

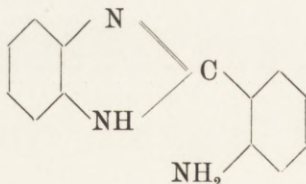
Stydyum porównawcze trzech izomernych (β)-aminofenylbenzimidazoli

Napisali

Bolesław Miklaszewski i Stefan Niementowski.

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

W dwu pracach przedłożonych Akademii Umiejętności w Krakowie w latach 1898 i 1899, wykazał jeden z nas ¹⁾ licznymi działaniami chemicznymi, że (β)-*o*-aminofenylbenzimidazol



jest zupełnie podobny do *o*-fenylendiaminu. Było sprawą — ze względów teoretycznych wielce zajmującą — zbadać, czy dwa izomery związku powyższego. (β)-*m*- i *p*-aminofenylbenzimidazole mają własność związku z szeregu orto, czy też różnią się od niego, a więc odpowiadają *m*- i *p*-fenylendiaminowi. Zależało też na tem, ażeby zbadać sprawę doniosłą dla techniki, związku z szeregu para, poruszaną przez Lautha ²⁾,

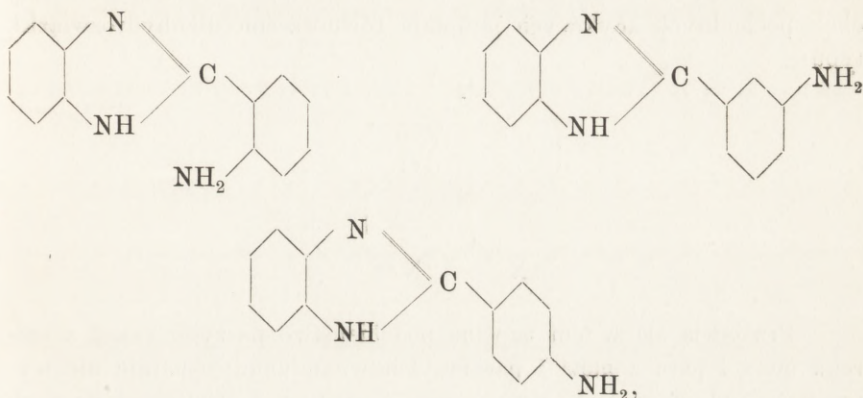
¹⁾ Stefan Niementowski: „O azimidach benzimidazoli“, Rozpr. Wydz. mat.-przyr. 35, 63 i „O nowych rodzajach anhydrozwiązków“, tamże 38, 70.

²⁾ Lauth: Bull. soc. chim. [3], 17, 618. Comp. rend. 124, 1, 1105.

a w ostatnim czasie dokładniej studyowaną przez Mutteleta¹⁾, o ile barwiki azowe pochodne tych trzech aminów benzimidazolowych byłyby przydatne w praktyce, a szczególnie czy możnaby ich użyć do farbowania bawełny bez pomocy utrwalników.

Spostrzeżenia z dotychczasowych studyów naszych w tej dziedzinie, podajemy w niniejszej rozprawie, zastrzegając sobie prawo dalszej pracy w wytkniętym kierunku.

Materyałem pierwotnym w otrzymywaniu związków, poniżej opisanych, były trzy izomerne (β)-aminofenylbenzimidazole:



które znów wytwarzaliśmy przez redukcję odpowiednich nitrobenzo-nitranilidów, a więc na drodze wskazanej poprzednimi pracami jednego z nas i Lautha.

Ażeby poznać charakter chemiczny trzech powyższych ciał, zbadaliśmy dotąd następujące pochodne:

- chlorowodany i azotany,
- pochodne octowe i benzoylowe,
- tiomoczniki,
- β -naftolowe barwiki azowe,
- hydracyny wraz z otrzymanymi z nich solami i hydraconami,
- chinolinbenzimidazole i ich sole;

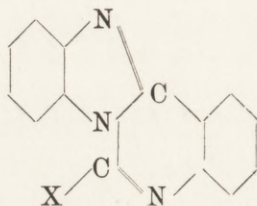
przytem wypada zauważyć, że materyały odnoszące się do (β)-o-aminofenylbenzimidazolu w największej części są już zawarte w pracy jednego z nas: „O nowych rodzajach anhydrozwiązków (I. c.), natomiast to, co się odnosiło do m- i p- aminofenylbenzimidazoli, musie-

¹⁾ F. Muttelet: Ann. Chim. Phys. [7], 14, 391.

liśmy dopiero w całej rozciągłości obecnie gromadzić. Dla ułatwienia przeglądu poprzedzimy opis doświadczeń krótką charakterystyką grup powyższych ciał.

(β)-Aminofenylbenzimidazole są bezbarwne, krystaliczne, w wrzącej wodzie praktycznie nierozpuszczalne, w organicznych rozczynnikach łatwo rozpuszczalne; są to zasady tworzące pięknie się krystalizujące sole, chlorowodany i azotany składu $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ i $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$; sole te są rozpuszczalne w wodzie i wysokoku, w zgęszczonym kwasie solnym chlorowodany trudno się rozpuszczają.

Pochodne acylowe, a mianowicie octowe, są jedynymi wytworami działania bezwodnika kwasowego na (β)- m- i p- aminofenylbenzimidazole, w czym zachodzi różnica od (β)- o- zasady, z której obok pochodnych acylowych powstają równocześnie dianhydrozwiązki, typu:



Przejawia się w tem zupełne podobieństwo naszych zasad z szeregu meta i para z meta i parafenylendwuaminami: ostatnie nie wytwarzają anhydrozwiązków, zaś grupy aminowe i iminowe naszych zasad nie mogą w szeregu meta i orto wytworzyć nowych pierścieni. Pochodne octowe i benzoyłowe aminofenylbenzimidazoli są to istoty chemicznie obojętne, w wodzie praktycznie nierozpuszczalne, w organicznych rozczynnikach przeważnie bardzo trudno rozpuszczalne. Z okazji wytwarzania związków benzoyłowych zauważyliśmy, że chlorek benzoyłowy wobec wodnika sodowego nie rozszczepia tu pięciocłonowego pierścienia benzimidazolowego ¹⁾.

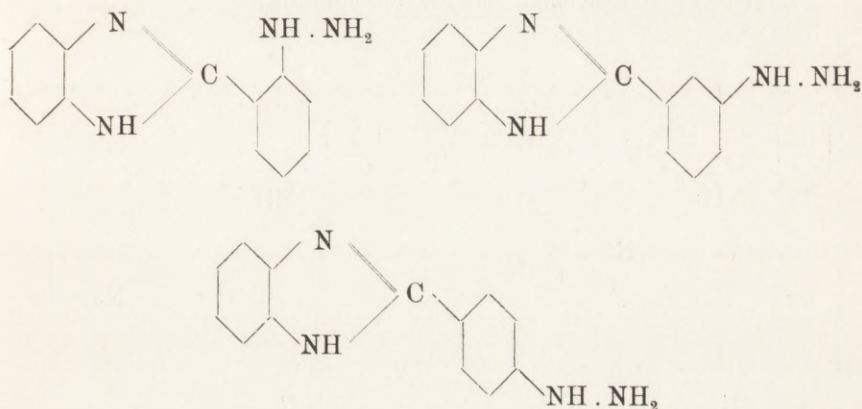
Podobnie jak anilina lub inne pierwszorzędne aminy aromatyczne, dają m- i p- aminofenylbenzimidazole pod działaniem dwusiarczku węgla w alkoholowych rozczyznach odpowiednie tiomocznikowe pochodne, zawierające dwie reszty zasady benzimidazolowej; inaczej, jak z dawniejszej pracy wynika, zachowuje się zasada orto. Tiomoczniki są żółto zabarwione, w alkaliach łatwo się rozpuszczają, kwasy strącają z tych rozczyznów osady, które, jak się zdaje, są istotnie

¹⁾ E. Bamberger i Berlé: Ann. Chem. **273**, 342. Stefan Niementowski: Rozpr. Wyzd. mat.-przyr. **38**, 76.

różne od ciał pierwotnych, a prawdopodobnie identyczne z wytworami dłuższego gotowania tiomoczników z kwasami mineralnymi. Działań tych dokładnie nie badaliśmy. Wszystkie trzy izomeryne aminofenylbenzimidazole można na zwykłej drodze w mocno kwaśnym roztworze zdiazotować. Reakcja zachodzi najlepiej w ciepocie 0°, w temperaturze pokojowej wydzielają się już materje żywicowate.

Przez zjednoczenie chlorków diazowych z alkalicznymi roztworami β -naftolu otrzymuje się czerwone, w ługach rozpuszczalne barwiki azowe.

Przez redukcję chlorków diazowych chlorkiem cynowym i kwasem solnym powstają żółte, krystaliczne hydracyny:



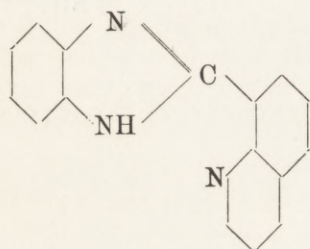
W wodnikach alkalicznych są one rozpuszczalne, co się tłumaczy obecnością grup iminowych w pierścieniu imidazolowym; z roztworu alkalicznego wydziela je bezwodnik węglowy. Rozpuszczają się w kwasach i wydzielają się napowrót przez ostrożne zobojętnienie amoniakiem lub ługiem alkalicznym. W zwykłych organicznych roztworach przeważnie są trudno rozpuszczalne. Redukują amoniakalne roztwory soli srebrowych, natomiast, co jest dość szczególne, nie zmieniają w zwykłych warunkach roztworu Fehlinga, a tylko po dłuższym gotowaniu z tym odczynnikiem, dają małe ilości brunatnych kłaczków, natury bliżej nie określonej. Hydracyny są dwuzasadowe, tworzą piękne, krystaliczne chlorowodany $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$ i azotany $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$, jakoteż chloroplatyniany.

