

WANDA BRYDÓWNA.

O pochodnych 2,3'-dwupirydyłu.

Sur les dérivés du 2,3'-dipyridyle.

(Otrzymano 12.1.1934).

Wśród wielu znanych optycznie czynnych związków, nie zawierających węgli asymetrycznych poczesne miejsce zajmują pewne pochodne dwufenyłu, których stereochemja była przedmiotem wielu interesujących badań. Historia stereochemji dwufenyłu sięga r. 1907, w którym Kaufler¹⁾ w celu wyjaśnienia pewnych anormalnych, jak się wówczas wydawało reakcyj benzydyny, postawił hipotezę, że cząsteczka dwufenyłu przedstawia się przestrzennie jako dwa pierścienie benzenowe, nie leżące na jednej osi, tylko zgięte pod pewnym kątem. W myśl tej hipotezy pewne pochodne dwufenyłu musiałyby wykazać izomerję optyczną, co istotnie znalazło potwierdzenie doświadczalne²⁾.

Jakkolwiek w jakiś czas potem hipoteza Kauflera okazała się błędna, to jednak raz rozpoczęte badania nad izomerją optyczną pochodnych dwufenyłu kontynuowano w wielu kierunkach i nagromadzono sporo materiału doświadczalnego, dowodzącego jej istnienia. Wysunięto równocześnie kilka hipotez, tłumaczących powstawanie tej izomerji. Ogólnie przyjęta została hipoteza Christie'go i Kennera,³⁾ według której cząsteczka dwufenyłu zbudowana jest z dwóch pierścieni benzenowych, leżących na jednej osi, ale nie w jednej płaszczyźnie, przyczem obrót pierścieni dokoła wspólnej osi jest ograniczony. To ograniczenie obrotu pierścieni benzenowych w cząsteczce dwufenyłu uwarunkowane jest obecnością grup podstawionych w pozycjach: 2,2',6,6'. W razie nieobecności podstawników w pozycjach orto, wolny obrót pierścieni benzenowych dokoła wspólnej osi pozwala na położenie obydwu pierścieni w jednej płaszczyźnie, przez co cząsteczka może przybrać budowę symetryczną. Dwa orto podstawniki w jednym pierścieniu stanowią przeszkodę przy obrocie dla grup podstawionych w pozycjach orto drugiego pierścienia, wskutek czego obydwie nie mogą znaleźć się w jednej płaszczyźnie i cząsteczka staje się niesymetryczna. Niepłaszczyźniany wzór dwufenyłu poprzedzają pewne pomiary fizyczne. Z badań zapomocą promieni X Clark

¹⁾ F. Kaufler, *Ann.* **351**, 151 (1907).

²⁾ G. H. Christie i J. Kenner, *J. Chem. Soc.* **121**, 614 (1922).

³⁾ E. E. Turner i R. J. W. Le Fèvre, *Chemistry and Industry* **45**, 831 (1926). F. Bell i I. Kenyon, *Chemistry and Industry* **45**, 864 (1926). A. K. Mills, *Chemistry and Industry* **45**, 884 (1926).

i Pickett¹⁾ wysnuli wniosek, że w pewnych pochodnych dwufenylu obydwa pierścienie leżą w płaszczyznach, odchylonych od siebie o kąt, nie większy niż 45°, a że w samym dwufenylu leżą one w jednej płaszczyźnie. Bergmann i Engel²⁾ na podstawie pomiarów momentu dipolowego obliczają kąt dwu płaszczyzn dla 2,2'-dwuamino-6,6'-dwumetylo-dwufenylu na 67°.

Co do natury wpływu podstawników orto poglądy są różne. Turner i Le Fèvre³⁾ wyrazili przypuszczenie, że wchodzi tu w grę charakter elektryczny substytutów, oraz wartościowości cząstkowe każdego z pierścieni. Bell i Kenyon³⁾ wyrazili pogląd, że przeszkoda, jaką stanowią podstawniki w pozycjach *orto* w obrocie pierścieni dwufenylu, związana jest z ich charakterem elektrycznym, lub z ich wielkością, pod którą rozumieją autorzy pole sił elektrycznych, działających dokoła atomu.

Mills³⁾ proponuje koncepcję czysto mechanicznej przeszkody przestrzennej i bierze pod uwagę tylko wielkość substytutów. Model zbudowany z czworościanów wskazuje, że dwa orto substytuty o dużej objętości w jednym pierścieniu przeszkadzają wolnemu obrotowi drugiego pierścienia, wskutek zderzania się podstawników. Jeżeli wielkość grup podstawionych jest mała, wtedy wolny obrót jest możliwy. Powyższa hipoteza czysto mechaniczna znalazła zwolenników w osobach Meisenheimera, Kühna, Mascarelli'ego, Adamsa i innych i jest obecnie najbardziej przyjętym poglądem na wyjaśnienie zjawiska izomerji optycznej pochodnych dwufenylu. Dla udowodnienia jego słuszności podjęto wiele prac doświadczalnych.

Naturalnym rozwojem problemu stereochemji dwufenylu było zastosowanie pomiarów fizycznych, pozwalających na obliczenie wielkości atomu. Meisenheimer⁴⁾ pierwszy używa liczb, dotyczących wymiarów atomu, uzyskanych zapomocą promieni X dla obliczeń prawdopodobieństwa zderzeń różnych grup.

Adams i Stanley⁵⁾ opierając się na teorii przeszkody mechanicznej, obliczają wielkość atomu lub grupy, jaka jest potrzebna, aby zderzenie nastąpiło. Zużytkowują tu dane liczbowe, dotyczące odległości atomowych, uzyskanych zapomocą promieni X. Z liczb otrzymanych autorzy mogą przewidzieć, czy zderzenie nastąpi, czy nie, a co zatem idzie, czy będzie można dany związek rozszcześcić na antypody optyczne. Od tego czasu, to jest od r. 1930, podejmuje Adams wraz ze swymi współpracownikami systematyczne badania nad praktyczną możliwością rozszczeżenia orto podstawionych pochodnych dwufenylu. Równocześnie ba-

1) G. L. Clark i L. W. Pickett, J. Am. Chem. Soc, 53, 167 (1931).

2) E. Bergmann i L. Engel, Z. Physik. Chem. B. 15, 85 (1931).

3) l. c.

4) J. Meisenheimer i M. Höring, Ber. 60, 1425 (1927).

5) R. Adams i W. M. Stanley, J. Am. Chem. Soc. 52, 1200 (1930).

dano szybkość racemizacji izomerów optycznych przez oznaczanie ich okresu półtrwania. Z doświadczeń *Adamsa*, oraz innych autorów, pokazało się, że najłatwiej ulegają rozszczepieniu pochodne dwufenyłu, posiadające wszystkie cztery pozycje orto, zajęte podstawnikami i że te najtrudniej się racemizują. Można jednak otrzymać takie czteropodstawione w pozycjach orto pochodne, których nie można rozszczepić, lub które racemizują się bardzo łatwo. Z drugiej strony istnieją pochodne dwufenyłu, posiadające trzy orto podstawniki i nie ulegające racemizacji. Zależy to od charakteru podstawionych grup. Poddano systematycznym badaniom 7 grup charakterystycznych ze względu na wpływ, wywierany przez nie na trwałość izomerów optycznych. Grupy te można ustawić w szereg: $\text{Br} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{OCH}_3 > \text{F}$. Z badań powyższych okazało się również, że substytuenty, stojące w innych pozycjach, niż orto, wywierają także pewien wpływ na szybkość racemizacji antypodów, o ile położenie ich jest niesymetryczne¹⁾. Doświadczenia te *Kuhn* i inni rozszerzają na pochodne dwunaftyłu²⁾ i polifenylu (*Adams*).

