

W. Brydówna.

O bezpośrednim sprzęganiu rdzeni benzenowych zapomocą reakcji dwuazowej.

Sur la copulation directe des noyaux benzenique par la réaction
diazolique.

Mimo licznych badań, przeprowadzonych nad reakcjami bezpośredniego sprzęgania pierścieni węglowodorów aromatycznych, zagadnienie to nie przestało być aktualne, głównie z tego powodu, że wszystkie znane dotychczas metody opierają się zazwyczaj tylko na pomyślnym wyniku, uzyskanym w kilku przypadkach, a zakres, w którym metody te dadzą się z powodzeniem zastosować, nie jest ustalony. To też w pracy niniejszej poddano badaniu kilka odnośnych reakcyj na szeregu pochodnych aniliny, zawierających różne podstawniki i w różnych pozycjach, w celu przekonania się, czy reakcjom tym można przypisywać ogólniejsze znaczenie.

Literatura tego przedmiotu jest bardzo obfita. Już Fittig¹⁾ w r. 1862 otrzymał dwufenil, działając sodem na bromobenzen, Ullman²⁾ jednak wykazał, że przy użyciu sodu uzyskuje się zaledwie kilkuprocentową wydajność, zastąpienie zaś sodu miedzią podwyższa wydajność reakcji do 70—80%. I ta reakcja zawodzi jednak w niektórych wypadkach, jak na przykład u pochodnych fluorenu³⁾. Szerokie zastosowanie ma reakcja pirogeniczna⁴⁾, a użycie katalizatorów⁵⁾ daje niekiedy możliwość przeprowadzenia jej w niższej temperaturze; w przypadku użycia chlorku glinowego⁶⁾ jako katalizatora, reakcja ta daje najlepsze wyniki w szeregu

¹⁾ Ann. 121, 363 (1862).

²⁾ Ann. 332, 58 (1904); Ber. 34, 2174 (1901).

³⁾ A. Korczyński, G. Karłowska i L. Kierzeńk, Roczn. Chem. VII, 124 (1927).

⁴⁾ Berthelot, Ztschr. Chem. 1866, 707; G.^o Schultz, Ber. 9, 547 (1876). H. Lüddens, Ber. 8, 870 (1875); Mannich, Ber. 40, 163 (1907); H. Meyer; i A. Hofmann. Monatsh. 37, 681 (1916), Monatsh. 38, 141 — 157; 343 — 58 (1917).

⁵⁾ B. Aronheim, Ber. 9, 1898 (1876); Ann. 194, 145 (1878); W. Smith, Ber. 12, 720 (1879); J. chem. Soc. 30, 30 (1876).

⁶⁾ R. Scholli J. Mansfeld, Ber. 43, 1738 (1910); R. Scholli i C. Seer Ber. 55, 109, 118, 324, 330, (1922).

związków ketonowych i przebiega w niektórych przypadkach już w temperaturze 100°.

Znacznie dogodniejsze jest sprzęganie rdzeni za pośrednictwem związków Grignarda; daje się ono wykonać przez działanie chlorków wielu metali na związki magnezoorganiczne, oraz rozkład otrzymanych w ten sposób związków metaloorganicznych zapomocą wody¹⁾. Reakcja powyższa ogranicza się jednak do ciał, dających łatwo związki Grignarda.

Na innej zupełnie drodze sprzęga pierścienie Karrasch²⁾, który stwierdził, że sole rtęciowe aromatycznych (i alifatycznych) kwasów karbonowych pod wpływem ogrzania powyżej punktu topnienia tracą CO₂ i wytwarzają odpowiednie związki rtęcioorganiczne. Te zaś ogrzane ponad punkt topnienia tracą rtęć, przy równoczesnem spierścienianiu obu kompleksów organicznych.

Zupełnie odrębny charakter mają prace Pummerera³⁾, który działa na benzen chlorowodorkiem azobenzenu w obecności chlorku glinowego, przyczem otrzymuje aminodwufenil. Reakcja ta przebiega analogicznie i w przypadku homologów benzenu i azobenzenu. Na tej drodze otrzymał ów autor *p*-amino-1,4-dwufenilobenzen.