Hydracyny dają z aldehydami, ketonami i ketokwasami odpowiednie hydracony. Każdą z hydracyń kondensowano z jednym przedstawicielem każdej z trzech powyższych klas związków, z aldehydem benzoesowym, acetofenonem lub kwasem pyrogronowym; otrzymywano

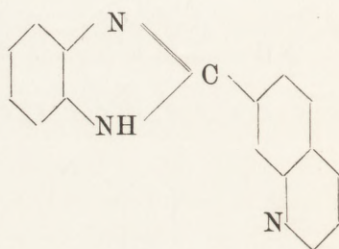
zawsze wytwory żółte, krystaliczne, w wodzie nierozpuszczalne, rozpuszczalne w wyskoku, a bardzo trudno rozpuszczalne w innych organicznych rozczynnikach. Hydracony topnieją niewyraźnie, z równoczesnym rozkładem, wytworzeniem się gazów, co znacznie utrudnia dokładne oznaczenie punktów topliwości, czyniąc je zależnym od szybkości, z jaką kąpiel się ogrzewa. Przez gotowanie z kwasami mineralnymi, niektóre hydracony rozkładają się częściowo na pierwotne składniki. Ze zgęszczonym roztworem azotynu sodowego parę z nich daje zabarwienie różowe; lepiej udaje się ta reakcja, gdy hydracon zagotuje się najpierw w kwasie solnym lub octowym, zada azotynem a potem zalkalizuje.

Z czterech teoretycznie możliwych chinolin:

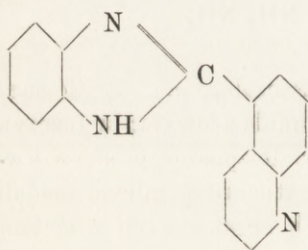
I.



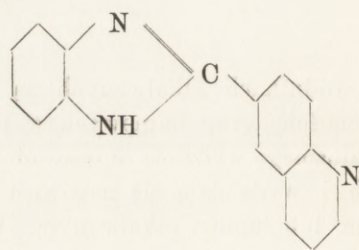
II.



III.



IV.



pochodnych trzech izomerych (β)-aminofenylbenzimidazoli, prócz pierwszej, już dawniej przez Niementowskiego opisaney, wspominamy w dalszym ciągu o dwóch nowych; jednej pochodnej (β)-p-aminofenylbenzimidazolu o strukturze wyrażonej wzorem IV, top. w 218° , a drugiej wytworzonej z (β)-m-aminofenylbenzimidazolu, top. w $135-136^{\circ}$. Spodziewaliśmy się, że ze związku szeregu meta powstaną w reakcyi Skraupa dwie izomerne chinoliny wzorów II i III; nie jest wykluczonem, że rzeczywiście oba związki znajdują się w surowym wytworze działania, jednak dotąd wydzieliliśmy jedną tylko istotę, pozornie jednolitą, dla której pewnego wzoru budowy na razie nie mo-

żemy podać. Oba nowe chinolinbenzimidazole są to podobnie, jak i dawniej opisany, zasady dwukwasowe: tworzą chlorowodany $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ i azotany $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$ z dwoma drobinami kwasów jednozasadowych; w organicznych rozczynnikach rozpuszczalne, zawierają jedną drobinę wody krystalizacyjnej, którą w 105° traca, podobnie jak zasada chinolinowa szeregu orto; wogóle mają one wiele znamiennych cech prostych zasad chinolinowych, lecz niestety dla braku czasu, nie można ich było dotąd dokładnie zbadać.

Część doświadczalna.

I. o-Nitrobenzanilidy i wytwory redukcji.

Redukcja o-nitrobenz-o-nitranilidu.

o-Nitrobenz-o-nitranilid otrzymywaliśmy z o-nitraniliny i chlorku o-nitrobenzoylowego podług wskazówek podanych w Rozprawach Wydz. mat.-przyr. Akademii Umiejętności w tomie 38, str. 80. Natomiast redukcję tego nitrozwiązku przeprowadzaliśmy w nieco zmienionych warunkach, a to ponieważ rozchodziło się o otrzymywanie jednego tylko wytworu, o-aminofenylbenzimidazolu.

W dwulitrowej, okrągłej kolbie ogrzewano 420 g. kupnego chlorku cynawego z 600 g. zgęszczonego surowego kwasu solnego (c. gat. 1:2) do ciepłoty wrzenia i zadawano ciecz tę małemi partjami 100 g. o-nitrobenz-o-nitranilidu. Ponieważ temperatura reagujących mas bardzo się przytem podnosi, więc palnik odstawiono na cały czas doprowadzania nitrozwiązku i dopiero potem przez pół godziny ciecz gotowano. W ciągu dwunastu godzin wydziela się w stopniowo stygnącym wytworze działania krystaliczna masa podwójnej soli cynowej o-aminofenylbenzimidazolu, która z pomocą pompki od ługu pokształtowanego oddzielona i osuszona na porcelanie jest masą szarawą, nie topniejącą jeszcze w 330° . Suchą sól cynową rozpuszcza się we wrzącym wyskoku i rozkłada, wprowadzając małemi partjami stężony ług sodowy. Treść kolby rozdziela się wtedy na dwie warstwy, górną, ciemnobrunatną wyskokowego rozczyntu wolnej zasady i dolną, stałego, prawie białego cynianu sodowego. Jeżeli użyto za mało ługu, to tworzą się emulsje, znacznie utrudniające wydzielenie wolnej zasady. Ażeby uniknąć strat wyskoku przez wyparowanie, należy operować pod rurą chłodnikową, a ług wprowadzać w ciecz wyskokową bocznym tubusem. Wierzchnią, wyskokową ciecz dekantuje się od warstwy

dolnej, a tę na pompce odsysa i gorącym wyskokiem wytrawia, ażeby oddzielić od cynianu resztki zasady benzimidazolowej. Z cieczy wyskokowej w miarę oziębiania się, względnie po odpowiednim podgrzaniu rozczynu, krystalizuje się o-aminofenylbenzimidazol, który, raz z wyskoku przekrystalizowany, topnieje w 211° C.

Obrazem stosunków wydajności są następujące liczby: wychodząc z 835 g. kwasu o-nitrobenzoesowego otrzymano 1302 g. o-nitrobenz-o-nitranilidu, z tego około 2 kg. soli cynowej, a z niej około 600 g. o-aminofenylbenzimidazolu topniejącego od 209—210·5° i 170 g. zasady trochę zanieczyszczonej, topniejącej od 200—202°. Wydajność dochodzi więc do 80% liczby teoretycznie wyznaczonej. Przerobienie ługu macierzystego podwójnej soli cynowej nie opłaca się.

m-Nitrobenz-o-nitranilid.

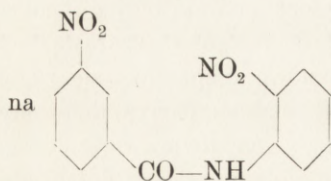
Czysty od C. A. F. Kahlbauma w Berlinie sprowadzany chlorek m-nitrobenzoylowy, rozcierano w moździerzu porcelanowym z równodrobinową masą o-nitraniliny. Nawpół ciekłą, rozgrzaną masę przenoszo do kolby i ogrzewano w kąpeli wodnej dwadzieścia cztery godzin. Twardy wytwór działania rozcieranc na miał i wmywano wrzącą wodą, a następnie wyskokiem, który usuwa małe ilości niezmienionej o-nitraniliny. Wydatek: z 250 g. chlorku m-nitrobenzoylowego otrzymano 370 g. m-nitrobenz-o-nitr-anilidu. Z wyskoku krystalizuje się ten związek w długich, wełnistych, jasno-żółtych igielkach, topniejących w 138°.

I. 0·154 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0·3054 g. bezwodnika węglowego i 0·048 g. wody.

II. 0·1784 g. tej samej istoty dały 23·1 cm.³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 743·4 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 15° C.

Oblicza się:

Znaleziono:



	Oblicza się:		Znaleziono:	
			I.	II.
C ₁₃	156	54·35%	54·09%	— %
H ₉	9	3·13 „	3·46 „	— „
N ₃	42	14·63 „	— „	15·08 „
O ₅	80	27·87 „	— „	— „
	<hr/>	<hr/>		
	287	99·98%		

m-Nitrobenz-o-nitranilid rozpuszcza się łatwo w gorącym alkoholu, acetonie, chloroformie, benzolu, eterze octowym, trudniej w toluolu i eterze. W zgęszczonych kwasach siarkowym i azotowym rozpuszcza się, natomiast tylko bardzo trudno w kwasie solnym. W gorących ługach alkalicznych rozpuszcza się, a po oziębieniu niezmieniony wykryształizowuje. Na słońcu jego barwa nie zmienia się.

(β)-m-Aminofenylbenzimidazol.

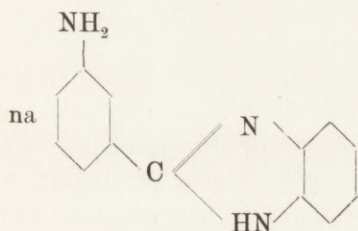
Redukcyę m-nitrobenz-o-nitranilidu na anhydrozasadę przeprowadzano w ten sposób, jak opisano przy związku szeregu orto. Wydatek wyniósł 71% ilości teoretycznie obliczonej. Nowa zasada kryształizuje się w jasno-żółtych sztabkach, skupiających się w brodawki; topnieje w 251—252°.

I. 0.213 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.581 g. bezwodnika węglowego i 0.078 wody.

II. 0.278 g. tej samej istoty dały 51.10 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 727.2 mm. słupa rtęci w ciepłocie 18° C.

Oblicza się:

Znaleziono:



			I.	II.
C ₁₃	156	74.64%	74.37%	— %
H ₁₁	11	5.27 %	5.11 %	— %
N ₃	42	20.09 %	— %	20.73 %
	209	100.00%		

(β)-m-Aminofenylbenzimidazol łatwo się rozpuszcza w alkoholu, acetonie i eterze octowym, a trudno rozpuszcza się w eterze zwykłym, chloroformie, benzolu i toluolu. W kwasach mineralnych rozpuszczalny, nierozpuszczalny w ługach. W wodzie bardzo trudno rozpuszczalny. Z soli (β)-m-aminofenylbenzimidazolu wytworzono, przez rozpuszczenie zasady w kwasie i pozostawienie do krystalizacyi, chlorowodan i azotan i znaleziono fakt znamieny, że w chlorowodanie występują dwie drobiny kwasu, w azotanie zaś tylko jedna, na tę samą ilość, jedną drobinę zasady.