W ostatnich dwóch latach ogólne zainteresowanie zwraca się w kierunku izomerji optycznej pochodnych dwufenyłu, posiadających tylko dwa orto podstawniki. Z teoretycznego punktu widzenia taka izomerja jest możliwa³⁾, jeżeli obecne dwa podstawniki są dostatecznie duże. Dodatkowo wyniki w tej dziedzinie ogłaszają *Stanley*⁴⁾, *Corbellini*⁵⁾, *Meisenheimer*⁶⁾, *Turner* i *Leslie*⁷⁾.

Ostatnio *Shaw* i *Turner*⁸⁾ donoszą o rozszczepieniu na izomery optyczne jodku 3'-bromodwufenylylo-2-trójmetyloarsonowego. Ten przykład dowodzi, że obecność jednego nawet podstawnika w pozycji orto, byle dostatecznie dużego, może spowodować izomerję optyczną pochodnych dwufenyłu. Dalszym etapem rozwojowym rozpatrywanego problemu było włączenie w zakres badań cząsteczek, zawierających pierścienie aromatyczne, ale nie benzenowe. Dodatkowo wyniki rozszczepienia na izomery optyczne pochodnych fenylochinonu, fenylopirolu i dwupiryłu otrzymał *Adams*⁹⁾.

¹⁾ Prace *R. Adamsa* i współpracowników, ogłaszane w *J. Am. Chem. Soc.* w czasie 1929—1933 r.

²⁾ *R. Kuhn* i *O. Albrecht*, *Ann.* **464**, 91, (1928); **465**, 282 (1928), *R. Kuhn* i *P. Goldfinger*, *Ann.* **470**, 183 (1929).

³⁾ *F. Bell* i *P. H. Robinson*, *J. Chem. Soc.* 1927, 1695.

⁴⁾ *W. M. Stanley*, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3104 (1931).

⁵⁾ *A. Corbellini*, *Atti Acad. Lincei*, **13**, 702 (1931).

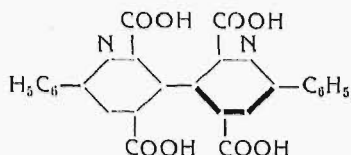
⁶⁾ *J. Meisenheimer* i *O. Beisswenger*, *Ber.* **65**, 32 (1932).

⁷⁾ *M. S. Leslie* i *E. E. Turner*, *J. Chem. Soc.* 1932, 2394.

⁸⁾ *F. R. Shaw* i *E. E. Turner*, *J. Chem. Soc.* 1932, 2394.

⁹⁾ *R. Adams* i współ., *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3453, 374, 2353 (1931).

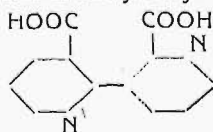
Jeśli chodzi o pochodne dwupirydyli, to temat ten po raz pierwszy został poruszony z punktu widzenia stereoizomerji przez Adamsa w roku 1932¹⁾. Autorowi powiodło się zsyntetyzować i rozszczepić na izomery optyczne kwas 2,4,2',4',-czterokarboksylo-6,6'-dwufenylo-3,3'-dwupirydyli:



jednak szybkość racemizacji jego izomerów była bardzo duża, co pozostaje w sprzeczności ze znanymi faktami o małej szybkości racemizacji cztero-orto-karboksylo-6,6'-dwufenylo-3,3'-dwupirydyli. Adams przypuszcza, że zjawisko to można przypisać obecności w cząsteczce zasadowych atomów azotu, obok grup karboksylo-6,6'-dwufenylo-3,3'-dwupirydyli. Z drugiej strony powołuje się autor na fakt, że nigdzie nie zostało udowodnione, czy pięć atomów węgla i jeden atom azotu leżą w pierścieniu pirydynowym w jednej płaszczyźnie. Jeśli atom azotu jest odchyłony od płaszczyzny pięciu węgli, lub jeśli cały pierścień jest skręcony, wtedy dla cząsteczki dwupirydyli odległości między pozycjami orto w obydwóch pierścieniach byłyby zupełnie różne od odległości takich samych grup w cząsteczce dwufenylo-3,3'-dwupirydyli. Za taką hipotezą przemawiałby fakt niemożności rozłożenia na izomery optyczne kwasów orto trój-karboksylo-6,6'-dwufenylo-3,3'-dwupirydyli²⁾.

Przedwcześnie jest jednak sądzić o tem, ponieważ oprócz cytowanego przypadku niema żadnych w tej dziedzinie faktów doświadczalnych. Okoliczność ta skłoniła mnie do pracy nad tym przedmiotem.

Poddałam zatem próbom rozszczepienia na antypody optyczne kwas 2,3'-dwupirydylo-2',3'-dwukarboksylo-6,6'-dwufenylo-3,3'-dwupirydyli:



Sporządziłam jego sole ze strychniną i chininą. Rozdzieliłam je na frakcje różniące się rozpuszczalnością. Z soli kwasu dwupirydylo-2',3'-dwukarboksylo-6,6'-dwufenylo-3,3'-dwupirydyli z dwiema cząsteczkami strychniny zostały otrzymane frakcje, różniące się tylko stopniem skręcalności ujemnej:

$$[\alpha]_D = -24^{\circ} \quad [\alpha]_D = -101^{\circ}$$

Sól kwasu dwupirydylo-2',3'-dwukarboksylo-6,6'-dwufenylo-3,3'-dwupirydyli z dwiema cząsteczkami chininy dała frakcje, różniące się znakiem skręcalności:

$$[\alpha]_D = -63,96^{\circ} \quad [\alpha]_D = +63^{\circ}$$

¹⁾ R. Adams i E. H. Woodruff, J. Am. Chem. Soc. 54, 1977 (1932).

²⁾ W. O. Kermack i R. H. Slater, J. Chem. Soc. 1928, 36; R. Adams i C. C. Steele, J. Am. Chem. Soc. 52, 4528 (1930).

Skręcalność właściwa soli z chininą dowodziłaby zatem optycznej izomerji kwasu 2,3'-dwupirydylo-2,3'-dwukarboksyłowego, ale wolny kwas wydzielony z powyższych soli okazał się zupełnie optycznie nieczynny. Widocznie izomery optyczne tego kwasu racemizują się odrazu w chwili jego wyodrębnienia. Owa szybkość racemizacji związana jest niewątpliwie z tą okolicznością, że tylko dwie pozycje orto są w rozpatrywanym związku zajęte przez podstawniki.

