

T. URBAŃSKI  
K. SZYC-LEWAŃSKA  
P. KALINOWSKI

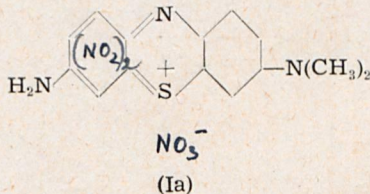
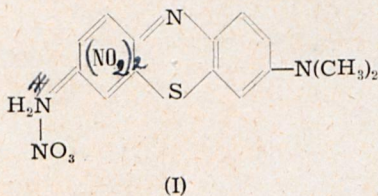
## BUDOWA POCHODNYCH NITROWYCH BŁĘKITU METYLENOWEGO

### STRESZCZENIE

Otrzymano trójnitrową pochodną błękitu metylenowego wg metody Gnehma. Badania nie potwierdziły budowy proponowanej przez Gnehma, natomiast na podstawie analizy elementarnej związku czystego i zhydrolizowanego stwierdzono obecność grupy nitroaminowej w cząsteczce obok dwóch grup nitrowych zawartych w pierścieniu benzenowym. Poza tym stwierdzono, że otrzymany produkt nitrowy jest substancją palną, wrażliwą na płomień, mało zaś wrażliwą na bodźce mechaniczne.

Związek ten w mieszaninie z substancją utleniającą ma własności podobne do prochu czarnego i mógłby znaleźć odpowiednie zastosowanie do pewnych elementów amunicji.

W pracy uprzednio ogłoszonej [1] została poddana w wątpliwość słuszność wzoru (I) Gnehma [2] dla nitrowej pochodnej błękitu metylenowego. Wzór ten posiada następujące cechy charakterystyczne:



1. Umieszczenie dwóch grup nitrowych nie jest przez autora określone.
2. Produkt nitrowania jest solą amoniową kwasu azotowego (Gnehm nazywa ten produkt „azotanem dwunitrodwumetylotioniny“).
3. Jeden z azotów grupy aminowej uległ całkowitemu odmetylowaniu (budowa niesymetryczna).

Stosując obecnie przyjęty sposób pisania wzorów barwników fenotiazynowych należałoby właściwie wzór Gnehma napisać w sposób podany we wzorze (Ia).

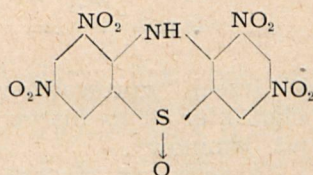
W świetle obecnie znanych prac, dotyczących się mechanizmu nitrowania dwumetyloaminy do tetrylu [3], wydaje się mało prawdopodobne tworzenie się nitropochodnej odmetylowanej niesymetrycznie i utworzenie soli azotanowej.

Natomiast należy się liczyć raczej z utworzeniem grupy nitroami-  
nowej  $\text{—N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  przez analogię do nitrowania dwumetyloaniliny do  
tetrylu oraz na podstawie opisanych uprzednio produktów głębszego  
nitrowania błękitu metylenowego [1].

Poza tym na podstawie dotychczasowej pracy jednego z nas [1]  
należałoby się spodziewać, że nitrowaniu błękitu metylenowego, tak jak  
i innych fenazyn [4], w warunkach powstawania związku Gnehma,  
towarzyszy utlenienie atomu S heterocyklicznego do sulfotlenku  $\text{S} \rightarrow \text{O}$

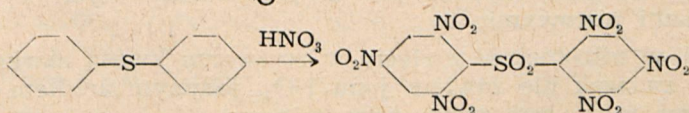
względnie do  $\text{S} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$

Ostatnio na przejście siarki do  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  w warunkach nitrowania zwró-  
cili uwagę tacy autorzy, jak Gilman i Shirley [5] oraz Monard, Ficheroule  
i Fournier [6], którzy stwierdzili, że fenotiazyna w czasie nitrowania  
mieszaniną kwasów azotowego (98%) i bezwodnego siarkowego w pod-  
wyższonej temperaturze nitruje się na czteronitrową pochodną sulfo-  
tlenku  $\text{S} \rightarrow \text{O}$



Podobne zjawiska utlenienia siarki występują w czasie nitrowania  
siarczku dwufenylu [7]. Siarka w tych warunkach utlenia się jednak

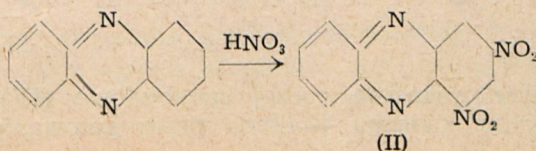
do grupy sulfonylowej  $\text{S} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$



Utlenienie S do grupy sulfonylowej  $\text{S} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$  w przypadku nitrowa-  
nia błękitu metylenowego można wytłumaczyć utleniającym działaniem

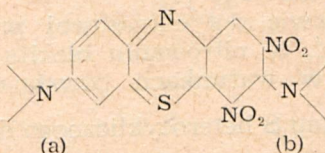
rozcieńczonego kwasu azotowego (c. wł. 1,33), stosowanego do otrzymania  
produktu Gnehma.