Chlorowodian $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ tworzy grube, lśniące pryzmatyczne kryształki, które w 328° topnieją. W wodzie łatwo rozpuszczalny, znacznie trudniej w wyskoku.

0·315 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0·324 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0·0801 g. chloru.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$	
Chloru 25·12 ⁰ / ₀	25·43 ⁰ / ₀

Azotan $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$, krystalizuje się w białych igielkach zbijających się w masy welniste, które topnieją z równoczesnym zeczerzeniem i rozkładem w granicy od $265-270^\circ$. W wodzie i wyskoku trudno rozpuszczalny.

0·122 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 21·4 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 731 mm. słupa rtęci, w ciepłocie $11\cdot2^\circ$, co odpowiada 0·024503 g. azotu.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$	
N_4 56 20·58 ⁰ / ₀	20·08 ⁰ / ₀

p-Nitrobenz-o-nitranilid.

Otrzymanie tej istoty odbywa się na drodze podobnej do opisanej poprzednio o izomerach szeregu orto i meta. Wzmianka o tym związku znajduje się już w literaturze ¹⁾, gdy jednak własności związku są tam bardzo pobieżnie opisane, podajemy nasze spostrzeżenia.

p-Nitrobenz-o-nitranilid podobny jest z wejrzenia zupełnie do *m*-nitrobenz-o-nitranilidu, tworzy jasno-żółte, długie igły, topniejące w 216° . W przeważnej części rozczynników organicznych rozpuszcza się bardzo trudno, i to jeszcze trudniej niż odpowiednie *o*- i *m*-związki, a mianowicie: w wyskokach etylowym i amyłowym, jakoteż w xylolu bardzo trudno rozpuszczalny, prawie nierozpuszczalny w benzolu i toluolu, względnie najlepiej rozpuszczalny w lodowym occie i acetonie. W ługach alkalicznych już na zimno rozpuszczalny, bardziej rozpuszczalny w gorących, a z rozczynów na gorąco nasyconych wykryszalizowuje niezmienny.

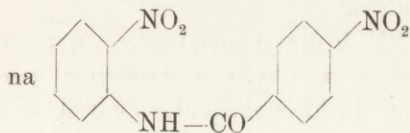
I. 0·2852 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0·5711 g. bezwodnika węglowego i 0·0852 g. wody.

¹⁾ Lauth: Balt. [3], 17, 618. Comp. rend. 124, 1, 1105.

II. 0.102 g. tej samej istoty dały 12.8 cm.³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 732.8 mm. słupa rtęci w ciepłocie 16.5° C.

Oblicza się:

Znaleziono:



	Oblicza się:		Znaleziono:	
			I.	II.
C ₁₃	156	54.35%	54.61%	— %
H ₉	9	3.13 "	3.32 "	— "
N ₃	42	14.63 "	— "	14.35 "
O ₅	80	27.87 "	— "	— "
	<u>287</u>	<u>99.98%</u>		

(β)-*p*-Aminofenylbenzimidazol.

Lauth także ten związek bardzo pobieżnie opisał (l. c.).

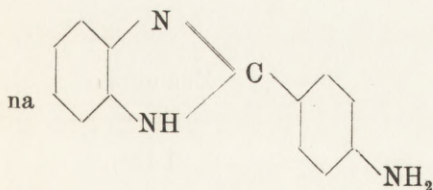
Jest to istota skryształizowana w bezbarwne sztabki, topniejące w 240°. W wyskoku i acetonie łatwo się rozpuszcza, trudno w chloroformie, benzolu i toluolu, praktycznie nierozpuszczalna w wodzie. W rozwodnionych kwasach łatwo rozpuszczalna, trudniej rozpuszczalna w stężonym kwasie solnym. W stężonych ługach alkalicznych na zimno nierozpuszczalna, nieco rozpuszczalna na gorąco.

I. 0.176 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.478 g. bezwodnika węglowego i 0.086 g. wody.

II. 0.1152 g. tej samej istoty dały 21.6 cm.³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 731.4 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 16° C.

Oblicza się:

Znaleziono:



	Oblicza się:		Znaleziono:	
			I.	II.
C ₁₃	156	74.64%	74.09%	— %
H ₁₁	11	5.27 "	5.39 "	— "
N ₃	42	21.10 "	— "	21.42 "
	<u>209</u>	<u>100.00%</u>		

Z ługów pokształtnych pozostających przy redukcji nitrozwiązku chlorkiem cynawym i kwasem solnym po podwójnej soli cynowej, wydzielono nieznaczną ilość o-fenyldiaminu topniejącego w 102°, co wskazuje na fakt zmydlenia się bardzo drobnej części p-nitrobenzo-nitranilidu w ciągu trwania redukcji.

Chlorowodan $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ otrzymano przez rozpuszczenie wolnej zasady w rozcieńczonym, gorącym kwasie solnym i pozostawienie roztworu na parę godzin do krystalizacji; wydzielają się igły, które topnieją z wyszumieniem w 348°. W wodzie bardzo łatwo, znacznie trudniej rozpuszczalny w wysokoku; roztwór wyskokowy odznacza się piękną, bladą niebieską fluorescencją.

I. 0.186 g. istoty dały 24.8 cm.³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 728.5 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 15° C., co odpowiada 0.027825 g. azotu.

II. 0.188 g. istoty dały 0.192 g. chlorku srebra, co odpowiada 0.047 g. chloru.

Oblicza się:		Znaleziono:	
na $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$		I.	II.
Azotu	14.89%	14.94%	— %
Chloru	25.12 „	— „	25.25 „

Azotan $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$ tworzy niewyraźnie krystaliczne, brunatne masy. Sól ta ogrzana w rurce włoskowej topnieje z równoczesnym rozkładem w dość różnych temperaturach, zależnych od szybkości ogrzewania kąpieli, a to między 215 a 230°. W wodzie łatwo się rozpuszcza, znacznie trudniej, z bladą niebieskawą fluorescencją, rozpuszcza się w alkoholu.

0.198 g. istoty dały 38.2 cm.³ azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 730 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 20.5° C., co odpowiada 0.041829 g. azotu.

Oblicza się:		Znaleziono:
na $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$		
Azotu	20.58%	21.12%

Z rozbiórów wynika podobnie, jak w szeregu meta, że azotan (β)-p-aminofenylbenzimidazolu zawiera jedną, zaś jego chlorowodan dwie drobinę kwasu na jedną drobinę zasady.

II. Kwasowe pochodne (β)-aminofenylbenzimidazoli.

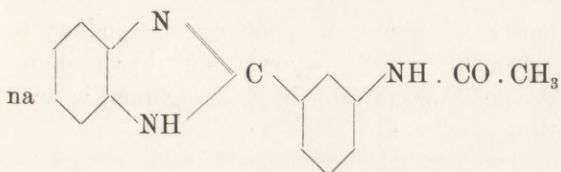
(β)-*m*-Acetaminofenylbenzimidazol.

Równe części wagowe (β)-*m*-aminofenylbenzimidazolu i bezwodnika octowego gotowano trzy godziny pod rurą chłodnikową, wytwór wiano w wodę, przez co strącono główną część acetozwiązku, a resztę w kwaśnym filtracie rozpuszczoną, wydzielono przez zneutralizowanie cieczy amoniakiem. Osady przekrystalizowane z wyskoku, tworzą krótkie białe igły, topniejące w 288°.

0.167 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.436 g. bezwodnika węglowego i 0.083 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₁₅	180	71.71%	71.26%
H ₁₃	13	5.18 "	5.51 "
N ₃	42	16.73 "	— "
O	16	6.38 "	— "
	<hr/>		
	251	100.00%	

(β)-*m*-Acetaminofenylbenzimidazol nie rozpuszcza się w amoniaku i zimnym ługu sodowym, rozpuszcza się lecz bardzo trudno, zapewne z równoczesnym zmydleniem grupy octowej, w gorącym ługu sodowym; podobnie zachowuje on się wobec rozcieńczonych kwasów. Rozpuszcza się w gorącym wyskoku i chloroformie, kwasie i eterze octowym, trudniej w acetonie, nadzwyczaj trudno rozpuszczalny w benzolu i toluolu.

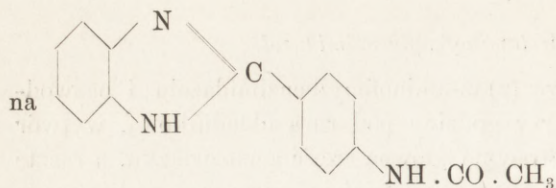
(β)-*p*-Acetaminofenylbenzimidazol.

Otrzymano go tak samo, jak poprzedni *m*-acetaminozwiązek, z tą tylko różnicą, że użyto podwójnej masy bezwodnika octowego. Z wyskoku krystalizuje się on w krótkich a grubych igłach, topniejących w 299°.

0.213 g. istoty dały 0.562 g. bezwodnika węglowego i 0.103 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₁₅	180	71·71%	71·97%
H ₁₃	13	5·18 "	5·35 "
N ₃	42	16·73 "	— "
O	16	6·37 "	— "
	251	100·00%	

Stosunki rozpuszczalności tej istoty są podobne do podanych powyżej o związku szeregu meta, wogóle wydaje się p-acetaminofenylbenzimidazol w rozczynnikach organicznych, a szczególnie w wyskoku, trudniej rozpuszczalny.

(β)-m-Benzaminofenylbenzimidazol.