Zjawisko aktywności soli z alkaloidami i nieaktywności wolnego kwasu zostało już kilkakrotnie zaobserwowane. Bell i Robinson¹⁾, a także Kuhn i Albrecht²⁾ rozszczepiając kwas 4,4'-dwunitrodwufenowy zauważyli nienormalną skręcalność dodatnią jego soli z chininą. Także Pfeiffer i Quehl³⁾ zaobserwowali podobny fakt w przypadku kompleksowych soli cynkowych z zasadami organicznymi. Kuhn⁴⁾ w r. 1932 określa powyższe zjawisko jako „przekształcenie asymetryczne pierwszego rodzaju“, to jest takie, które można stwierdzić tylko w obecności optycznie czynnej substancji pomocniczej. W przeciwieństwie do tego, „przekształcenie asymetryczne drugiego rodzaju“ można stwierdzić także po usunięciu optycznie czynnego środka pomocniczego. Przegrupowanie asymetryczne drugiego rodzaju może przejść w przegrupowanie pierwszego rodzaju, gdy związek rozszczepiany ma tak wielką szybkość racemizacji, że nie można preparatywnie uchwycić jego izomerów optycznych.

Badanie izomerji optycznej pochodnych dwupirydylu, przeprowadzone z dużą ilością związków, rzuciłoby niewątpliwie pewne światło na ich budowę przestrzenną, jak się to stało w przypadku pochodnych dwufenylu. Stoi tu jednak na przeszkodzie zupełny brak znajomości pochodnych dwupirydylu. Pracę nad tym zagadnieniem trzeba zatem zacząć od syntetyzowania takich pochodnych.

W literaturze chemicznej napotykamy tylko wzmianki, dotyczące otrzymywania kilku izomerów dwupirydylu przez pyrokondensację pirydyny w obecności sodu⁵⁾, litu⁶⁾, cynku⁷⁾, amonjaku⁸⁾, a także soli pew-

¹⁾ F. Bell i P. H. Robinson, J. Chem. Soc. 1927, 2234.

²⁾ R. Kuhn i O. Albrecht, Ann. 455, 272 (1927).

³⁾ P. Pfeiffer i K. Quehl, Ber. 64, 2667 (1931).

⁴⁾ R. Kuhn, Ber. 65, 49 (1932).

⁵⁾ H. Meyer i A. Hoffmann-Meyer, J. prakt. Chem. [2] 102, 290 (1931) C. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 46, 414 (1924); 53, 177 (1931) B. Emmert, Ber. 47, 2598 (1914); 50, 31 (1917); T. Anderson, Ann. 154, 270, (1890); H. Weidel i M. Russo, Monatsh, 3, 850 (1881).

⁶⁾ B. Emmert, Ber. 49, 1660 (1916).

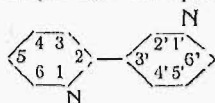
⁷⁾ O. Dimroth i R. Heene, Ber. 54, 2934 (1921); O. Dimroth i Friester Ber. 55, 1223 (1922).

⁸⁾ J. P. Wibaut i v. d. Lande, Rec. Trav. chim. 48, 1005 (1929).

nych metali ¹⁾. Analogiczna pyrokondensacja α -metylopirydyny prowadzi do dwumetylodwupirydyłu, który utleniany dał kwas 3,3'-dwupirydylo-dwukarboksylowy ²⁾. Podobnie α,α -dwumetylopirydyna, ogrzewana z sodem dała czterometylo-dwupirydył, z którego przez utlenienie otrzymano kwas 3,5,3',5',-czterokarboksylowy- γ - γ -dwupirydyłu ³⁾. Z innych pochodnych znane są tylko dwa kwasy o,o' -dwukarboksylowe α - β -dwupirydyłu i β,β -dwupirydyłu, otrzymane na drodze utleniania odpowiednich fenantrolin ⁴⁾.

W pracy niniejszej sporządzono kilka pochodnych kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3'-dwukarboksylowego takich jak: ester metylowy obojętny, ester etylowy kwaśny, ester etylowy obojętny, dwuaminę kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3'-dwukarboksylowego, oraz 2',3'-dwuamino-2,3'-dwupirydył.

Ogólnie przyjęta numeracja 2,3'-dwupirydyłu jest następująca:



W toku pracy wyłoniły się pewne komplikacje. W trakcie przejścia od aminy kwasowej do aminy normalną drogą działaniem bromu i ługu potasowego, oprócz dwuamino-dwupirydyłu powstał produkt o temp. topn. ok. 260°, trudno rozpuszczalny w wodzie i roztworach organicznych. Zapomocą żmudnej frakcjonowanej krystalizacji i ekstrakcji wyodrębniono z tej mieszaniny dwuamino-dwupirydył. Produkt pozostały po oddzieleniu dwuaminy poddano znów kilkakrotnej krystalizacji, przyczem otrzymano związek, krystalizujący w drobnych, jedwabistych włoskach o temp. topn. 283—285° (A).

Poza tem wyodrębniono bardzo drobne ilości innego produktu, łądząco podobnego do produktu A, o temp. topn. 318—320° (B).

Powtarzając kilkakrotnie powyższą reakcję, można było stwierdzić, że produkty A i B powstają zawsze obok siebie, ale w ilościach zmiennych, naogół z dużą przewagą produktu A. Stosowanie pewnych zmian w warunkach reakcji nie dało żadnego poglądu na przyczyny powstawania jednego lub drugiego.

Poza wymienionemi związkami powstawał w reakcji Hofmanna jeszcze czwarty, łatwy do oddzielenia produkt, wydzielający się samorzutnie w chwili ogrzewania, nierozpuszczalny w bardziej używanych roztworach

¹⁾ G. T. Morgan i F. D. Burstall, J. Chem. Soc. 1932, 20; J. Ind. Chem. Soc. 1, 16 (1933); J. P. Wibaut i H. D. Willink, Rec. Trav. chim. 50, 287 (1931); T. Heini i W. Retter, Ber. 61, 1790 (1928).

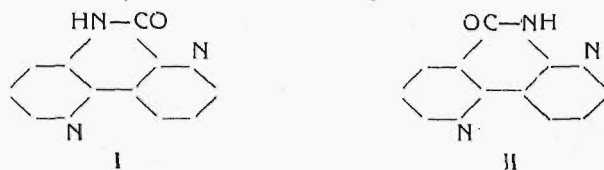
²⁾ A. Heuser i C. Stöhr, J. prakt. Chem. [2] 42, 429 (1890); 44, 407 (1891); F. B. Ahrens, Ber. 21, 2929 (1888).

³⁾ F. Huth, Ber. 31, 2280 (1898); 32, 2209 (1899).

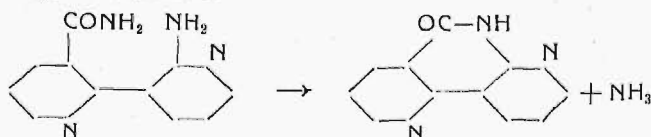
⁴⁾ Z. H. Skraup i G. Vortmann, Monatsh, 3, 570 (1882); 4, 569 (1893).

kach organicznych, słabo rozpuszczalny w wodzie i krystalizujący z kwasu octowego w postaci lśniących, białych płatków, o temp. topn. 365° . Po oczyszczeniu powyższych produktów przystąpiłam do ustalenia ich budowy.