Najbardziej obfitym jest ten rodzaj sprzęgania pierścieni, który opiera się na zastosowaniu związków dwuazowych. Spotyka się tu niejako dwa typy postępowania; pierwszy — to działanie węglowodorami aromatycznymi na związki dwuazowe. Mamy tu metodę Möhlaua i Bergera⁴⁾, polegającą na działaniu benzenu na roztwór chlorków dwuazoarylowych w obecności chlorku glinowego. Także sole alkaliczne związków izodwuazowych dają według Kühlinga⁵⁾ pochodne dwufenilu pod działaniem chlorków kwasowych i węglowodorów aromatycznych. E. Bamberger⁶⁾ wykazał, że sole izodwuazowe łączą się z węglowodorami aromatycznymi bez dodatku chlorków kwasowych na pochodne dwufenilu. Na tej zasadzie Gomberg i Bachmann⁷⁾ otrzymali szereg pochodnych dwuazowych.

Drugi typ sprzęgania rdzeni zapomocą związków dwuazowych — to

¹⁾ C. Courtot. Le magnésium en chimie organique. Nancy 1926, W. Schlenk, Organometallverbindungen. Houben—Weyl: Die Methoden d. org. Chem. T. IV. W. Brydówna, Bull. Soc. Chim. (IV). 39, 1771 (1926).

²⁾ M. Karrasch, J. Am. Chem. Soc. 43, 2238 — 43 (1921).

³⁾ R. Pummerer i J. Binafl, Ber. 54, 2768 (1921); R. Pummerer i K. Bittner, Ber. 57, 84 (1924).

⁴⁾ R. Möhlau i R. Berger, Ber. 26, 1994 (1893).

⁵⁾ O. Kühling, Ber. 28, K. 41 (1895).

⁶⁾ Ber. 28, 403 (1895); Ber. 29, 446 (1896).

⁷⁾ Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 46, 2239 (1924); Gomberg i W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 48, 1372 (1926).

rozkład tych związków środkami redukującymi. Niementowski¹⁾, Ullmann i Forgan²⁾ otrzymywali mianowicie pochodne dwufenilu przy działaniu na roztwory związków dwuazoniowych miedzią i kwasem solnym, względnie roztworem chlorku miedziawego w kwasie solnym. Vorländer i Meyer³⁾ wprowadzają do tej reakcji pewną modyfikację, a mianowicie rozkładają związki dwuazoniowe zapomocą roztworu tlenu miedziawego w amonjaku.

Gattermann⁴⁾ wytwarza dwufenil przez rozkład chlorku dwuazobenzenu w roztworze wodnym alkoholem w obecności miedzi, w wydajności 22%. Culman i Gąsiorowski⁵⁾ około r. 1890 redukowali chlorek dwuazobenzenu chlorkiem cynawym i otrzymywali dwufenil w 4% wydajności. Lepszą, bo 9% wydajność uzyskali, gdy chlorek cynawy działał na mrówczan dwuazobenzenu w obecności nadmiaru kwasu mrówkowego. Nawiązaniem niejako do powyższej jest praca Gerngrossa i Dunkla⁶⁾ z r. 1924. Autorzy ci otrzymali dwufenil, trójfenil, czterofenil i pięciofenil redukując stały związek dwuazoniowy miedzią w środowisku bezwodnych kwasów mrówkowego i octowego.

Z wymienionych metod bezpośredniego sprzęgania pierścieni przy użyciu związków dwuazowych, jedynie redukovanie chlorkiem miedziawym tych związków oraz reakcja Bambergera i Gomberga mają ogólniejsze znaczenie, gdyż posłużyły do syntezy wielu pochodnych dwufenilu. Ullmann i Niementowski⁷⁾ otrzymywali nawet bardzo dobrą wydajność; jedna tylko wzmianka w pracy Ullmanna stwierdza, że w przypadku działania chlorku miedziawego na związki dwuazoniowe, otrzymane z aniliny i toluidyny, nie osiągnięto sprzężenia pierścieni. Vorländer i Meyer⁸⁾ działając amonjakalnym roztworem tlenu miedziawego na roztwór nitrowanych i karboksylowanych związków dwuazoniowych otrzymali pochodne dwufenilu; z pochodnych, nie zawierających wspomnianych podstawników, zdołali tylko wytworzyć związki azowe. Skłoniło ich to do przypuszczenia, że obecność grup nienasyconych w rdzeniu sprzyja sprzęganiu się węglowodorów.