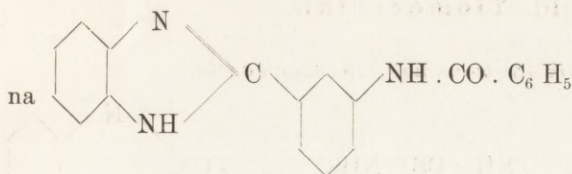
Benzoylowano podług Schottena i Baumanna: zawieszając 1 g. m-aminofenylbenzimidazolu w 20 cm.³ zimnej wody i zadając je kilku kroplami stężonego ługu sodowego i 1·4 g. chlorku benzoylowego. W silnie kłuczonej cieczy pojawia się zabarwienie brudno-zielone i odziera się olej tejże barwy, który powoli krzepnie i tężeje i to mianowicie w miarę jak dodawano dalsze ilości wodnika sodowego, który wiązał kwas solny, powstający w reakcyi, i usuwał nadmiar chlorku benzoylowego. Gdy już znikł zapach chlorku, ciecz wodnistą odlano, a istotę stałą wymyto wodą i z organicznych rozczynników krystalizowano; tworzą się zbite kryształki, topniejące z wyszumieniem w 139°.

I. 0·1962 g. istoty dały 0·5498 g. bezwodnika węglowego i 0·0904 g. wody.

II. 0·175 gr. tejże istoty dały 20·2 cm.³ azotu, pod ciśnieniem atmosferycznym 726·8 mm. słupa rtęci w ciepłocie 14·5° C.

Oblicza się:

Znaleziono:



I.

II.

C ₂₀	240	76.68 ⁰ / ₀	76.43 ⁰ / ₀	— ⁰ / ₀
H ₁₅	15	4.79 „	5.12 „	— „
N ₃	42	13.42 „	— „	13.19 „
O	16	5.11 „	— „	— „
	<u>313</u>	<u>100.00⁰/₀</u>		

(β)-*m*-Benzaminofenylbenzimidazol jest praktycznie nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i w alkaliach; rozpuszcza się w alkoholu, acetonie i lodowym occie, bardzo trudno w benzolu.

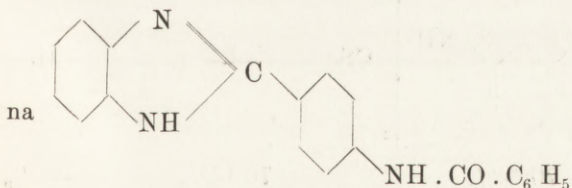
(β)-*p*-Benzaminofenylbenzimidazol.

Istotę tę otrzymano w taki sam sposób, jak związek z nią izomerny szeregu meta. Z alkoholu krystalizuje się w igłach, z acetonu w rombowych blaszkach, topnieje w 333^o.

0.262 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.735 g. bezwodnika węglowego i 0.116 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:

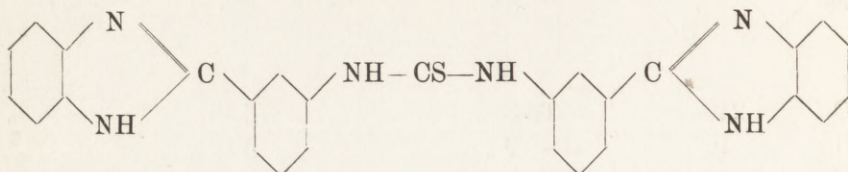


C ₂₀	240	76.68 ⁰ / ₀	76.53 ⁰ / ₀
H ₁₅	15	4.79 „	4.73 „

W rozcieńczonych kwasach jest praktycznie nierozpuszczalny, w wodniku sodowym na gorąco rozpuszcza się w śladach na rozczyń żółty. W eterze praktycznie nierozpuszczalny, zaś w innych, częściej używanych organicznych rozczynnikach jest on nieco łatwiej rozpuszczalny od (β)-*p*-Acetaminofenylbenzimidazolu.

III. Tiomoczniki.

Tiomocznik (β)-*m*-aminofenylbenzimidazolu.



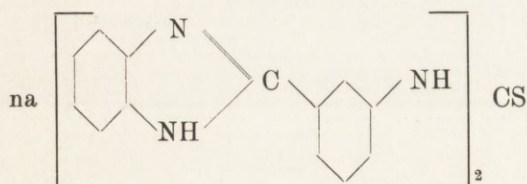
Przez kilkudniowe gotowanie pod wzniesioną chłodnicą wysokiego rozczywnu (β)-*m*-aminofenylbenzimidazolu z obliczoną ilością dwusiarczku węgla, aż do chwili zaprzestania uwalniania się siarkowodu, powstaje żółta, kolloidalna masa, której nie można było otrzymać w stanie krystalicznym. Wymywa się ją wyskokiem, wyskok zupełnie oddestylowuje, pozostałość osusza na kąpeli wodnej, przez co tiomocznik zbiega się w żółto przeświecające, tłustawo połyskujące, bezkształtne masy, które topnieją z równoczesnem szernieniem w 263°.

I. 0·213 g. istoty dały 0·548 g. bezwodnika węglowego i 0·077 g. wody.

II. 0·3404 g. tejże istoty dały podług Carius'a 0·1694 g. siarkanu barowego.

Oblicza się:

Znaleziono:



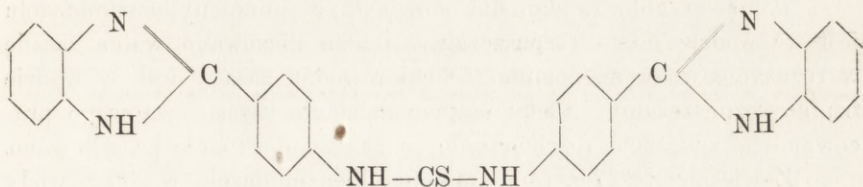
C ₂₇	324	70·44%
H ₂₀	20	4·34 "
S	32	6·96 "
N ₆	84	18·26 "
	<hr/>	
	460	100·00%

	I.	II.
	70·14%	— %
	4·03 "	— "
	— "	6·69 "
	— "	— "

Tiomocznik nie rozpuszcza się w rozwodnionych kwasach; bardzo trudno rozpuszcza się w wrzącej wodzie; rozpuszcza się w rozwodnionych ługach alkalicznych, a kwasy strącają z tych rozczywnów żółte materye, zdaje się, istotnie zmienione, bo wyżej topniejące; sprawy tej jednak bliżej nie badano. Rozpuszcza się w wyskoku, acetonie

i lodowym occie, bardzo trudno rozpuszcza się w benzolu i chloroformie.

*Tiomocznik (β)-*p*-aminofenylbenzimidazolu.*



Wytworzenie tego związku przygotowano tak samo, jak poprzednio opisano o tiomoczniku szeregu meta; lecz tutaj już w pierwszej dobie ogrzewania pojawiają się w reagującej cieczy masy krystaliczne, które następnie znacznie się pomnażają. Skoro siarkowód już się nie wydzielał, odsączono i stałą materię dwakroć z wysoko wykrystalizowano; otrzymano pogięte sztabki, barwy żółtej, topniejące w 236° do 237° z równoczesnym rozkładem.

I. 0.184 g. istoty dały 0.475 g. bezwodnika węglowego i 0.073 g. wody.

II. 0.3376 g. tejeże istoty dały podług Carius'a 0.1662 g. siarkanu barowego.

Oblicza się:

Znaleziono:

Oblicza się:			Znaleziono:		
na			CS	I.	II.
C ₂₇	324	70.44%	70.38%	—	%
H ₂₀	20	4.34 "	4.40 "	—	"
S	32	6.96 "	—	"	6.77 "
N ₆	84	18.26 "	—	"	—
	460	100.00%			

Stosunki rozpuszczalności tego związku w kwasach, alkaliach i w wodzie są takie same, jak podane dla meta tiomocznika; w organicznych rozczynnikach jest on od tamtego wogóle nieco łatwiej rozpuszczalny.

IV. Barwiki azowe.

β-Naftol-(β)-o-azofenylobenzimidazol.

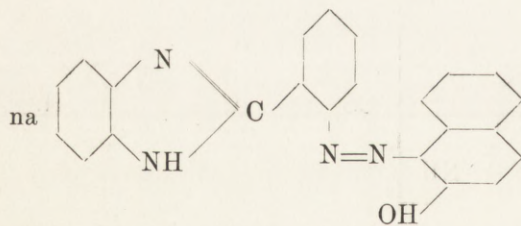
Ponieważ chlorowódan diazonowy (β)-o-aminofenylobenzimidazolu jest we wodzie łatwo rozpuszczalny, przeto diazowano wolną zasadę w roztworze wodnym, pomimo że chlorowódan zasady jest w wodzie trudno rozpuszczalny. Ażeby ułatwić działanie kwasu azotowego pracowano w znacznym rozcieńczeniu, a zasady doskonale proszkowano.

Zawiesinę z 2·27 g. (β)-o-aminofenylobenzimidazolu w 200 g. wody i 20 g. zgęszczonego kwasu solnego, c. g. 1·2 zadawano w ciepocie 0 do 5° 0·72 g. azotynu sodowego, użytego w formie 10% roztworu. Rozczyn zrazu mętny wyjaśnia się pod koniec działania; wówczas wlewa się go w roztwór 1·5 g. β -naftolu w 100 g. wody i 25 g. wodnika sodowego (1:2). W ciągu dnia wydzielony jasno-czerwony osad barwika zbiera się na filtrze, myje gorącą wodą, osusza i krystalizuje z lodowego octu; wydziela się w długich, wełnistych igłach, ceglasto-czerwonej barwy, topniejących w 272°. Tworzenie się tego barwika azowego jest powolniejsze, a wydajność niższa aniżeli, w barwikach pochodnych meta- i para-zasady.

0 1176 g. barwika osuszonego w ekzykatorze dały 0·3281 g. bezwodnika węglowego i 0·0446 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₂₃	276	75·83%	76·05 %
H ₁₆	16	4·39 „	4·21 „
O	16	4·49 „	— „
N ₄	56	15·39 „	— „
	<u>364</u>	<u>100·00%</u>	

(β)-Naftol-(β)-o-azofenylobenzimidazol rozpuszcza się w organicznych rozpuszczalnikach, praktycznie nierozpuszcza się w wodzie. Rozczyn w zgęszczonym kwasie siarkowym jest wiśniowo-czerwony, absorbuje zieloną część widma, gdzie, jak się zdaje, ma dwa maxima absorbcyi,

jedno tuż obok linii *D*, a drugie przy *bE*, wyjaśnia się ku *F*. W ługu sodowym rozpuszcza się z barwą pomarańczowo-czerwoną, a ciecz taka pochłania niebieskie promienie widma słonecznego.