Z mieszaniny substancyj A i B znacznie więcej wyodrębniłam produktu A, więc przedewszystkiem zajęłam się nim. Z danych analizy produktu A wynikał wzór sumaryczny $C_{11}H_7ON_3$. Wysoka temperatura topnienia wskazywała na zamknięcie pierścienia między pozycjami *o,o'*, co potwierdzała również niezwykła odporność omawianego produktu na działanie kwasów i wodorotlenków alkalicznych w podwyższonej temperaturze, a nawet mieszaniny chromowej. Wzorowi sumarycznemu $C_{11}H_7ON_3$ odpowiadają związki o wzorach strukturalnych:



których budowa usprawiedliwiałaby powyższe własności. Związek tego typu miał warunki do wytworzenia się w czasie reakcji, gdy naprzód jedna grupa $-CO.NH_2$ uległa przekształceniu na grupę $-NH_2$. Z sąsiadujących wtedy grup: $-CO.NH_2$ i $-NH_2$ mogła wydzielić się cząsteczka amonjaku w myśli równania:



Obfite wywiązywanie się amonjaku w czasie trwania reakcji naprowadziło mnie właśnie na tę koncepcję.

Jeśli wziąć pod uwagę niezwykłą łatwość tworzenia się pierścieni między pozycjami *o,o'* w pochodnych dwufenylu, to koncepcja ta zyskuje na prawdopodobieństwie.

Analogicznie, choć w odmiennych nieco warunkach, powstaje z monoaminy kwasu dwufenowego pod działaniem podbrominu potasowego i ługu potasowego fenantrydon¹⁾. Własności takie, jak wysoka temperatura topnienia, łatwość sublimowania, duża trwałość i warunki rozpuszczalności wskazywały na podobieństwo substancji A do fenantrydonu. Fenantrydon stąpiany z wodorotlenkiem potasowym daje sól potasową, którą przez ogrzewanie z jodkiem metylu można przeprowadzić w metylofenantrydon¹⁾. Reakcję tę przeprowadziłam z substancją A i otrzy-

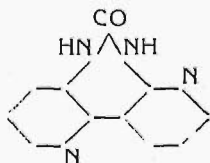
¹⁾ C. Graebe i C. A. Wander, Ann. 276, 248 (1893); A. Pictét i E. Patry, Ber. 26, 1962 (1893); L. Oyster i H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 43, 208 (1921).

małam istotnie pochodną metylową o wzorze: $C_{12}H_9ON_3$, na co wskazywała znacznie niższa temperatura topnienia i wyniki analizy.

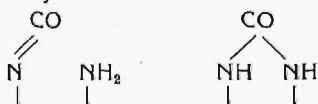
Na podstawie tej reakcji można uważać za udowodnioną budowę substancji A jako I lub II. Rozstrzygnięcie na korzyść wzoru I lub II mogło, moim zdaniem, nastąpić tylko na podstawie zbadania produktów utlenienia rozpatrywanej substancji. Okazało się jednak, że jest ona tak odporna na działanie czynników utleniających, że nie zmienia się zupełnie pod działaniem nadmanganianu potasowego, lub kwasu chromowego, co zresztą jest zgodne z zachowaniem się pod tym względem fenantrydonu.

Co do budowy substancji B, to zbyt mała ilość, jaką wyodrębniono w stanie czystym, nie pozwoliła na bliższe jej zbadanie. Stwierdzono tylko, że substancja ta posiada wszelkie własności wzmiankowane substancji A, a zatem te same rozpuszczalności i tę samą odporność na działanie czynników chemicznych. Posiada również tę samą zawartość azotu. Stąd możnaby przypuszczać z pewnym prawdopodobieństwem, że substancja A i B są izomeryczne i odpowiadają dwóm wzorom: I i II. W świetle tego tłumaczenia powstawanie tych związków obok siebie byłoby zupełnie zrozumiałe, gdyż w czasie reakcji są warunki równie sprzyjające dla wytworzenie się I jak II.

Zkolei zajęłam się oznaczeniem budowy produktu C. Temperatura topnienia oczyszczonej substancji wynosiła 367—368°. Liczby otrzymane z analiz wskazywały na skład ilościowy: $C_{11}H_8ON_4$, a bardzo wysoka temperatura topnienia na zamknięcie pierścienia między pozycjami *o,o'*. Powyższy skład ilościowy odpowiada związkowi o budowie:



Związek taki mógłby się wytworzyć w czasie reakcji Hofmanna, wskutek wewnętrznego przegrupowania powstającej pośrednio grupy izocyjanowej i grupy aminowej:



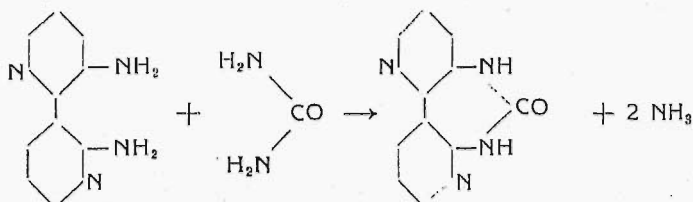
Tworzenie się tego rodzaju pierścieni siedmioczłonowych w przypadku 2,2'-podstawionych pochodnych dwufenylu jest dobrze znane, jak na przykład tworzenie się iminy dwufenowej z monooksymu fenantreno-chinonu¹⁾, lub tworzenie się bezwodnika dwufenowego²⁾. Poza tem na

¹⁾ P. Wegerhoff, Ber. 21, 2355 (1888); Ann. 252, 16 (1889).

²⁾ W. H. Underwood jr. i E. L. Kochmann, J. Am. Chem. Soc. 45, 3071 (1923).

drodze kondensacji 2,2'-dwuaminodwufenylu z mocznikiem otrzymał Niementowski¹⁾ N,N'-karbonylo-2,2'-dwuaminodwufenyl, to jest związek o budowie analogicznej do domniemanej budowy substancji C.

Dla potwierdzenia tej koncepcji stopiono produkt C z wodorotlenkiem potasowym i ogrzewano w zatopionej rurze z jodkiem metylowym. Produktem tej reakcji była pochodna dwumetylowa, przez co można było uważać budowę substancji C za udowodnioną. Mając jednak do rozporządzenia otrzymany równocześnie 2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydydyl poddano go kondensacji z mocznikiem w myśl reakcji:



Otrzymano przytem produkt identyczny z substancją C i nieobniżający jej temperatury topnienia. Bezwątpienia zatem substancja C jest N,N'-karbonylo-2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydylem.

2',3-Dwuamino-2,3'-dwupirydydyl poddano dwuazonowaniu. Po ogrzaniu roztworu soli dwuazonowej wyodrębniono zamiast oczekiwanej pochodnej dwuwodorotlenowej, produkt nierozpuszczalny w alkaliach. 2,2'-Dwuamino-dwufenyl w analogicznej reakcji daje tlenek dwufenylenu²⁾. Nierozpuszczalność w alkaliach produktu otrzymanego przezemnie dowodzi nieobecności w nim wolnych grup OH, a co zatem idzie zamknięcia pierścienia między pozycjami *o,o'* i powstania tlenku 2,3'-dwupirydydylenu. Wyniki analizy potwierdziły to przypuszczenie.