Ponadto należy także wziąć pod uwagę spostrzeżenie dokonane  
przez Kehrmana [8], że w czasie nitrowania fenazyny grupy nitrowe  
wchodzą tylko do pierścienia nie mającego budowy chinoidowej (II).

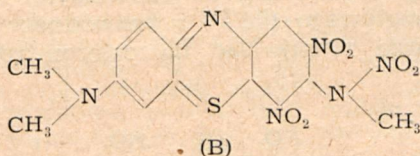


Spostrzeżenie to zostało udowodnione przez Kehrmana na drodze syntezy związku (II). Potwierdzeniem tego zjawiska jest to, że benzo-chinon nie ulega nitrowaniu nawet energicznymi środkami nitrującymi.

Na podstawie tych wszystkich spostrzeżeń autorzy pracy niniejszej wysunęli przypuszczenie, że związek Gnehma posiada następujący szkielet budowy:



Należy też sądzić, że grupa dwumetyloaminowa (b), sąsiadująca z dwiema grupami nitrowymi ulega znacznej ruchliwości, na skutek czego następuje jej odmetylowanie połączone równocześnie z nitrowaniem. W ten sposób otrzymaliśmy nieco dokładniejszy schemat (B):

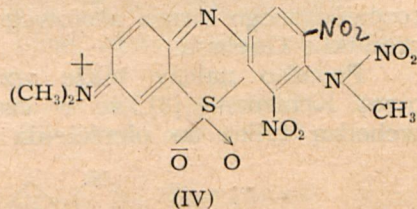
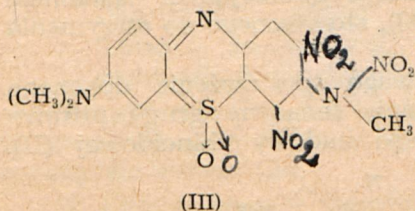


W ten sposób spośród trzech wprowadzonych do substancji grup nitrowych dwie miałyby charakter grup nitrowych związku aromatycznego, a jedna charakter nitroaminowy.

Za wzorem tym (B), a jednocześnie przeciw wzorowi Gnehma przemawiają następujące fakty:

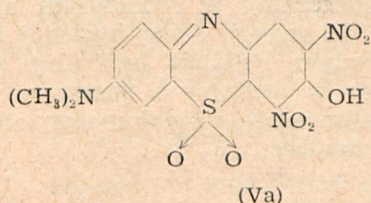
1. brak jonu azotanowego w otrzymanym produkcie; (za pomocą nitronu);
2. łatwość hydrolizy jednej z grup nitrowych z utworzeniem fenolu, co jest charakterystyczne dla grup nitroaminowych sąsiadujących z grupami nitrowymi;
3. reakcja w nitrometrze z rtęcią w roztworze kwasu siarkowego. Ponieważ związek nie zawiera jonu  $\text{NO}_3$ , jedynym źródłem NO w nitrometrze może być grupa nitroaminowa.

W ten sposób na podstawie opisanych własności i wyników dotychczasowych doświadczeń można byłoby produktowi Gnehma przypisać budowę (III) lub (IV):



Wyniki analizy wskazują raczej na budowę (IV), tym bardziej, że produkt hydrolizy związku Gnehma przez gotowanie w rozcieńczo-

nym roztworze wodorotlenku sodu (2%) daje fenol, którego analiza elementarna wykazała zgodność z budową (Va) lub (Vb):



## Hydroliza

Hydroliza nitroproduktu (IV) przy pomocy gorącego 2% roztworu wodnego NaOH dała produkt łatwo rozpuszczalny w środowisku alkalicznym. Po zakwaszeniu kwasem solnym do reakcji słabo kwaśnej wytrącił się osad łatwo rozpuszczalny w wodzie. Produkt hydrolizy (Vb) oczyszczano przez rozpuszczanie na gorąco w acetonie i następne wytrącanie przez dodawanie do roztworu acetonowego odwodnionego eteru. Po trzykrotnym oczyszczeniu wykonano analizę:

Dla wzoru  $C_{14}H_{11}N_4O_7S$ :

obliczono C — 45,3%

H — 2,9%

N — 14,7%

otrzymano C — 45,7%

H — 2,9%

N — 14,8%

## Własności nitroblekitu metylenowego

### Własności fizyczne

Otrzymany produkt Gnehma przedstawia się w postaci drobnokryształicznego proszku barwy brunatnej. W wodzie jest nierozpuszczalny, przy czym daje charakterystyczne podwójne zabarwienie czerwono-niebieskie.