W celu stwierdzenia, czy reakcja Ullmanna może mieć szersze zastosowanie, badano ją u związków dwuazoniowych, odmiennych od tych, którymi posługiwali się Ullmann i Niementowski; różnica polegała

1) Ber. 34, 3528 (1901); Rozpr. Akad. Um. A. (III) 1, 425 — 446 (1901).

2) Ber. 34, 3802 (901); Ullman i Frentzel, Ber. 38, 726 (1905).

3) Ann. 320, 122 (1902).

4) Ber. 23, 1226 (1890).

5) J. prakt. Chem. 40, 97.

6) Ber. 57, 739 (1924).

7) l. c.

8) l. c.

na tem, że wspomniani autorzy używali tylko nitrowych pochodnych aniliny, podczas gdy w niniejszej pracy użyto do tego celu pochodnych aniliny, zawierających różne podstawniki.

Dalsze spostrzeżenia dotyczą działania bezwodnego kwasu mrówkowego na stałe związki dwuazoniowe, zarówno bez użycia katalizatora, jak też w obecności miedzi podług Gerngrossa¹⁾.

Pozatem zajęto się próbą redukcji soli izodwuzonowych alkoholem, bez dodatku jakiegokolwiek katalizatora. Stwierdzono, że redukcja ta przebiega podług równania $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{ArH} + \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaOH}$, obok dwóch reakcyj pobocznych:

- I. $2 \text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{Ar} + 2 \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaOH}$,
 II. $2 \text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ar} + \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaOH}$,
 przyczem budowa użytego ciała wpływa na to, która z reakcyj wysuwa się na pierwszy plan.

Część doświadczalna.

Działanie chlorku miedziawego na sole dwuazoniowe.

Chlorek *m*-dwaazochlorobenzenu.

Do oziębionego poniżej 0° roztworu związku dwuazoniowego, sporządzonego z 10 g *m*-chloroaniliny, 24 g kwasu solnego (35%), 40 g wody i 5,4 g azotynu sodowego, dodawano częściami roztwór 15 g chlorku miedziawego w 80 cm³ stężonego kwasu solnego, wśród energicznego mieszania. Azot wydzieliał się dość gwałtownie i po 10 minutach cały związek dwuazoniowy był już rozłożony. Płyn po reakcji przybrał barwę zieloną, a na dnie naczynia wydzielila się ciemno zabarwiona, oleista warstwa. Przetwór reakcji wyczerpano eterem i pozostałość po odpędzeniu eteru poddano destylacji w strumieniu pary wodnej. Destylat, zawierający *m*-dwuchlorobenzen wyczerpano eterem. Po osuszeniu roztworu i oddestylowaniu eteru oczyszczono ciało przez destylację. Otrzymano 5 g *m*-dwuchlorobenzenu, t. j. 45% wyd. teor.

Pozostałość nielotną z parą wodną oczyszczono przez kilkakrotną krystalizację z alkoholu, z zastosowaniem węgla kostnego. Otrzymano ciało barwy pomarańczowej o p. t. 99°, które zidentyfikowano z 3,3'-azochlorobenzenem. Wydajność tego związku wynosiła 3 g, t. j. 33% teor.

Chlorek *p*-dwaazobromobenzenu.

Związek dwuazoniowy sporządzono z 15 g *p*-bromoaniliny, 27 g kwasu solnego (35%), 50 g wody i 6 g azotynu sodowego. Do tego roztworu dodano 9 g chlorku miedziawego w 40 cm³ stężonego kwasu solnego.

¹⁾ I. c.

Przetwórniki reakcji przerobiono w sposób wyżej podany. *p*-Chlorobromobenzenu, wyodrębnionego przez destylację z parą wodną i oczyszczonego przez krystalizację z alkoholu, otrzymano 10 g, t. j. 62% wyd. teor.; 4,4'-azobromobenzenu, oczyszczonego przez krystalizację z alkoholu i benzenu, otrzymano 3 g, t. j. 20% teor. wyd.

Chlorek *o*-dwaazobromobenzenu.

Postępując w analogiczny sposób otrzymano z 15 g *o*-bromoaniliny: 9 g *o*-chlorobromobenzenu (56% wyd. teor.) i 4,2 g 2,2'-azobromobenzenu (28% wyd. teor.), oczyszczonego przez krystalizację z alkoholu.