Na podstawie powyższych reakcyj można stwierdzić, że 2,3'-dwupirydydyl wykazuje daleko idące podobieństwo z dwufenylem. Należy jedynie podkreślić znacznie większą rozpuszczalność pochodnych dwupirydydylu. Pochodne takie jak estry, amina kwasowa, amina, tlenek dwupirydydylenu rozpuszczają się w wodzie doskonale, gorzej nieco, choć również dobrze, rozpuszczają się w bardziej używanych rozczynnikach organicznych, co stwarza poważne trudności oczyszczania ich przez krystalizację.

Podobieństwo zaznacza się również w tem, że charakter zasadowy pochodnych dwupirydydylu jest bardzo słabo zaznaczony. Kwas 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowy, ogrzewany w 150° w zatopionej rurze z jodkiem metylu, nie dał metylujodku. 2',3-Dwuamino-2,3'-dwupirydydyl, traktowany kwasem solnym w temperaturze łaźni wodnej, dał chlorowoderek z dwiema tylko cząsteczkami kwasu. Ten sam dwuamino-dwupirydydyl, ogrzewany z jodkiem metylu przyłączył tylko dwie cząsteczki CH₃J.

¹⁾ S. Niementowski, Ber. 34, 3325 (1901).

²⁾ E. Täuber i E. Halberstadt, Ber. 25, 2746 (1892).

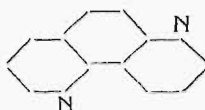
Podobne fakty zostały zanotowane w przypadku dwu (2-pirydylo)aminy¹⁾ i trój(2-pirydylo)aminy²⁾. Obydwie powyższe zasady przyłączają tylko po jednej cząsteczce jodku metylowego.

W literaturze chemicznej napotykamy od dość dawna przewidywania, oparte na materiale doświadczalnym, dotyczące kwaśnego charakteru rodnika pirydylowego³⁾. Przewidywania te znalazły w ostatnich latach potwierdzenie eksperymentalne. W r. 1931 Craig i Hixon⁴⁾, na podstawie pomiarów stałej dysocjacji α i β -pikolyloaminy, stwierdzili, że rodnik pirydylowy jest wybitnie ujemny. Jest on według autorów prawie o tyle bardziej ujemny od rodnika fenylowego, o ile ten ostatni jest więcej ujemny od nasyconego rodnika alifatycznego.

To samo twierdzenie wypowiedzieli Wibaut i La Bastide²⁾ na podstawie pomiarów P_H w roztworach 2-aminopirydyny, dwu(2-pirydylo-)aminy i trój(2-pirydylo)aminy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

m-Fenantrolina.



m-Fenantrolinę otrzymywano według Skraupa⁵⁾, uproszczono tylko sposób jej oczyszczania.

100 g surowej soli *m*-fenylenodwuaminy z chlorkiem cynowym, 100 g odwodnionej gliceryny, 100 g stęż. kwasu siarkowego i 50 g As_2O_5 ogrzewano do wrzenia w ciągu 7 godzin. Mieszaninę po reakcji zadawano około 700 cm³ gorącej wody i sączono na gorąco, przemywając osad około 1 litrem gorącej wody. Po ochłodzeniu płynu sączono go raz jeszcze od wydzielonych żywic i przemywano osad zimną wodą. Kwaśny przesącz alkaliczowano ługiem sodowym. Po oziębieniu wypadała fenantrolina, częściowo w postaci długich, jedwabistych igieł, częściowo w postaci brunatnego, bezkształtnego osadu. Osad ten rozpuszczano w 30 g stężonego kwasu siarkowego i 350 cm³ wody, ogrzewano roztwór do wrzenia i na gorąco dodawano nasyconego roztworu dwuchromianu potasowego. Wytrącał się obfity osad z początku smolisty, prawie czarny, który jednak po kilkunastu minutach gotowania twardniał i przybierał barwę żółtą. Wtedy dopiero przerywano gotowanie i dodawanie dwuchromianu. Na zimno wypadały jeszcze dalsze ilości chromianu fenantroliny w postaci

¹⁾ E. Diepolder i E. Deuerlein, J. prakt. Chem. (2) **106**, 53 (1923).

²⁾ J. P. Wibaut i O. L. C. La Bastide, Rec. Trav. chim. **52**, 493 (1933).

³⁾ W. Marckwald, Ber. **26**, 2187 (1893); C. Rãth, Ber. **57**, 840 (1924).

⁴⁾ D. C. Craig i R. M. Hixon, J. Am. Chem. Soc. **52**, 493 (1933).

⁵⁾ I. c.

żółtych igieł. Chromian sączono i przez ogrzewanie z amonjakiem wydzielano wolną zasadę. Krystalizowano ją z dużej ilości wody, przyczem otrzymano prawie bezbarwne igiełki fenantroliny, o temp. top. 78° . Wydajność 20 g t. j. 75% wyd. teoretycznej.

Kwas 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowy otrzymywano ściśle według Skraupa przez utlenienie *m*-fenantroliny nadmanganianem potasowym.

Próby rozszczepiania kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowego na izomery optyczne.

1. *Sól kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowego ze strychniną.* 2,8 g kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, dwuwodnego ($1/100$ mola) rozpuszczono na gorąco w 100 cm^3 wody, dodano 6,68 g ($2/100$ mola) strychniny i odsączono na gorąco od małej ilości nierozpuszczonej strychniny. Ponieważ po oziębieniu z roztworu powyższego nic nie wykrystalizowało, stężono go na łaźni wodnej do objętości 30 cm^3 . Gdy mimo to po dłuższym staniu osad nie wydzielił się, odparowano roztwór wodny do suchości, a pozostałość wygotowano trzykrotnie octanem etylowym. Po 24 godzinach w temperaturze poniżej 0° , wydzieliły się kryształy w ilości 3 g. Osad ten przekrystalizowano jeszcze raz z octanu etylowego. Na zimno był on tak mało rozpuszczalny w tym rozczynniku, że z ługów pokrystalicznych, po oddestylowaniu octanu etylowego uzyskano tylko znikome ilości osadu.

Kryształy dwukrotnie krystalizowane ciemniały około 230° , topiły się z rozkładem $245-247^{\circ}$. Oznaczenie zawartości azotu wskazało, że jest to sól jednej cząsteczki kwasu z dwiema cząsteczkami strychniny.

0,1258 g subst. dało $9,9 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($p=758$, $t=18^{\circ}$); dla $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{N}_6$ znal. 9,20% N Obl. 9,21% N
0,2927 g subst. w 50 cm^3 alkoholu etyl. 50%, $\alpha = -1,185^{\circ}$, $l=2$ $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -101,2^{\circ}$

Pozostałość nierozpuszczalną w octanie etylowym rozpuszczono na gorąco w bezwodnym metanolu. Po kilku dniach wydzieliły się kryształy w ilości 2 g, które ciemniały około 210° , topiły się z rozkładem w $243-245^{\circ}$. Przesącz po oddzieleniu tych kryształów zagęszczono do małej objętości. Uzyskano w ten sposób drugą porcję kryształów o tej samej temperaturze topnienia. Przesącz odparowano do suchości.