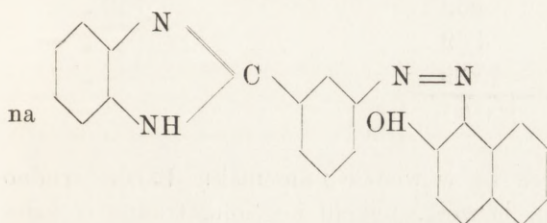
β -Naftol-(β)-*m*-azofenylbenzimidazol.

Sposób otrzymania, jak barwika szeregu orto. Zabarwienie tego związku jest jaśniejsze niż poprzedniego, odcień szkarłatno-czerwony. Z lodowego octu wydziela się woda, jako koloidalne, trudno się sączące masy; stracony w tych samych warunkach, lecz z cieczy wrzących, zbija się, a po osuszeniu silnie połyskuje. Niewyraźnie krystaliczny, mięknie w 154, topnieje w 156—157°.

0.1185 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 16.2 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 727.3 mm. słupa rtęci w ciepocie 13.5°.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₂₃	276	75.83%	— %
H ₁₆	16	4.39 "	— "
O	16	4.39 "	— "
N ₄	56	15.39 "	15.66 "
	<u>364</u>	<u>100.00%</u>	

Barwik nie rozpuszcza się w wodzie; w alkoholu etylowym i amyłowym, w acetonie i chloroformie jest bardzo trudno rozpuszczalny; prawie nierozpuszczalny w benzolu, toluolu i xylolu; trudno rozpuszczalny w lodowym occie. W rozwodnionych kwasach praktycznie nierozpuszczalny; w ługach rozpuszcza się z barwą czerwoną, kwasy wytrącają go z tych rozczyńców. Rozczyn alkaliczny okazuje w aparacie widmowym jednostronną absorbcję części zielonej, niebieskiej i fioletowej widma. Rozczyn w zgęszczonym kwasie siarkowym jest wiśniowo-czerwony, a odznacza się jedną smugą absorbcyjną, która od *D* do *b* jest jednostajnie ciemną, a spływa ku *F*. Rozczyn w alkoholu jest brunatno-żółty, absorbuje podobnie jak rozczyń siarkowy lecz od *b* do *F*, a więc smuga absorbcyjna jest przesunięta ku części fioletowej widma.

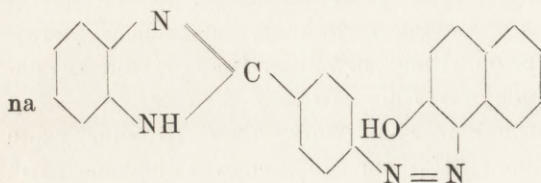
β-Naftol-(β)-p-azofenylobenzimidazol.

Otrzymano go jak barwki poprzednie. Z alkoholu lub lodowego octu krystalizuje się w czerwonych igłach, topniejących w 297—298°.

0·1762 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0·4889 g. bezwodnika węglowego i 0·0668 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₂₃	276	75·83%	75·62%
H ₁₆	16	4·39 „	4·29 „
O	16	4·39 „	— „
N ₄	56	15·39 „	— „
	<hr/>	<hr/>	
	364	100·00%	

Barwik nie rozpuszcza się w wodzie i amoniaku. Bardzo trudno rozpuszcza się w alkoholu, benzolu, toluolu i xylolu, trudno w lodowym occie. W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą wiśniową o odcieniu fioletowym; roczyn w aparacie widmowym okazuje smugę absorbeyjną w żółtej i zielonej części widma, maximum zaciemnienia leży na *D*, drugie słabsze zdaje się istnieć między *D* a *b*. W wodniku sodowym rozpuszcza się z barwą podobną jak w kwasie siarkowym; absorbuje część zieloną i niebieską widma, nie ma charakterystycznych smug.

V. Hydracyny (β)-fenylobenzimidazoli.*(β)-o-Hydracynfenylobenzimidazol.*

Do otrzymania tej nowej zasady potrzebny chlorek diazonowy przygotowano z 9·04 g. (β)-o-aminofenylobenzimidazolu zawieszonego w 100 g. kwasu solnego (c. gat. 1·2), a oziębionego mieszaniną soli i lodu, przez zadawanie rozezyinem 2·88 g. azotynu sodowego w 20 g. wody i ciągle mieszanie, aż do chwili, gdy w próbce wodą rozcieńczoną na papierze nasyconym jodkiem potasowym i kłajstrem skrobiowym, wystąpi zabarwienie niebieskie. Do tej diazonowej cieczy

dodaje się, w trakcie ciągłego mieszania, lodem oziębiony roztwór 50 g. chlorku cynowego w 60 cm.³ zgęszczonego kwasu solnego i przez godzinę pozostawia w spokoju. Wydzieloną podwójną sól cynową (β)-o-hydracylnofenylbenzimidazolu oddziela się od ługów przez odsanie, rozkłada nadmiarem ługu sodowego, a wolną zasadę wyskokiem wyciąga się. Po poddestylowaniu wyskoku krystalizuje się zasada w blaszkach, a oczyszcza się ją przez ponowne dalsze krystalizowanie.

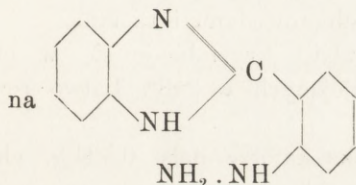
Jeżeli w ciągu reakcyj diazowania i redukcji nie chłodzono należycie mieszaniną oziębiającą, to powstają materje żywcowate, które hydracynę bardzo zanieczyszczają; w odpowiednich warunkach z 9.04 g. o-aminofenylbenzimidazolu otrzymuje się 6—7 g. hydracyny.

I. 0.210 g. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0.541 g. bezwodnika węglowego i 0.104 g. wody.

II. 0.175 g. istoty dały 37.2 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 738 mm. słupa rtęci w ciepłocie 13° C.

Oblicza się:

Znaleziono:



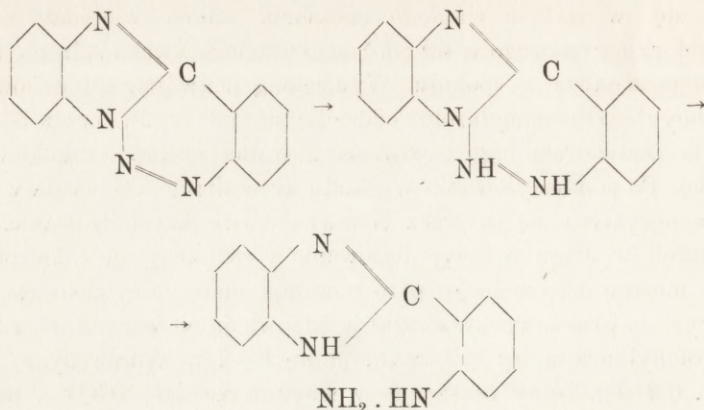
I.

II.

C ₁₃	156	69.64%	69.86%	— %
H ₁₂	12	5.36 "	5.48 "	— "
N ₄	56	25.00 "	— "	24.90 "
	224	100.00%		

(β)-o-Hydracylnofenylbenzimidazol krystalizuje się w rombowych tabliczkach, topniejących z wysuszeniem w 182°. W alkoholu, chloroformie i acetonie jest on łatwo rozpuszczalny, trudniej w benzolu, bardzo trudno w eterze, zaledwie w śladach w wodzie gorącej. Nie rozpuszcza się w amoniaku, rozpuszcza się w kwasach, a z roztworu takiego ostrożnym dodatkiem ługu można go wydzielić w nadzwyczaj cienkich, białych igłach, rozpuszczalnych w nadmiarze odczynnika; z alkalicznego roztworu wydziela bezwodnik węglowy wolny hydracylnofenylbenzimidazol.

Ten sam (β)-o-hydracylnofenylbenzimidazol powinien powstać jako wytwór energicznego redukowania azimidu (β)-o-aminofenylbenzimidazolu, lecz na drodze produktu pośredniego, zawierającego w drobinie o dwa atomy wodu mniej:



Z czasem będą jeszcze podjęte doświadczenia celem sprawdzenia tych przewidywań.

(β)-o-Hydracynfenylbenzimidazol jest zasadą dwukwasową; przez rozpuszczenie w odpowiednich kwasach i pozostawienie rozczywnów otrzymano krystalizacye dwu soli: chlorowodanu i azotanu.

Chlorowodan $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$ krystalizuje się w pięknie połyskujących żółtych igłach, topniejących w 248° . Łatwo rozpuszczalny w wodzie i w wysoku.

0.333 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.324 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.0801 g. chloru.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$	
Chloru Cl_2 23.89%	24.09%

Azotan $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$. Krystalizuje się w wielkich brunatnych pryzmach często bliźniaczo się zrastających. Topnieje w 136° z gwałtownym rozkładem. W wodzie i w wysoku łatwo rozpuszczalny.

0.17 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 24 cm^3 azotu pod ciśnieniem barometrycznym 734 mm. słupa rtęci w ciepocie $14^\circ C$.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$	
Azotu N_6 24.00%	23.67%

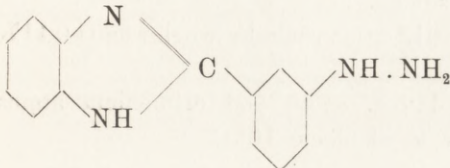
(β)-m-Hydracynfenylbenzimidazol.

Związek ten otrzymano tak samo, jak hydracynę szeregu orto. Krystalizuje się w blaszkach, które przez dłuższe stanie na powietrzu

brunatnieją. Punkt topienia się nieco wyraźny, około 245° tworzy ciecz mętną, która wyjaśnia się i splywa około 258° .