Chlorek *o*-dwaazotoluenu.

Związek dwuazoniowy, sporządzony z 10 g *o*-toluidyny, 10 g kwasu solnego (35%), 50 g wody i 6,6 g azotynu sodowego, rozłożono za pomocą roztworu 20 g chlorku miedziawego w 80 cm³ stężonego kwasu solnego. Przetwórniki reakcji poddano destylacji w strumieniu pary wodnej; najpierw przeszedł oleisty *o*-chlorotoluen, potem zaś zestalające się w odbieralniku kryształły 2,2'-azotoluenu. *o*-Chlorotoluenu, oczyszczonego przez destylację, otrzymano 5 g, czyli 45% wyd. teor.; 2,2'-azotoluenu, oczyszczonego przez krystalizację z eteru, otrzymano 3 g, czyli 33% teor. wyd.

Siarczan *p*-dwaazoanizolu.

Związek dwuazoniowy, sporządzony z 10 g *p*-anizydyny, 35 g kwasu siarkowego (98%), 40 g wody i 6 g azotynu sodowego, rozłożono za pomocą roztworu 16 g chlorku miedziawego w 80 cm³ stężonego kwasu solnego. Przerabiając przetwórniki reakcji, jak zwykle, wyodrębniono 9 g *p*-chloroanizolu, t. j. 82% wyd. teor.

Chlorek dwuazobenzeno-*p*-karbonowy.

Związek dwuazoniowy, sporządzony z 14 g kwasu *p*-aminobenzoesowego, 25 g kwasu solnego stężonego, 40 g wody i 8 g azotynu sodowego, rozłożono za pomocą roztworu 10 g chlorku miedziawego w 50 cm³ stężonego kwasu solnego. Wydzielił się natychmiast obfity, biały, kłaczkowaty osad, który po oczyszczeniu przez krystalizację z alkoholu, zidentyfikowano z kwasem *p*-chlorobenzoesowym. Wydajność tego związku wynosiła 13 g, t. j. 82% teor.

Chlorek dwuazobenzeno-*m*-karbonowy.

Postępując w analogiczny sposób wyodrębniono z 15 g kwasu *m*-aminobenzoesowego 12,8 g kwasu *m*-chlorobenzoesowego (74% wyd. teor.), oczyszczonego przez sublimację.

Chlorek dwuazobenzeno-*o*-karbonowy.

Postępując w analogiczny sposób otrzymano z 10 g kwasu *o*-aminobenzoesowego 10 g kwasu *o*-chlorobenzoesowego (87% teor. wyd.), oczyszczonego przez krystalizację z alkoholu.

Działanie bezwodnego kwasu mrówkowego na stałe sole dwuazoniowe.**Azotan *p*-dwaazonitrobenzenu.**

Z 12 g *p*-nitroaniliny sporządzono stały azotan *p*-dwaazonitrobenzenu¹⁾. Ten rozpuszczono w 15 g lodowatego kwasu octowego, dodawszy 30 g bezwodnego kwasu mrówkowego. Gdy ustało wywiązywanie się azotu na zimno, ogrzano roztwór naprzód na łaźni wodnej, potem wprost na siatce przez pół godziny. Po ostygnięciu wytrącono wodą kłaczkowatą, brunatny osad, przesącz zaś poddano destylacji z parą wodną, przyczem przeszło nieco nitrobenzenu. Część wytrąconego wodą osadu, rozpuszczającą się w wodzie i krystalizującą z niej, zidentyfikowano z *p*-nitrofenolem. Reszta osadu rozpuszczała się w bardziej używanych rozczynnikach organicznych, oraz w alkaliach barwą czerwoną, znikającą po zakwaszeniu roztworu. Ciało to, nie dające wyraźnych kryształów, mimo kilkakrotnego krystalizowania go z kwasu octowego, okazywało p. t. 175° i było niezupełnie czyste. Wszelkie własności tego związku wskazywały jednak na pochodną oksyazową. To samo ciało otrzymano również działając na azotan *p*-dwaazonitrobenzenu miedzią w środowisku kwasów mrówkowego i octowego. Reakcja powyższa dostarczyła: 2 g nitrobenzenu (20% teor. wyd.), 2,4 g *p*-nitrofenolu (20% teor. wyd.) i 3,5 g związku, będącego prawdopodobnie oksyazowym (29% wyd. teor.).