I porcja kryształów:

0,1190 g subst. dało $9,2 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($p=760$, $t=19,5^{\circ}$);

dla $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{N}_6$ obl.: 9,21% N; znal.: 9,02% N

0,3026 g subst. w 25 cm^3 wody, $\alpha = -0,583^{\circ}$, $l=2$ $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -24,08^{\circ}$.

Kryształy z ługów pokrystalicznych:

0,1561 g subst. dało $12,5 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($p=766$, $t=20^{\circ}$). znal. 9,45% N.

0,3133 g subst. w 25 cm^3 wody; $\alpha = -0,587^{\circ}$; $l=2$, $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -23,42^{\circ}$.

Pozostałość po odparowaniu do suchości:

0,4730 g subst. w 25 cm^3 wody; $\alpha = -0,913^{\circ}$; $l=2$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -24,12^{\circ}$.

Z powyższych soli wyodrębniono wolny kwas dwupirydylo-dwukarboksylowy w następujący sposób: odważoną próbkę soli po uprzednim rozpuszczeniu w wodzie, zadano obliczoną ilością ługu sodowego. Wydzieloną strychninę odsączono. Do przesączu, wyekstrahowanego chloroformem, w celu usunięcia resztek strychniny i zakwaszonego kwasem azotowym, dodano AgNO_3 . Sól srebrową kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego odsączono na zimno i po zawieszeniu jej w zimnej wodzie strącono siarkowodorem srebro. Po odsączeniu siarczku srebra przesącz zagęszczono w próżni. Wydzielone kryształy kwasu rozpuszczono w wodzie i zbadano w polarymetrze. Roztwór ten nie wykazał żadnej skręcalności.

Inną, odważoną próbkę soli rozpuszczono w jak najmniejszej ilości wody, o temperaturze 0° . Dodano obliczoną ilość ługu sodowego, w celu wytrącenia strychniny, która wydzieliła się naprzód w formie oleju, szybko krystalizującego. Osad ten odsączono i przemyto kilkakrotnie wodą o temperaturze 0° . Przesącz (około 10 cm^3) wyekstrahowano 6 razy oziębionym chloroformem, potem eterem, dla uwolnienia od chloroformu. Wszystkie powyższe czynności trwały 20 minut. Po ekstrakcji eterem roztwór zbadano od razu w polarymetrze. Nie wykazał on żadnej skręcalności.

II. *Sól kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowego z chininą.* 2,8 g kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, dwuwodnego (1/100 mola) rozpuszczono na gorąco w 150 cm^3 wody, dodano 6,48 g chininy (2/100 mola) i przesączono na gorąco. Po oziębieniu wypadł olej, który w krótkim czasie zakrzepł na twardą, szklistą masę. Po oddzieleniu jej, przesącz pomimo zagęszczenia nie wydzielił kryształów, więc odparowano go do suchości na łaźni wodnej. Suchą pozostałość rozpuszczono na gorąco w octanie etylowym. Po 12 godzinach w temperaturze -6° wypadły kryształy w ilości 2,5 g o temperaturze topnienia $150-152^\circ$. Analiza na zawartość azotu wskazała, że jest to sól kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego z dwiema cząsteczkami chininy.

0,2058 g subst. dało $16,8 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($p=743$, $t=17^\circ$) dla $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{N}_6$ obl.: 9,42% N
znal.: 9,39% N

0,5786 g subst. w 25 cm^3 alkohol etyl; $\alpha = +2,944^\circ$; $l=2$; $[\alpha]_D^{18} = +63,60^\circ$

Olej, który zakrzepł na szklistą masę, wydzielony z roztworu wodnego w ilości 3,5 g, rozpuszczono w 30 cm^3 benzenu i dodano do roztworu benzenowego 10 cm^3 ligroiny. Po 12 godzinach w temperaturze -6° wydzieliły się obficie skupienia krystaliczne, złożone z igieł. Temperatura topnienia $160-163^\circ$.

0,1568 g subst. dało $13,0 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($p=748$, $t=18^\circ$) dla $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{N}_6$ obl.: 9,42% N
znal.: 9,57% N

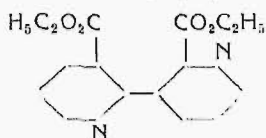
0,5241 g subst. w 25 cm^3 alkoholu etyl. $\alpha = -2,682^\circ$; $l=2$ $[\alpha]_D^{18} = -63,96^\circ$

Z ługu pokrystalicznego wytrącono dużym nadmiarem ligroiny (30 cm³), kryształły o nieostrej temperaturze topnienia około 145°.

0,5191 g subst. w 25 cm³ alkoholu etyl, $\alpha = -1,70^\circ$; $l = 2[\alpha]_D^{18} = -40,93^\circ$

Powyższe sole zamieniłam na wolny kwas, podobnie, jak w przypadku soli strychninowych. Roztwór wydzielonego kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego okazał się optycznie nieczynny.

Ester dwuetylowy kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowego.

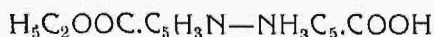


10 g kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, wysuszonego w 110°, zawieszano w 300 cm³ bezwodnego alkoholu etylowego i przepuszczano suchy chlorowódor. W ciągu mniej więcej 1/2 godziny kwas rozpuszczał się i roztwór stawał się przezroczysty; w ciągu następnej godziny wytrącał się chlorowoderek kwasu, przyczem roztwór silnie się rozgrzewał. Oziębano wtedy kolbę lodem, przepuszczano chlorowódor aż do nasycenia i ogrzewano na łaźni wodnej do wrzenia w ciągu 10 godzin. Na następny dzień znowu nasycano chlorowodorem oziębiony lodem roztwór i znów ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 godzin. Potem oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar alkoholu. Pozostawała gęsta, krzepnąca po oziębieniu, ale nie krystaliczna masa chlorowodoru estru. Tę rozpuszczono w zimnej wodzie i alkalizowano zapomocą stałej sody. Po zalkalizowaniu roztwór pozostawał przezroczysty z powodu dobrej rozpuszczalności estru w wodzie. Wyciągano go 6-krotnie eterem. Wyciąg eterowy, osuszony zapomocą K₂CO₃, pozostawiał po oddestylowaniu eteru 7,5 g gęstego oleju, prawie bezbarwnego. Ta ilość estru surowego odpowiada 61% wydajności teoretycznej. Ester ten destyluje w temperaturze 220°/8 mm z silnym rozkładem. To też do dalszej przeróbki używano przeważnie produktu surowego, nie poddając go wcale destylacji.

0,1652 g subst. dało 13,4 cm³ N ($p=751$, $t=20^\circ$).

dla C₁₆H₁₆O₄N₂ obliczono: 9,33% N, znaleziono: 9,34% N.

Ester etylowy kwaśny kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowego.