I. 0.177 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.451 g. bezwodnika węglowego i 0.083 g. wody.

II. 0.137 g. tejże istoty dały 29.2 cm^3 azotu pod ciśnieniem barometrycznym 745 mm. słupa rtęci, w temperaturze 18° C .

Oblicza się:			Znaleziono:	
na			I.	II.
C_{13}	156	69.64%	69.49%	— %
H_{12}	12	5.36 %	5.21 %	— %
N_4	56	25.00 %	— %	24.63 %
	<hr/> 224	<hr/> 100.00%		

(β)-m-Hydracynfenylbenzimidazol rozpuszcza się dość trudno w wyskoku i eterze octowym, a wydziela się z tych rozczywnów dopiero po wyparowaniu znaczniejszej części rozczywnika w żółtych, kulkowatych agregatach. W benzolu, acetonie, chloroformie jakoteż we wrzącej wodzie jest nadzwyczaj trudno rozpuszczalny. W amoniaku nierozpuszczalny, rozpuszczalny w stężonych ługach alkalicznych.

Chlorowodan $\text{C}_{13} \text{H}_{12} \text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Piękne kryształki, z czasem brunatnieją na powietrzu. Topnieje w $256\text{--}257^{\circ}$. W gorącej wodzie łatwo, w wyskoku znacznie trudniej rozpuszczalny.

0.225 g. istoty dały 0.214 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.053 g. chloru.

Oblicza się:		Znaleziono:
na	$\text{C}_{13} \text{H}_{12} \text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$	
Chloru	Cl_2 23.89%	23.52%

Azotan $\text{C}_{13} \text{H}_{12} \text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$. Wielkie, słomkowej barwy kryształki, topniejące w 145° , z gwałtownym rozkładem. Rozpuszcza się w wyskoku i wodzie.

0.1225 g. soli dały 26 cm^3 azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 732 mm. słupa rtęci w ciepłocie 12.5° C .

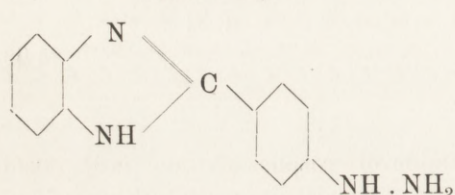
Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{13} H_{12} N_4 \cdot 2HNO_3$	
Azotu N_6 24·00%	24·29%

(β)-*p*-Hydracynfenylobenzimidazol.

Otrzymany podług metody opisanej przy jego izomerze z szeregu orto. Po dwukrotnem przekryształowaniu topnieje z rozkładem w 305°, lecz już poprzedzając znacznie się spieka.

I. 0·2345 g. istoty dały 0·6012 g. bezwodnika węglowego i 0·1176 g. wody.

II. 0·211 g. istoty dały 44·8 g. azotu pod ciśnieniem atmosferycznym 742 mm. słupa rtęci a w ciepłocie 16° C.

	Oblicza się:	Znaleziono:	
			I. II.
na			
C_{13}	156	69·64%	69·92% — %
H_{12}	12	5·36 „	5·57 „ — „
N_4	56	25·00 „	— „ 24·60 „
	<hr/>	<hr/>	
	224	100·00%	

W alkoholu i eterze octowym dość trudno rozpuszczalny, kryształizuje się z nich dopiero po wyparowaniu głównej masy rozpuszczalnika w żółtych brodawkach. W benzolu, acetonie, chloroformie i w wrzącej wodzie nadzwyczaj trudno rozpuszczalny; trudno też rozpuszcza się w kwasach.

Chlorowodan $C_{13} H_{12} N_4 \cdot 2HCl$ kryształizuje się w połyskujących żółtych igłach, tworzących często skupienia brodawkowate. Topnieje w 190—191°. W wodzie i wyskoku rozpuszcza się bardzo łatwo.

0·204 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0·198 g. chlorku srebrowego, co odpowiada 0·049 g. chloru.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{13} H_{12} N_4 \cdot 2HCl$	
Chloru 23·89%	23·63%

VI. Hydracony.

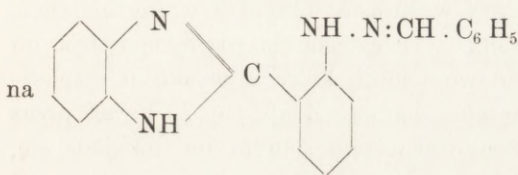
(\beta)-o-Benzaldehydhydraconfenylbenzimidazol.

Przez trzy do czterogodzinne gotowanie 1.12 g. (β)-o-hydracynfenylbenzimidazolu z 1 g. benzaldehydu i 5 g. wyskoku otrzymuje się żółty, krystaliczny osad hydraconu, który na filtrze przemyto zimnym, rozcieńczonym wyskokiem, na porcelanie porowatej osuszono, aż do zniknięcia zapachu aldehydu i wreszcie z wyskoku po dwakroć krystalizowano. Niewyraźnie krystaliczny, żółty; topnieje z równoczesnym rozkładem w 180°.

0.173 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.485 g. bezwodnika węglowego i 0.076 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₂₀	240	76.92%	76.47%
H ₁₆	16	5.13 "	4.86 "
N ₄	56	17.95 "	— "
	<u>312</u>	<u>100.00%</u>	

W rozczynnikach organicznych istota ta jest wogóle bardzo trudno rozpuszczalna, miernie rozpuszczalna w wyskoku. Praktycznie nierozpuszczalna w zgęszczonym kwasie solnym, w rozwodnionych kwasach, w zgęszczonych alkaliach i w wodzie; rozpuszczalna w zgęszczonym gorącym kwasie azotowym i siarkowym. W przeciwieństwie do obydwu dalej opisanych izomerów, związków szeregu meta i para, nie daje reakcyi barwnej z azotynem sodowym.

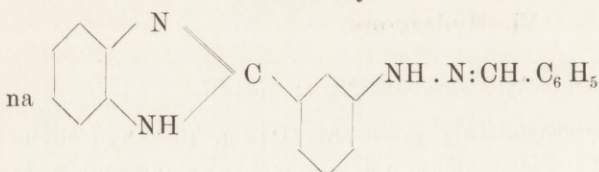
(\beta)-m-Benzaldehydhydraconfenylbenzimidazol.

Wytworzono go podobnie jak związek szeregu orto. Żółte kryształki; mięknie około 170°, około 200° wyszumowuje, a między 250° a 270° spływa klarownie po ścianach rurki kapilarnej.

0.243 g. istoty dały 0.683 g. bezwodnika węglowego i 0.122 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₂₀	240	76·92%	76·47%
H ₁₆	16	5·13	4·86 „
N ₄	56	17·95 „	— „
	<hr/>	<hr/>	
	312	100·00%	

W organicznych rozczynnikach przeważnie bardzo trudno rozpuszczalny, w wysokoku i lodowym occie rozpuszcza się łatwiej, z ostatniego rozczynnika krystalizuje się w pięknych, kulkowatych skupieniach krystalicznych. Rozpuszcza się w zgęszczonym kwasie octowym i siarkowym, nie rozpuszcza się w kwasie solnym i w ługach alkalicznych. Kilka minut gotowany ze zgęszczonym rozezynem azotynu sodowego ściąga się w brunatnawe smółki, które w wysokoku rozpuszczają się z bladokrwisto-czerwoną barwą. Zdaje się, że nawet przez dłuższe gotowanie ze zgęszczonym kwasem solnym nie rozkłada się. Jeżeli się zagotuje rozezyn hydraconu w lodowym occie z azotynem sodowym, zalkalizuje i znów ogrzeje, to powstaje zabarwienie i osad brudnoczerwony.

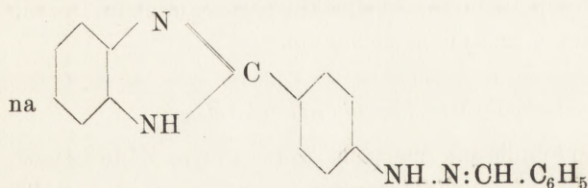
(β)-*p*-Benzaldehydhydraconfenylbenzimidazol.

Otrzymano go tak samo, jak poprzednie dwa izomery. Żółty, niewyraźnie krystaliczny, w 100–106° zupełnie mięknie, w 120° rozkłada się z wydzieleniem gazów.

0·145 g. istoty dały 0·407 g. bezwodnika węglowego i 0·071 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₂₀	240	76·92%	76·55%
H ₁₆	16	5·13 „	5·45 „
N ₄	56	17·95 „	— „
	<hr/>	<hr/>	
	312	100·00%	

W eterze bardzo trudno rozpuszczalny, rozpuszczalny dość łatwo w gorącym lodowym occie, wysokoku, eterze octowym, acetonie, benzolu i toluolu. Rozpuszczalny w zgęszczonym kwasie azotowym i siarkowym z barwą żółtą, rozpuszcza się też w rozcieńczonych kwasach azotowym i siarkowym, trudniej w rozwodnionym solnym. Rozpuszczalny w gorących ługach alkalicznych, bardzo trudno w amoniaku. Zagotowany ze zgęszczonym roztworem azotynu sodowego daje ciemną smolę, rozpuszczalną w wysokoku z barwą winno-czerwoną; barwa ta przemija do kilku godzin, a nawet wcześniej.

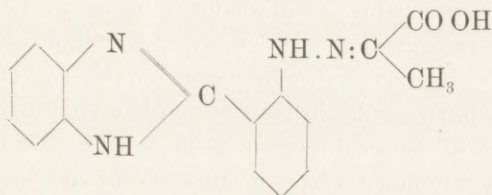
(3)-o-Pyrogrohydroconfenylbenzimidazol.

Przez czterogodzinne gotowanie o-hydracyfenylbenzimidazolu (2.24 g.) w wysokowym roztworniku z kwasem pyrogroowym (1 g.) otrzymano osad żółty, który najpierw uwolniono od wysokoku przez wyparowanie, potem wodą przemyto, osuszono i z gorącego wysokoku przekryształizowano. Utwory nerkowate, które od 120° zaczynają się rozkładać; w 180° rozkład jest skończony.