Siarczan *m*-dwaazonitrobenzenu.

Przy rozkładzie siarczanu *m*-dwaazonitrobenzenu miedzią w obecności kwasów octowego i mrówkowego otrzymano również brunatno zabarwione ciało, nie krystalizujące wyraźnie z żadnego rozczynnika i rozpuszczalne w alkaliach. Ciała tego nie zdołano jednak ani dostatecznie oczyścić ani zidentyfikować z określonym, znanym związkiem.

Siarczan *p*-dwaazotoluenu.

Siarczan *p*-dwaazotoluenu, rozkładany, jak wyżej, bezwodnym kwasem mrówkowym, jakoteż miedzią w roztworze kwasu mrówkowego i octowego, dał w obydwu wypadkach około 30% *p*-krezolu, zidentyfikowanego w postaci dwubromowej pochodnej, pozatem dużo żywic.

Chlorek 2-dwaazofluorenu.

5 g chlorku 2-dwaazofluorenu rozłożono bezwodnym kwasem mrówkowym. Z przetworu reakcji wyodrębniono 2-oksyfluoren w ilości 2 g, t. j. 50% teor. Podobny wynik dała próba, wykonana w tutejszej pracowni z 2-dwaazofluorenonem.

¹⁾ Griess, Ann. 106, 123 (1858).

Redukcja soli izodwuzowych alkoholem.

Sól izodwuzo-*p*-nitrobenzenu.

Do stężonego roztworu związku dwuazoniowego, sporządzonego z 10 g *p*-nitroaniliny, 15 g stężonego kwasu siarkowego, 30 cm³ wody i 5,1 g azotynu sodowego, wkraplano w temperaturze 5°, wśród energicznego mieszania, 30% roztwór ługu sodowego, aż do reakcji alkalicznej. Następnie dodano w tej samej temperaturze, częściami, mieszając, 120 cm³ alkoholu etylowego, przyczem dość silnie wywiązywał się azot, a ciecz przybrała barwę czerwono-brunatną. Po dodaniu alkoholu pozostawiono przetwórkę reakcji w temperaturze pokojowej tak długo, aż próba z solą kwasu R, nie wykazała obecności związku dwuazowego, co trwało kilkanaście godzin. Następnie, po oddestylowaniu alkoholu i wytworzonego w reakcji aldehydu, poddano cały płyn destylacji w strumieniu pary wodnej. Do odbieralnika przeszło nieco nitrobenzenu, który zebrano w eterze i oczyszczono przez destylację. Pozostałość nielotną z parą wodną, przedstawiającą ciemną, żywiczną masę, oczyszczono przez kilkakrotne wytrącanie wodą z kwasu octowego, wreszcie przez trzykrotną krystalizację z toluenu, przyczem otrzymano brunatne kryształki, o p. t. 230°, identyczne z 4,4'-dwunitrodwufenilem. Nitrobenzen otrzymano w ilości 2,5 g (28% wyd. teor.), 4,4'-dwunitrodwufenil zaś w ilości 4 g (44% wyd. teor.).

Sól izodwuzo-*o*-nitrobenzenu.

W analogiczny sposób z 10 g *o*-nitroaniliny otrzymano: 3 g nitrobenzenu, t. j. 33% teor. wyd. i 3,8 g 2,2'-dwunitrodwufenilu (42% teor. wyd.), oczyszczonego przez kilkakrotną krystalizację z kwasu octowego i z alkoholu.

Sól izodwuzo-*m*-nitrobenzenu.

W analogiczny sposób z 10 g *m*-nitroaniliny otrzymano 3 g nitrobenzenu, t. j. 33% wyd. teor. i 3,5 g, czyli 39% wyd. teor. 3,3'-dwunitrodwufenilu, oczyszczonego przez krystalizację z kwasu octowego i z alkoholu.

Sól izodwuzo-*p*-anizolu.

