tych przetworów zapomoć kwasu solnego; pierwszy z nich, jak to już Nietzki i Ernst¹⁾ wykazał, rozpuszcza się w kwasie solnym, drugi zaś, będąc ciałem obojętnem, w kwasach rozpuszczać się nie powinien. Surowy przeto, a powyżej analizowany przetwór działania wrzekomego ortobromonitrobenzolu na parafenylenodwuamin gotowano z rozcieńczonym kwasem solnym. Część, i to mniej więcej połowę nierozpuszczalną w kwasie solnym, zebrano na sączku, po wysuszeniu przekryształizowano z nitrobenzolu, wydzielone kryształki wymyto gorącym wyskokiem. Były to kryształki ciemnoczerwone, zupełnie jednolite, topniejące w 240°, nierozpuszczalne w wyskoku itd., trudno rozpuszczalne w gorącym nitrobenzolu.

0·2024 gr. substancji dały 33·5 cm³ N przy B = 745, t. = 15.

otrzymano: wzór $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)$ wymaga:
N = 18·72 N = 19·09

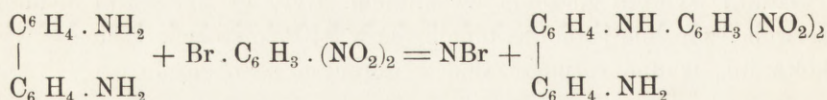
¹⁾ Berichte 23, 1852.

Z roztworu w kwasie solnym opada po dodaniu amoniaku osad czerwonawy, krystaliczny, topniejący w 177°, wytwarzający z kwasami sole żółte — słowem amidodwunitrodwufenylamin $C_6H_4(NH_2).NH.C_6H_3(NO_2)_2$ otrzymany przez Nietzkiego i Ernsta, jako jedyny przetwór działania chlorodwunitrobenzolu (1—2—4) na parafenylenodwuamin.

Przekonano się wkońcu, że te same dwa związki, t. j. dwunitrodwufenyloparafenylenodwuamin i amidodwunitrodwufenylamin tworzą się obok siebie podczas ogrzewania czystego bromodwunitrobenzolu (1—2—4) w roztworze wyskokowym z parafenylenodwuaminem w łaźni wodnej tak, że istnienie bromodwunitrobenzolu w przetworach działania kwasu azotowego na bromonitrobenzol nie ulega najmniejszej wątpliwości.

Po tem wszyskciem łatwo było oddzielić z surowego przetworu działania kwasu azotowego na bromobenzol czysty ortobromnitrobenzol, a nawet oznaczyć ilościowy stosunek składników. Pierwsze zadanie można skutecznie albo przez destylację surowego przetworu w strumieniu pary wodnej — albo też — ponieważ i dwubromonitrobenzol w tych warunkach nieco się ulatnia — przez ogrzewanie surowego przetworu z nadmiarem parafenylenodwuaminu w roztworze wyskokowym, oddzielenie utworzonego osadu i przepędzenie przesączu w strumieniu pary wodnej. W tych warunkach przechodzi chemicznie czysty ortobromnitrobenzol, ścinający się krystalicznie już w rurze chłodnicy.

Do oznaczenia ilościowego stosunku składników surowego przetworu powyższy sposób się nie nadaje, a to dlatego, że pod wpływem bromodwunitrobenzolu tworzą się z parafenylenodwuaminu dwa związki i o różnym składzie. Nadaje się do tego natomiast reakcyja między bromodwunitrobenzolem a benzydynam, która w roztworze wyskokowym w łaźni wodnej przebiega ilościowo — jak to udowodnił jeszcze w r. 1876 Willgerodt¹⁾ tylko według równania:



Dwunitrofenylobenzydyna prawie nie rozpuszcza się w wyskoku, łatwo przeto zebrać ją po wydzieleniu się na sączku, osuszyć i zważyć. W ten sposób przekonałem się, że ilość bromodwunitrobenzolu dochodzi do 20% w surowym ortonitrobromobenzolu.

¹⁾ Berichte 9, 981.

Tem przeoczeniem tłómaczy się prawdopodobnie mylne spostrzeżenie Schöpfa¹⁾, jakoby ortochloronitrobenzol wytwarzał z benzydyną podczas gotowania w roztworze wysokowym dwuortonitrofenylobenzydynę ($C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$)₂. Przekonałem się, że czysty ortochloronitrobenzol w tych warunkach na benzydynę nie działa wcale, a przetwór działania otrzymany przez Schöpfa — pomimo liczb analitycznych, zgodnych z wzorem dwuortonitrofenylobenzydyny — był ničem innym, jak dwunitrofenylobenzydyną Wilgerodta, że przeto i Schöpf używał do reakcyi surowego ortochloronitrobenzolu, w którym znajdował się chlorodwunitrobenzol.

¹⁾ Berichte 22, 904.