0.1743 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.4209 g. bezwodnika węglowego i 0.081 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



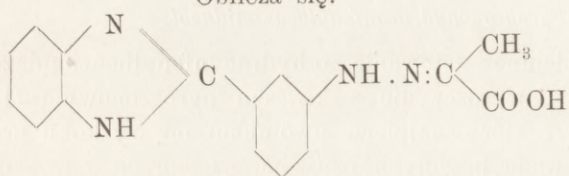
C ₁₆	192	65.31%	65.85%
H ₁₄	14	4.76 "	5.16 "
N ₄	56	19.05 "	— "
O ₂	32	10.88 "	— "
	<u>294</u>	<u>100.00%</u>	

W lodowym occie i wysokoku łatwo się rozpuszcza, w innych roztwornikach organicznych trudno rozpuszczalny. Rozpuszczalny w zgęszczonych kwasach: siarkowym, azotowym, solnym; dodatek paru kropeł rozcieńczonego azotynu sodowego do roztworu hydraconu w zgęszczonym kwasie solnym wywołuje bladło-różowe zabarwienie, które po zalkalizowaniu przechodzi w odcień ciemniejszy; równocześnie wydziela się z cieczy zasadowej brunatny osad kłaczkowaty. Rozpuszcza się w gorącym ługu sodowym.

(β)-m-Pyrogrohydroaconfenylobenzimidazol.

Otrzymano go sposobem podanym o hydraconie szeregu orto. Z wysoku krystalizuje on się w grubych igłach, skupiających się w żółte nerki, które mięknią w 184°, a topnieją z wyszumieniem w 195°.

0.199 g. istoty dały 0.479 g. bezwodnika węglowego i 0.091 g. wody.

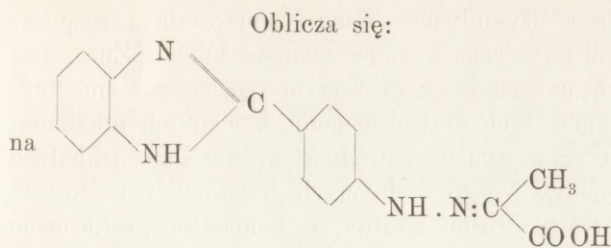
		Oblicza się:	Znaleziono:
na			
C ₁₆	192	65.31%	65.63%
H ₁₄	14	4.76 "	5.08 "
N ₄	56	19.05 "	— "
O ₂	32	10.88 "	— "
	294	100.00%	

Hydracon ten jest rozpuszczalny w alkoholu i lodowym occie, trudniej rozpuszczalny w eterze zwykłym i octowym, w toluolu, benzolu, acetonie i chloroformie. Rozpuszczalny w zgęszczonych kwasach: siarkowym i azotowym z barwą żółto-brunatną, bardzo trudno rozpuszczalny w zgęszczonym kwasie solnym, nierozpuszczalny w rozwodnionym kwasie solnym, natomiast rozpuszczalny w rozwodnionym kwasie azotowym i siarkowym. Jeżeli rozczyń hydraconu w zgęszczonym kwasie solnym po kilkominutowem gotowaniu ochłodzi się, zada azotynem sodowym i znów ogrzeje, a potem zalkalizuje wodnikiem octowym, to wystąpi karmazynowe zabarwienie, a po pewnym czasie powstanie strąć czerwony. Rozpuszczalny w ługach alkalicznych i amoniaku.

(β)-p-Pyrogrohydroaconfenylobenzimidazol.

Otrzymano go, jak poprzednie obydwa izomery. Krystalizuje się w żółtych nerkach, złożonych z igielek, miękniących około 193°, a topniejących z rozkładem około 220°.

0.186 g. istoty dały 0.444 g. bezwodnika węglowego i 0.077 g. wody.



Znaleziono:

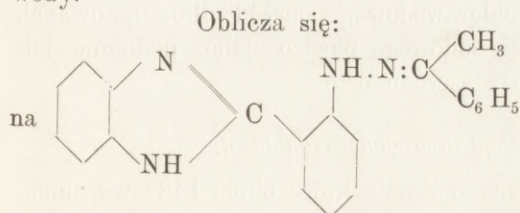
C ₁₆	192	65·31%	65·40%
H ₁₄	14	4·76 "	4·63 "
N ₄	56	19·05 "	— "
O ₂	32	10·88 "	— "
	<hr/>	<hr/>	
	294	100·00%	

Prawie we wszystkich organicznych rozczynnikach hydracon ten trudno się rozpuszcza, tylko w lodowym occie łatwo rozpuszczalny. W rozwodnionych i zgęszczonych kwasach mineralnych łatwo rozpuszczalny z barwą jasno-żółtą. Rozpuszczalny w amoniaku i ługach alkalicznych. Brudno czerwonawe zabarwienie powstaje, gdy zawiesinę hydraconu w zgęszczonym kwasie solnym, na zimno zadaną azotylną sodową parę minut gotuje się, alkalizuje wodnikiem sodowym i znów gotuje; reakcja co do wyrazistości nie wytrzymuje porównania z reakcją bezpośrednio przedtem opisanego m-hydraconu.

(β)-o-Acetofenonhydraconfenylbenzimidazol.

Hydracon ten, podobnie i oba niżej opisane jego izomery, otrzymano przez kilkogodzinne gotowanie odpowiedniej hydracyny (1·12 g.) rozpuszczonej w wyskoku (5 g.) z acetofenonem (1·5 g.). Wytwór surowy oczyszczano przez odsączenie, przemycie osadu rozwodnionym wyskokiem i krystalizowanie z wyskoku. (β)-o-Acetofenonhydraconfenylbenzimidazol tworzy piękne, jasno-żółte słupki, które w 102° mięknią a w 135° topnieją.

0·135 g. istoty dały 0·381 g. bezwodnika węglowego i 0·069 g. wody.



Znaleziono:

C ₂₁	252	77·30%	76·81%
H ₁₈	18	5·52 "	5·70 "
N ₄	56	17·18 "	— "
	<hr/>	<hr/>	
	326	100·00%	

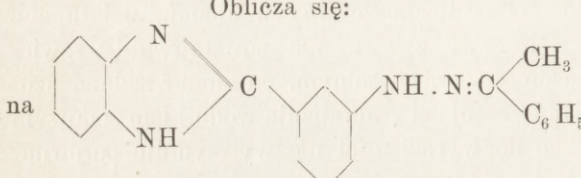
10*

W organicznych rozczynnikach trudno rozpuszczalny; rozpuszczalny w zgęszczonych kwasach, z zabarwieniem żółtem. Znosi bez zmiany nawet dłuższe gotowanie z zgęszczonym kwasem solnym, krystalizując się z rozczyńców tych przy oziębieniu w cienkich igielkach; wskutek tego reakcyi z azotynem i wodnikiem nie daje (zaledwie blado-cieliste zabarwienie). W rozwodnionych kwasach i w ługach alkalicznych bardzo trudno rozpuszczalny. w amoniaku praktycznie nierozpuszczalny.

(β)-*m*-Acetofenonhydraconfenylbenzimidazol.

Niewyraźnie krystaliczne, jasno-żółte masy, które około 180° wyszumowują, a około 250° klarownie ze ścian rurki spływają.

0.183 g. istoty dały 0.520 g. bezwodnika węglowego i 0.086 g. wody.

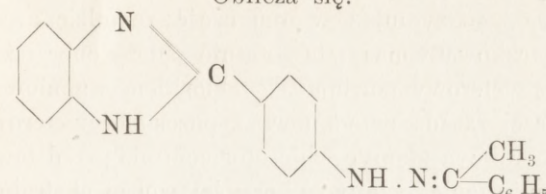
	Oblicza się:	Znaleziono:	
na			
C ₂₁	252	77.30%	77.49%
H ₁₈	18	5.52 "	5.25 "
N ₄	56	17.18 "	— "
	326	100.00%	

W wyskoku i lodowym occie jest rozpuszczalny, w innych organicznych rozczynnikach bardzo trudno rozpuszczalny. W zgęszczonym kwasie solnym azotowym i siarkowym jest rozpuszczalny. W zgęszczonych ługach alkalicznych i amoniaku nie rozpuszcza się. Gotowany ze zgęszczonym rozczyńcem azotynu sodowego spływa w żółto-brunatną masę, która w wyskoku rozpuszcza się z barwą żółto-różową. Reakcyja z azotynem w cieczy chlorowodowej, poprzód silnie gotowanej, występuje po dodaniu wodnika sodowego bardzo słabo, podobnie jak i przy hydraconie izomernym z szeregu orto.

(β)-*p*-Acetofenonhydraconfenylbenzimidazol.

Krystalizuje się w żółtych nerkach, które około 148° wyszumowują, a ze ścian klarownie spływają około 260°.

0.118 g. istoty dały 0.333 g. bezwodnika węglowego i 0.062 g. wody.

	Oblicza się:	Znaleziono:	
na			
C ₂₁	252	77.30%	76.95%
H ₁₈	18	5.52 "	5.85 "
N ₄	56	17.18 "	" "
	326	100.00%	

W wysokoku i lodowym occie łatwo rozpuszczalny, w innych organicznych rozczynnikach: jak benzolu, toluolu, chloroformie i t. d. trudniej rozpuszczalny. Rozpuszcza się w rozwodnionych kwasach; rozczyny w zgęszczonych kwasach: solnym i azotowym są żółte, w zgęszczonym kwasie siarkowym brunatnawe. W ługach alkalicznych na gorąco rozpuszczalny, znacznie trudniej w amoniaku. Hydracon gotowany z kwasem solnym, zadany azotynem sodowym, a potem zalkalizowany daje rozczyzn żółty; jeżeli natomiast pierwotnie rozpuszczono go w lodowym occie, traktowano azotynem i zalkalizowano, to po zagotowaniu wystąpi intensywne, wiśniowo-czerwone zabarwienie rozczyynu.

VII. Chinolinowe pochodne benzimidazolu.

(β)-o-Chinolinbenzimidazol.

Otrzymywano zasadę podług przepisów dawniej podanych¹⁾.