Roztwór związku dwuazoniowego, sporządzonego z 15 g *p*-anizydyny, 15 g stężonego kwasu siarkowego, 40 g wody i 8 g azotynu sodowego zalkalizowano zapomocą 30% roztworu ługu sodowego, poczem dodano 200 cm³ alkoholu. Przerabiając przetwórkę reakcji, jak wyżej, otrzymano 6,7 g anizolu (51% wyd. teor.), wyodrębnionego przez destylację z parą wodną i oczyszczonego przez destylację. *p*-Azoanizolu, stanowiącego nielotną pozostałość i oczyszczonego przez krystalizację z alkoholu metylowego, otrzymano 5,2 g t. j. 20% wyd. teor.

Sól izodwuzo- α -naftalenu.

Roztwór związku dwuazoniowego, sporządzony z 10 g α -naftylaminy, 25 g kwasu solnego (35%), 50 g wody i 4,8 g azotynu sodowego zalkalizowano zapomocą 30% roztworu ługu sodowego, poczem do przetworu dodano częściami 200 cm³ alkoholu. Silnie wiśniowo zabarwiony roztwór poddano destylacji z parą wodną. Z destylatu wyodrębniono 2 g naftalenu (22% wyd. teor.), z pozostałości zaś 4 g α , α' -azonaftalenu (50% wyd. teor.), oczyszczonego przez krystalizację z kwasu octowego i przez sublimację.

W ten sam sposób z 10 g β -naftylaminy otrzymano 2 g naftalenu (22% wyd. teor.) i 4,5 g β , β' -azonaftalenu (45% teor. wyd.).

Sól izodwuzobenzenu.

Roztwór związku dwuazoniowego, sporządzonego z 10 g aniliny, 35 g kwasu solnego (35%), 30 g wody i 7,4 g azotynu sodowego zalkalizowano zapomocą 30% roztworu ługu sodowego i dodano 150 cm³ alkoholu. Z przetworu reakcji wyodrębniono przez destylację z parą wodną 4 g benzenu (50% teor.), obok 2 g dwufenilu (25% wyd. teor.).

Sól izodwuzowa, otrzymana z kwasu
m-aminocynamonowego.

Roztwór związku dwuazoniowego, sporządzony z 9 g kwasu *m*-aminocynamonowego, 18 g kwasu solnego (35%), 50 g wody i 4,5 g azotynu sodowego zalkalizowano zapomocą 30% roztworu ługu sodowego, poczem dodano 150 cm³ alkoholu. Z przetworu reakcji wyodrębniono 2 g kwasu cynamonowego, (25% wyd. teor.), obok 5 g kwasu 3,3'-azocynamonowego (50% wyd. teor.), oczyszczonego przez krystalizację z kwasu octowego i z alkoholu.

Sól izodwuzo-*p*-acetofenonu.

Roztwór związku dwuazoniowego, sporządzony z 10 g *p*-aminoacetofenonu, 20 g kwasu solnego (35%), 30 g wody i 6 g azotynu sodowego, zalkalizowano zapomocą 30% roztworu ługu sodowego, poczem dodano 150 cm³ alkoholu. Przerabiając przetwór reakcji jak zwykle, wyodrębniono przez destylację z parą wodną 2,5 g acetofenonu (28% teor. wyd.). Pozostałość, nielotną z parą wodną stanowił związek azowy w ilości 4 g (44% teor. wyd.), który jako nieopisany dotąd w literaturze, przeprowadzono w *p*-nitroacetofenon (o p. t. 80°) metodą Schmidta¹⁾ zapomocą działania dymiącym kwasem azotowym.

¹⁾ Ber. 38, 3201 (1905).

Sól izodwuazowa otrzymana z kwasu
o-aminobenzoowego.

Roztwór związku dwuazoniowego, sporządzony z 10 g kwasu *o*-aminobenzoowego zalkalizowano zapomocą 30% roztworu ługu sodowego, poczem dodano 150 cm³ alkoholu. Z przetworu reakcji wyodrębniono 7,5 g kwasu *o*-oksybenzoowego (77% teor.), oczyszczonego przez krystalizację z wody.

Sól izodwuazowa, otrzymana z kwasu
p-aminobenzoowego.

W analogiczny sposób z 10 g kwasu *p*-aminobenzoowego wyodrębniono 8 g kwasu *p*-oksybenzoowego (80% wyd. teor.), oczyszczonego przez krystalizację z wody.

Sól izodwuazowa, otrzymana z kwasu
m-aminobenzoowego.