Roztwór wodny, który pozostawał po wyekstrahowaniu eterem estru obojętnego, zakwaszono lekko kwasem octowym i dodawano nasyczonego na zimno roztworu octanu miedzi. Otrzymywano przytem roztwór barwy silnie błękitnej, który po kilku dniach stania w temperaturze pokojowej wydzielal błękitne kryształły soli miedziowej. Tę odsączano, zawieszano

w wodzie i strącano miedź siarkowodorem. Po odsączeniu siarczku miedzi i gruntownym przemyciu osadu gorącą wodą odparowywano przesącz na łaźni wodnej do suchości. Pozostałość rozpuszczano w mieszaninie alkoholu metylowego i acetonu (1:1) i odbarwiano roztwór zapomocą węgla. Pozostawały małe ilości kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, praktycznie nierozpuszczalnego w takiej mieszaninie. Po kilku dniach wydzielaty się kryształy, które krystalizowano jeszcze dwukrotnie w celu pozbycia się resztek kwasu. Tak oczyszczony ester etylowy kwaśny topi się w 150—151°, rozpuszcza się dość dobrze, w przeciwieństwie do kwasu w alkoholu metylowym i etylowym, trudniej w acetonie, nie rozpuszcza się w eterze. Z octanem miedzi i azotanem srebra daje trudno rozpuszczalne sole. Wydajność 2 g, t. j. 18% wydajności teoretycznej.

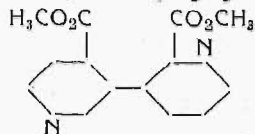
0,1536 g subst. dało 14,0 cm³ N ($p=750$, $t=19^\circ$); 0,1429 g subst. dało 12,9 cm³ N ($p=754$, $t=19^\circ$); 0,1134 g subst. dało 0,2561 g CO₂ i 0,0451 g H₂O.

dla C₁₄H₁₂O₄N₂ obliczono: 61,76% C, 4,44% H, 10,29% N.

znaleziono: 61,59% C, 4,45% H, 10,51% N, 10,47% N.

Ilość kwaśnego estru, otrzymywanego w powyższy sposób wahała się w zależności od wydajności estru obojętnego. Jeśli tylko skrócono czas ogrzewania podczas estryfikacji kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, lub zmniejszono ilość alkoholu, użytego do estryfikacji, wówczas wydajność estru obojętnego obniżała się na korzyść estru kwaśnego.

Ester dwumetylowy kwasu 2,3'-dwupirydylo-2,3'-dwukarboksylowego.

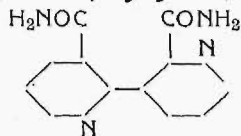


10 g kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego zawieszono w 250 cm³ bezwodnego alkoholu metylowego i estryfikowano w warunkach analogicznych do warunków, w jakich otrzymywano ester dwuetylowy. Ester dwumetylowy jest ciałem stałym, oczyszczono go przez powolną krystalizację z octanu etylowego. Rozpuszcza się bardzo dobrze w wodzie, alkoholu, eterze i acetonie. Po dwukrotnej krystalizacji temperatura topnienia 77—78°.

0,1267 g subst. dało 11,3 cm³ N ($p=753$, $t=19^\circ$); 0,1104 g subst. dało 9,6 cm³ N ($p=753,4$ cm³ N $t=20$)

dla C₁₄H₁₂O₄N₂ obliczono: 10,29% N; znaleziono: 10,33% N; 10,04% N;

Dwuamina kwasu 2,3'-dwupirydylo-2,3'-dwukarboksylowego.



2 g estru dwuetylowego kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego i 12 cm³ alkoholu bezwodnego, nasyconego amonjakiem w — 10°, ogrze-

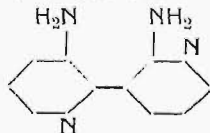
wano w rurze zatopionej w ciągu 16 godzin w temp. 140 — 150°. Po ochłodzeniu zawartość rury częściowo zakryztałizowała. Po otwarciu rury zawartość jej wymywano gorącym alkoholem metylowym i roztwór ten odparowywano w zwyczajnej temperaturze. Pozostałość, składającą się z kryształów oraz gęstego oleju, zadawano suchym acetonem i sączono, przemywając kryształy kilkakrotnie acetonem. W ten sposób otrzymano 0,8 g surowej dwuaminy t. j. 50% wydajności teoretycznej. Kryztałizowano ją z mieszaniny bezwodnego alkoholu metylowego i acetonu (1 : 1). Po trzykrotnej kryztałizacji otrzymywano czysty produkt w postaci śnieżno-białych kryształów, które ogrzewane w kapilarze ciemniały lekko w temperaturze 217°, topniały 224—225°. Produkt ten rozpuszcza się dobrze w wodzie, alkoholu metylowym i etylowym, trudno rozpuszcza się w acetonie i octanie etylowym.

0,0971 g subst. dało 19,6 cm³ N ($p=749,4$, $t=20^{\circ}$); 0,0972 g subst. dało 19,7 cm³ N ($p=749,4$, $t=19^{\circ}$)

dla C₁₂H₁₀O₂N₄ obliczono: 23,14% N; znaleziono: 23,19% N; 23,36% N.

Gdy ogrzewano ester z alkoholowym amonjakiem w temperaturze 150—160° w ciągu 22 godzin otrzymano 0,97 g dwuaminy kwasowej, t. j. 60% wydajności teoretycznej. Tak długie ogrzewanie w wyższej temperaturze wywołuje jednak często pęknięcie rur i dlatego nie jest wskazane. Gęsty olej, pozostający po oddzieleniu kryształów surowej dwuaminy kwasowej, ogrzewany raz jeszcze w rurze zatopionej z alkoholowym amonjakiem daje jeszcze pewne ilości produktu, dużo bardziej zanieczyszczonego.

2,3'-Dwupirydylo-2,3'-dwuamina.



Roztwór 4 g chem. czyst. KOH w 80 cm³ wody oziębiano do temperatury —5° i mieszając dodawano 2,77 g bromu. W ciągu 2—3 minut brom rozpuszczał się, dając jasno-żółty roztwór. W temp.—5° dodawano 2 g drobno sproszkowanej dwuaminy kwasu dwupirydylo-dwukarboksyłowego, stale mieszając. Rozpuszczanie się osadu trwało ok. 5—10 min., przyczem roztwór odbarwiał się prawie całkowicie; temperatura nie przekraczała —3°. Potem ogrzewano roztwór na łaźni wodnej. Już w 40° zaczynały się wydzielać obficie drobne, białe igielki. Po kilku minutach wydzielanie się osadu ustawało. Po 15 min. ogrzewania na łaźni wodnej, osad wydzielony odsączano, a przesącz odparowywano na łaźni wodnej do suchości. Pozostałość ekstrahowano w aparacie Soxhleta suchym benzenem w ciągu kilku godzin, potem w ciągu kilkunastu godzin bezwodnym eterem, wreszcie suchym acetonem. Wyciąg benzenowy odparowywano do suchości i uzyskany w ten sposób kryztałiczny osad wytrząsano kilkakrotnie z zim-

nym benzenem. Tak samo postępowano z wyciągiem eterowym i acetonowym. W ten sposób oddzielano łatwiej rozpuszczalny w benzenie produkt o temp. topn. 110—115°, od produktu trudniej rozpuszczalnego, o znacznie wyższej temperaturze topnienia. Surowy dwuamino-dwupirydyli krystalizowano dwu, lub trzykrotnie z benzenu z dodatkiem węgla i otrzymano w ten sposób prawie bezbarwny, z odcieniem lekko kremowym produkt o temp. topn. 117—118°. Związek ten rozpuszcza się bardzo dobrze w wodzie i wszystkich bardziej używanych rozczynnikach organicznych. Wydajność surowego produktu, uzyskanego z wszystkich wyciągów, po oddzieleniu od wyżej topniejącego związku, wynosiła 0,5 g t. j. 31% wyd. teor.

