



BIBLIOTHECA
UNIVERSITATIS
CRACOVENSIS

47786





47786

II



KILKA SŁÓW 47786-
1
O UTLENIENIU DWUFENYLAMINU ($C_6 H_5$)₂ NH

ZA POMOCĄ

NADMANGANIANU POTASOWEGO W ROZCZYNIU
ALKALICZNYM.

PODAŁ

Dr. Ernest Bandrowski.

Aminy aromatyczne ogólnego wzoru $R_2 NH_2$ zamieniają się działaniem nadmanganianu potasowego w roztworze alkalicznym na azo-węglowodory $R. N. N. R.$ Czy również prawidłowo zachowują się w tychże samych warunkach iminy aromatyczne $R_2 NH$, oto pytanie, na które zamierzam odpowiedzieć.

Szereg doświadczeń w tym celu podjęty nie jest jeszcze wykończony, pozwalam sobie jednakowoż już obecnie podać w krótkości wyniki dotychczas osiągnięte, zostawiając szersze ich omówienie i uzupełnienie na czas nieco późniejszy.

Pierwsze moje doświadczenia odnoszą się do dwufenylaminu ($C_6 H_5$)₂ NH, który utleniałem w czternastoprocent-

towym roztworze wodorotlenku sodowego za pomocą nadmanganianu potasowego. Reakcja odbywa się w łaźni wodnej, i przebiega zwłaszcza z początku dość powoli. Na 20 gramów dwufenylaminu zużywałem około 50 gramów nadmanganianu. Od początku do końca ulatnia się z parą wodną jakaś substancja o bardzo nieprzyjemnej woni isosinków, nigdy natomiast nie zauważyłem amoniaku. Po odbarwieniu powyższej ilości kameleonu, roztwór alkaliczny jest żółto-czerwony, na dnie naczynia zbiera się osad dwutlenku manganosowego (MnO_2) wśród którego można rozpoznać drobne lśniące kryształki.

W roztworze alkalicznym znajdują się znaczne ilości kwasów: węglowego i szczawowego; natomiast w osadzie dwutlenku udowodniłem obecność dwóch różnych ciał, a mianowicie: a) żywicowatego, bezkształtnego, nierozpuszczalnego w wodzie i wyskoku, rozpuszczalnego w eterze i benzolu b) krystalicznego. Pierwszego nie udało mi się dotychczas otrzymać w stanie krystalicznym, ani też zamienić na jakiś pochodny związek krystaliczny i z tego powodu na razie nie mogłem ciała tego bliżej zbadać. Drugie krystaliczne można z łatwością wydzielić przez wygotowanie osadu dwutlenku manganosowego wyskokiem a następnie dolanie do tegoż roztworu wody. Wydzielony w ten sposób osad przekrystalizowywałem tak długo z wyskoku, aż produkta dwóch po sobie następujących krystalizacji okazywały zgodność tak co do swój topliwości, jakoteż i co do ilościowego składu.

W ten sposób otrzymałem ciało krystalizujące w długie igielki barwy jasno-brunatnej o połysku złocistym, topiące się około 180° . Powyżej tej ciepłoty rozkłada się. W wodzie nie rozpuszcza się wcale, trudno w zimnym wyskoku, łatwo w eterze, bardzo łatwo w chloroformie, benzolu i innych węglkach wodorowych, w końcu w dwusiarczku węgla.

Liczby analityczne są:

I.

preparat 4-kroć przekrystalizowany top.: 180°.

$C =$	82·96	83·52	83·40
$H =$	6·25	6·25	6·28
$N =$	10·55	10·64	—.

II.

preparat Nr. I przekrystalizowany po raz piąty; top.: 180°.

$C =$	83·37,
$H =$	6·24,
$N =$	10·94.

średnio przeto otrzymano:

$C =$	83·31,
$H =$	6·25,
$N =$	10·71.

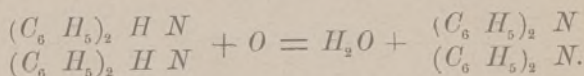
Z liczb tych wyprowadzić można tylko wzór $C_{18}H_{16}N_2$, który wymaga:

$C =$	83·07,
$H =$	6·15,
$N =$	10·76.

Związek $C_{18}H_{16}N_2$ rozpuszcza się nadzwyczaj łatwo we wszystkich kwasach; rozczyiny zabarwione są szkarłatnie, po pewnym czasie zmieniają barwę, stają się zielonawe. Zasady wydzielają z tych rozczyinów pierwotne ciało. Związek $C_{18}H_{16}N_2$ jest przeto zasadą, a prawdopodobnie zasada wielokwasowa, podobnie jak rosanilina, która w kilku sto-

sunkach łączy się z kwasami tworząc sole rozmaicie zabarwione.

Nie mogę przemilczeć, że wzór powyższy $C_{18} H_{10} N_2$ mimo zupełnej zgody z liczbami analitycznymi, wymaga jeszcze potwierdzenia. W przypuszczeniu, że analogija w utlenieniu aminów i iminów zachodzi istotnie, normalny produkt utlenienia dwufenylaminu musiałby być czworofenylohydrazynem $C_{24} H_{20} N_2$ a to w ślad zrównania:



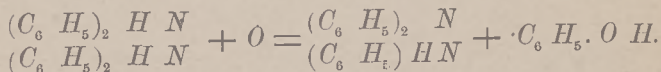
Wzór ten wymaga:

$$C = 85.71,$$

$$H = 5.95,$$

$$N = 8.33.$$

a więc liczb dość zbliżonych do istotnie otrzymanych. Jeżeli natomiast wzór $C_{18} H_{10} N_2$ jest prawdziwy, produkt utlenienia dwufenylaminu byłby trójfenylohydrazynem — a powstawałby ostatecznie w ślad zrównania:



Taki przebieg reakcyi jest bez analogii i z tego powodu nie wydaje mi się prawdopodobnym. Kwestyja przeto pozostaje w zawieszeniu aż do czasu, gdy będę w posiadaniu większych ilości w mowie będącego ciała, na co, ponieważ i reakcyja powoli się odbywa i wydatek nowego ciała jest

bardzo skromny, a nadto i rok szkolny się kończy — muszę nieco poczekać.

Również zachowuję sobie na później uwagi nad utlenieniem innych iminów a nareszcie niektórych nitrylów, jak np. metylodwufenylaminu itp.

Kraków; — pracownia analityczna c. k. Akademii przemysłowo-technicznej w lipcu 1885.



Osobne odbicie z Tomu XIV. Wydziału matem.-przyr. Akad. Umiej.