Ażeby metodę uprościć, przeprowadzono bardzo liczne doświadczenia, niestety bez pomyślnego wyniku; mozolne wyklucania wielkich mas alkalicznej cieczy nie dały się zastąpić innymi postępowaniami. Zaniechać można odpędzania nitrobenzolu w strumieniu pary wodnej; z trzydziestu doświadczeń, tylko w ośmiu odzyskano małą ilość nitrobenzolu, w innych zużył się zupełnie. Zdaje się, że wydatek zasady jest trochę lepszy jeżeli się alkalizuje ciecz odfiltrowaną od czarnych, na pozór zwęglonych produktów ubocznych reakcyi Skraupa; główna masa zasady przechodzi bowiem w postaci siarkanu do przesączy. Podczas wyklucania eterem należy się chronić przed powstaniem emulsyi; nadmiar wodnika sodowego jest tu korzystny. W każdej

¹⁾ Stefan Niementowski: Rozprawy Wydz. mat.-przyr. tom 38, 132.

skłucionej partii cieczy dobrze jest główną masę alkalicznej cieczy najpierw z lejka usunąć, zatrzymując w nim część zemulzowaną i zawieszoną w niej kłaczkowate masy; te ostatnie należy energicznie z eterem klucić. Wyciąg eterowy powinno się chlorkiem wapniowym doskonale osuszać, inaczej zasada chinolinowa z pozostałości eterowej trudno krystalizuje. Ekstrakcja zimnym chloroformem nie przedstawia, wbrew pierwotnemu mniemaniu, żadnych korzyści wobec ekstrakcji eterowej.

Dawniej podane warunki temperatury i czasu trwania kondensacji Skraupa okazały się i w nowych doświadczeniach najkorzystniejsze. Jeżeli się ciepłotę obniży na 170—175°, to około 40—50% (β)-o-aminofenylbenzimidazolu nie wejdzie w działanie; zaś w ciepłotach wyższych, dochodzących do 225° materya silnie się zwęglą. Najkrótszy czas ogrzewania jest dwie godziny; w razie wcześniejszego przerwania działania surowce w znacznej masie pozostają niezmienione. Zmiany stosunków wagowych reagujących mas także nie podniosły wydajności i w tym więc względzie utrzymują się w mocy pierwotne dane.

W uzupełnieniu dawniejszej charakterystyki (β)-o-chinolinbenzimidazolu wytworzono jego

Chlorowodan $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Jasno-szare igły, które mięknią w 248°, topnieją w 260°. W wodzie i wysokoku łatwo rozpuszczalny. 0.1475 g. soli dały 0.1345 g. chlorku srebrowego.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$	
Chloru Cl_2 22.36%	22.54%

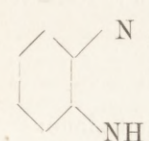
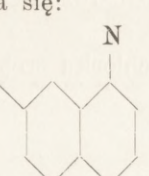
(β)-*m*-Chinolinbenzimidazol.

Zasadę tę otrzymano z (β)-*m*-chinolinbenzimidazolu w ten sam sposób, jak (β)-o-chinolinbenzimidazol. Wyklucanie eterem jest w tym przypadku łatwiejsze, kłaczkowate masy nie tworzą się tak obficie, jak w zasadzie szeregu orto; wydajność chinoliny surowej dochodzi 60% ilości teoretycznie obliczonej. Zasada oczyszcza się przez wytrącanie wodą z podgrzanych rozczywnów wysokowych; krystalizuje się w cienkich, rozgałęzionych igielkach, miękniących w 100—105°, topniejących w 135—136°; zasada około 105° mięknie, gdyż w tej ciepłocie utracą wodę krystalizacyjną; zawiera jedną drobinę wody.

I. 0.2477 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.675 g. bezwodnika węglowego i 0.1066 g. wody.

II. 0.1941 g. tej samej istoty dały 27.6 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 738 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 18° C.

III. 0.2457 g. istoty utraciły w 105° C. 0.0164 g. wody.

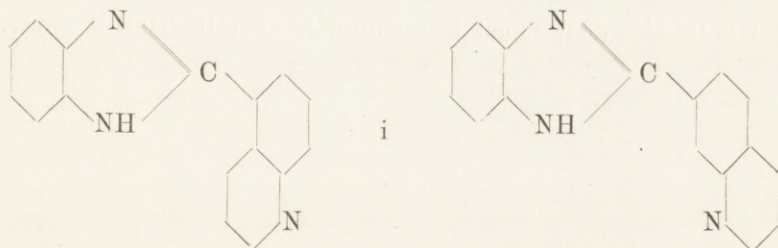
		Oblicza się:	Znaleziono:
			I. II. III.
na			+ H ₂ O
C ₁₆	192	73.00%	74.33% — % — %
H ₁₃	13	4.94 "	4.78 " — " — "
N ₃	42	15.97 "	— " 16.27 " — "
O	16	6.08 "	— " — " — "
	<hr/>	<hr/>	
	263	99.99%	
H ₂ O	18	6.84 "	— " — " 6.66 "

IV. 0.1479 g. zasady osuszonej w 105° C. dały 22.5 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 741.5 mm. słupa rtęci, w ciepł. 17.5°

		Oblicza się:	Znaleziono:
na	C ₁₆ H ₁₁ N ₃		
Azotu	N ₃ 42	17.14%	17.52%

(β)-m-Chinolinbenzimidazol rozpuszcza się bardzo łatwo w alkoholu, acetonie i eterze octowym; łatwo rozpuszczalny w chloroformie, benzolu, toluolu; w eterze trudno rozpuszczalny; w wodzie bardzo trudno rozpuszczalny. W zgęszczonych alkaliach po dłuższem gotowaniu rozpuszcza się w bardzo małej ilości; w amoniaku praktycznie nierozpuszczalny. W zgęszczonych i rozwodnionych kwasach mineralnych rozpuszcza się na cieczy żółtawo-brunatne.

Opisana istota ma wszelkie cechy materji jednolitej; w jej ługach pokształtnych jak dotąd daremnie szukano za związkiem z nią izomernym. a pochodnym tego samego (β)-m-aminofenylbenzimidazolu; z zasady tej powinny bowiem powstawać dwa chinolinbenzimidazole struktury:



Na podstawie dotąd zbadanych materyałów nie można osądzić któremu z tych dwu wzorów odpowiada zasada topniejąca w 136°.

Chlorowodan $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Jasno szare igły, mięknią w 229°, topnieją w 236°. W wodzie bardzo łatwo, w wyskoku trudniej rozpuszczalny.

0.137 g. istoty dały 0.1257 g. chlorku srebrowego.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$	
Chloru Cl_2 22.36%	22.68%

Azotan $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$. Brunatne, długie igły, topnieje z wyszumieniem w 196°. W wodzie rozpuszczalny, trudniej w wyskoku, w obydwu rozczynnikach znacznie mniej od soli kwasu solnego.

0.1337 g. istoty dały 21.4 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 742 mm. słupa rtęci, w temperaturze 16°.

Oblicza się:	Znaleziono:
na $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$	
Azotu N_5 70 18.87%	18.54%

(β)-*p*-Chinolinbenzimidazol.

Ciało to otrzymano tak samo, jak obydwaj poprzednie izomery. Wydatek wyniósł 40% ilości użytego (β)-*p*-aminofenylbenzimidazolu. Związek wykrysztalizowany z wyskoku tworzy igielki jasno-szare, które w 105—110° topnieją w wodzie krystalizacyjnej, którą tracąc znów, tężeją i potem około 215° ponownie topnieją; z benzolu krystalizuje się istota w ciemno-żółtych blaszkach, które wody nie zawierają i topnieją nieco wyżej w 218°.

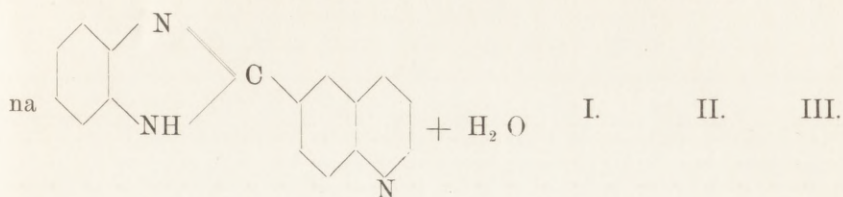
I. 0.1721 g. istoty osuszonej w ekcykatorze dały 0.4665 g. bezwodnika węglowego i 0.079 g. wody.

II. 0.1129 g. tej samej istoty dały 15.4 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 737.5 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 16.5°.

III. 0.1345 g. tej samej istoty utraciły w 110° 0.091 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



C ₁₆	192	73·00 ⁰ / ₀	73·93 ⁰ / ₀	— ⁰ / ₀	— ⁰ / ₀
H ₁₃	13	4·94 "	5·12 "	— "	— "
N ₃	42	15·97 "	— "	15·67 "	— "
O	16	6·08 "	— "	— "	— "
	<hr/>	<hr/>			
	263	99·99 ⁰ / ₀			
H ₂ O	18	6·84 "	— "	— "	6·76 "

IV. 0·1254 g. istoty osuszonej w 110° dały 18·5 cm.³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 739 mm. słupa rtęci w ciepłocie 18°.

Oblicza się:

Znaleziono:

na C₁₆ H₁₁ N₃

I.

Azotu N₃ 42 17·14⁰/₀16·90⁰/₀

(β)-p-Chinolinbenzimidazol rozpuszcza się bardzo łatwo w wyskoku, acetonie i eterze octowym, łatwo w chloroformie, bardzo trudno w benzolu i zwykłym eterze. Praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie, amoniaku i ługach alkalicznych, rozpuszczalny w kwasach mineralnych; rozczyn w zgęszczonym kwasie siarkowym fluoryzuje niebiesko.

Chlorowoda n C₁₆ H₁₁ N₃ · 2HCl. Brunatnawe blaszki o połysku perłowej macy; topnieje w 180—181°. W wodzie bardzo łatwo, nieco trudniej rozpuszczalny w wyskoku.

0·163 g. istoty dały 0·1454 g. chlorku srebrowego.

Oblicza się:

Znaleziono:

na C₁₆ H₁₁ N₃ · 2HClChloru Cl₂ 22·36⁰/₀22·05⁰/₀

Azota n C₁₆ H₁₁ N₃ · 2HNO₃. Krystalizuje się w jasno-brunatnych blaszkach, topniejących z wyszumieniem w 223—224°. Łatwo w wodzie, nieco trudniej rozpuszczalny w wyskoku.

Oblicza się:

Znaleziono:

na C₁₆ H₁₁ N₃ · 2HNO₃Azotu N₅ 70 18·87⁰/₀18·52⁰/₀

Z laboratorium chemii ogólnej w szkole politechnicznej we Lwowie.