Jest dobrze rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych, dając różne zabarwienie. W kwasie azotowym — malinowe, w kwasie siarkowym — zielone, przechodzące na malinowe pod wpływem wody.

W rozpuszczalnikach organicznych jest słabo rozpuszczalny, szczególnie na zimno, czego dowodem jest poniższa tabela.

Najlepiej rozpuszcza się w acetonie i kwasie octowym.

Tabela 1

| Lp. | Rozpuszczalnik<br>temp. 20°C | Ilość<br>rozpuszczalnika | Ilość rozp.<br>substancji | Rozpuszcz.<br>temp.<br>wrzenia | Ilość<br>rozpuszczalnika | Ilość<br>subst. rozpuszczonej |
|-----|------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1   | Aceton . . . .               | 100 ml                   | 0,1 g                     | Aceton                         | 100 ml                   | 0,35 g                        |
| 2   | Alk. metylowy                | „                        | 0,085 g                   | Alk. metyl.                    | „                        | 0,20 g                        |
| 3   | Alk. etylowy .               | „                        | 0,090                     | Alk. etyl.                     | „                        | 0,21                          |
| 4   | Benzen . . . .               | „                        | 0,001                     | Benzen                         | „                        | 0,02                          |
| 5   | Dioksan . . .                | „                        | 0,090                     | —                              | —                        | —                             |
| 6   | Kw. oct. lodow.              | „                        | 0,15                      | Kw. oct. lod.                  | „                        | 0,37                          |

## Własności wybuchowe

### Wrażliwość na temperaturę i płomień

Określenie wrażliwości otrzymanego nitroproduktu na działanie temperatury określono przez zbadanie temperatury pobudzenia. Określenia tego dokonano na drodze stwierdzenia temperatury pobudzenia, przez ogrzewanie próbki nitroproduktu w próbówce na łaźni ze stopem Wooda oraz na bloku Macquena.

Temperatura pobudzenia wg metody pierwszej wynosi 165 °C, wahadła odchylonego o 20°.

Określenie wrażliwości na bezpośrednie działanie płomienia zbadano na odpowiednim przyrządzie wahadłowym. Jak wykazały badania, pochodna nitrowa błękitu metylenowego okazała się substancją bardzo czułą na działanie płomienia. Zapala się po  $\frac{1}{2}$ —1 okresie wahnięć wahadła odchylonego o 20°.

#### Wrażliwość na uderzenie i tarcie

Określenie wrażliwości na uderzenie zostało przeprowadzone na kalfarze Kasta, przy pomocy którego została określona wysokość dająca 10% i 50% wybuchów.

Produkt nitrowania, jak się okazało, jest substancją bardzo mało wrażliwą na uderzenie, miarą czego jest wynik:

|     |                             |              |
|-----|-----------------------------|--------------|
| 10% | wybuchów z wysokości 70 cm, | ciężar 10 kg |
| 50% | „ „ „ 80 cm „ „             |              |

Podobnie badania wrażliwości na tarcie wykazały całkowitą niewrażliwość otrzymanego nitroproduktu.

#### Szybkość palenia się

Szybkość palenia się nitroproduktu pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi ok. 13,5 cm/sek. Jest ona mniejsza od szybkości palenia się produktów wyżej znitrowanych, otrzymanych uprzednio [1].

#### LITERATURA

- [1] K. Szyc-Lewańska — O niektórych nitrowych pochodnych amin aromatycznych i możliwościach ich zastosowania jako składników mas pirotechnicznych. Warszawa, 1956.
- [2] R. Gnehm — J. Prakt. Chemii. **76**, 407 (1907).
- [3] C. E. Clarkson, J. G. Holden, T. Malkin — J. Chem. Soc. 1556, (1950).
- [4] A. Bernthsen — Ann. **230**, 73, F. Kehrman, P. Zybs — Ber. **52**, 130 (1919)
- [5] H. Gilman, D. A. Shirley — J. Ann. Chem. Soc. **66**, 888 (1944).
- [6] Monard, H. Ficheroule, R. Fournier — Mem. de poudres **34**, 179, (1952).
- [7] C. F. Van Duyn, B. C. R. Lennep — Rc. **39**, 145, (1920); Sprengstoff AG Carbonit. Pat. niem. 269826, 275037 (1912).
- [8] F. Kehrman, Havas — Ber. **46**, 347 (1913).