W analogiczny sposób z 10 g kwasu *m*-aminobenzoowego wyodrębniono 8 g kwasu *m*-oksybenzoowego (80% wyd. teor.), oczyszczonego przez krystalizację z wody.

Streszczenie wyników.

Reakcję Ullmanna przeprowadzono z pochodnymi aniliny, zawierającymi podstawniki: Br, Cl, CH₃, OCH₃, COOH. Pochodnych dwufenilu nie otrzymano wcale, tylko związki azowe, obok odpowiednich pochodnych chlorowych. Reakcja ta nadaje się zatem tylko do sprzęgania pierścieni u nitrowych pochodnych aniliny.

Działanie bezwodnego kwasu mrówkowego, zarówno w obecności miedzi jak i bez niej, wypróbowano na pochodnych dwuazobenzenu, zawierającego podstawniki: NO₂, CH₃, OCH₃ i na dwuazofluorenie. Otrzymano odnośne związki fenolowe. Możliwe, że nieuniknione ślady wilgoci wpłynęły na taki przebieg reakcji.

Redukcję soli sodowych związków izodwuazowych z pomocą alkoholu przeprowadzono, wychodząc z dwuazowanej aniliny i jej pochodnych, zawierających podstawniki OCH₃, NO₂, Br, Cl, COOH, jak również z dwuazowanej α - i β -naftylaminy, dwuazowanego kwasu *m*-aminocyanonowego i *p*-aminoacetofenonu. We wszystkich powyższych wypadkach redukcja prowadzi do węglowodorów odpowiadających aminie, użytej do reakcji, w wydajności przeciętnie 20%. Wychodząc z dwuazowanej aniliny otrzymano poza tem dwufenil, z wszystkich trzech nitroanilin zaś odnośne pochodne nitrowane dwufenilu. Gdy podstawnikiem nie była grupa nitrowa nie otrzymano pochodnych dwufenilu, lecz odpowiednie związki azowe. Wyjątek stanowiły tu wszystkie trzy kwasy aminobenzoowe, które dały odnośne pochodne fenolowe. Stwierdzono zatem, że

skłonność do sprzęgania się reszt arylowych jest funkcją podstawników, zawartych w rdzeniu. Niepodstawiona anilina zachowuje się pod działaniem środków sprzęgających w sposób indywidualny, niekiedy sprzęga się łatwiej od swych pochodnych, niekiedy zaś trudniej. Obecność grup nitrowych w rdzeniu ułatwia sprzęganie się węglowodorów, obecność innych podstawników utrudnia je.

P. prof. A. Korczyńskiemu składam serdeczne podziękowanie za rady i wskazówki, udzielane mi w toku niniejszej pracy.

Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Poznańskiego.

Z s a m m e n f a s s u n g .

Ullmans Reaktion, die mit *o*-und *p*-Bromanilin, *m*-Chloranilin, *o*-Toluidin, *p*-Anisidin und mit den *o*, *m* und *p*-Aminobenzoësäuren durchgeführt worden ist, ergab nicht die erwartete Kuppelung der Arylreste, sondern führte zu Azoverbindungen, neben den entsprechenden Chlorderivaten.

Die festen Diazosalze, die aus *p*-und *m*-Nitranilin, *p*-Toluidin und 2-Aminofluoren hergestellt und darauf mittels wasserfreier Ameisensäure unter Anwendung von Kupfer zersetzt worden sind, gaben als Endprodukt die entsprechenden Phenolverbindungen.

Die Reduktion der Isodiazosalze mittels Alkohol ergab beim Anilin, wie beim *o*, *m* und *p*-Nitranilin Diphenyl, evtl. seine Derivate: R. R, neben den Kohlenwasserstoffen vom Typus RH. Dagegen beim α - und β -Naphtylamin, *p*-Anisidin, *p*-Aminoacetophenon und der *m*-Aminozimtsäure führte die Reduktion zu den entsprechenden Azoverbindungen, nebst den Kohlenwasserstoffen vom Typus RH. Gänzlich verschieden verhielten sich die *o*, *m* und *p*-Aminobenzoësäuren, die bei der genannten Reaktion die bezüglichen Phenolcarbonsäuren ergaben.

Institut für organische Chemie
der Universität Poznań.