0,1042 g subst. dało 26,8 cm³ N ($p = 751$, $t = 19^{\circ}$) 0,1048 g subst. dało 27,2 cm³ N ($p = 750$, $t = 19^{\circ}$) 0,1122 g subst. dało 0,2661 g CO₂ i 0,0541 g H₂O.

dla C₁₀H₁₀O₄ obl.: 64,47% C, 5,41% H, 30,11% N; znal.: 64,68% C, 5,40% H, 29,71% N, 29,94% N.

Chlorowodorek 2',3'-dwuamino-2,3'-dwupirydyli. C₁₀H₁₀N₄·2HCl.

0,3 g dwuamino-dwupirydyli rozpuszczono w rozcieńczonym kwasie solnym. Roztwór po przesączeniu odparowano na łaźni wodnej do suchości, potem dodano ok. 2 cm³ wody i jeszcze raz odparowano. Pozostałość rozpuszczono w bezwodnym alkoholu metylowym i dodano eteru bezwodnego aż do zmętnienia, ogrzano w celu ponownego rozpuszczenia i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano drobne, białe igielki chlorowodoru, które dla oczyszczenia przekrystalizowano czterokrotnie z mieszaniny alkoholu metylowego i eteru. Temp. topn. 276—280°.

3,507 mg subst. dało 0,6639 cm³ N ($p = 746$, $t = 19,5^{\circ}$); 0,0940 g subst. dało 0,1037 g AgCl

dla C₁₀H₁₂N₄Cl₂ obl.: 21,63% N, 27,38% Cl; znal.: 21,69% N, 27,29% Cl.

Metylojodek 2',3'-dwuamino-2,3'-dwupirydyli. C₁₀H₁₀N₄·2CH₃J.

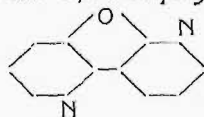
0,3 g dwuamino-dwupirydyli rozpuszczono w 10 cm³ bezwodnego alkoholu metylowego, dodano 2,5 g jodku metylowego i ogrzewano w zatopionej rurze w temp. 150—160° w ciągu 3½ godz. Po otwarciu rury zawartość jej, ciemno zabarwioną od wydzielonego jodu, wymyto z rury alkoholem metylowym. Po odparowaniu rozczynnika pozostała brunatna ciecz. Rozpuszczono ją ponownie w małej ilości alkoholu metylowego i bezwodnym eterem wytrącono osad, który zrazu miał konsystencję półstałą, ale wkrótce zakrzepł. Przemyto go na sączku suchym acetonem, aby uwolnić go od jodu. Otrzymano 0,5 g produktu surowego. Ten rozpuszczono w bezwodnym alkoholu metylowym, wygotowano roztwór z węglem i ciepły jeszcze zadano suchym eterem aż do pojawienia się lekkiego zmętnienia, które przez ogrzanie znów rozpuszczono. W ciągu kilkunastu godzin wydzieliły się duże płytki, barwy żółtej. Taką krystal-

zacje powtórzono 3 razy, poczem ostatni raz krystalizowano z samego alkoholu metylowego. Produkt ten lekko ciemniał w 240°, topniał w 245—246°.

5,066 mg subst. dało 0,5344 cm³ N ($p = 745,5$, $t = 17^{\circ}$); 0,0925 g subst. dało 0,0920 g AgJ.

dla C₁₂H₁₆N₄J₂ obl.: 11,91% N, 54,01% J; znal.: 12,18% N, 53,76% J.

2',3'-Tlenek 2,3'-dwapirydylenu.

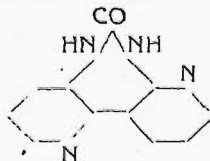


0,8 g dwuamino-dwapirydyłu rozpuszczono w 15 cm³ 20% kwasu solnego. Roztwór oziębiono do -3° i mieszając wkraplano roztwór 0,6 g azotynu sodowego w 25 cm³ wody. Natychmiast po dodaniu pierwszych kropeł azotynu, roztwór silnie żółkł; pozatem dwuazowanie przebiegało normalnie. Po ukończeniu dwuazowania ogrzano roztwór na łaźni wodnej w ciągu ½ godz., przyczem wydzielił się azot. Płyn po reakcji zakalizowano i wyekstrahowano eterem. Po odparowaniu eteru pozostała półstała masa, krystalizująca częściowo w długie igielki. Masę tę rozpuszczono w wodzie, wygotowano z węglem, a przesącz zadano stężonym ługiem sodowym. Roztwór zmętniał, a po 24 godz. wydzieliły się długie, jedwabiste igły. Te odsączono i po wysuszeniu rozpuszczono w bezwodnym eterze dla uwolnienia od zanieczyszczeń ługiem. Produkt ten rozpuszczał się doskonale w wodzie i w bardziej używanych rozczynnikach organicznych, z wyjątkiem ligroiny. Dla zupełnego oczyszczenia rozpuszczono go w małej ilości wody; po kilku dniach wykryształizowały długie, jedwabiste włoski, o wyglądzie i konsystencji waty. Temp. topn. 105,6—106,5°.

3,631 mg subst. dało 0,5202 cm³ N ($p = 749,5$, $t = 19,5^{\circ}$); 0,1002 g subst. dało 0,2602 g CO₂ i 0,0334 g H₂O.

dla C₁₀H₆ON₂ obl.: 16,47% N, 70,56% C, 3,55% H; znal.: 16,49% N, 70,82% C, 3,73% H

N,N'-Karbonylo-2',3'-dwaamino-2,3'-dwapirydył.



Jako jeden z produktów ubocznych podczas otrzymywania dwuamino-dwapirydyłu z dwuaminy kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, powstaje związek o temp. topn. powyżej 300°. Wydziela się on w postaci białych, błyszczących igielek w czasie ogrzewania mieszaniny reagującej. Początek wydzielania się tych kryształów następuje po ogrzaniu do 40°—w*przeciągu kilku minut wypada obfity osad. Jeśli osad ten

odsączyć na gorąco, a przesącz ogrzewać dalej, to nie można zauważyć dalszego tworzenia się powyższego produktu, a także nie można go wykryć w dalszej przeróbce produktów reakcji. Wydzielanie się tego związku jest zatem ilościowe (ok. 0,5 g z 2 g dwuaminy kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego), wskutek jego małej rozpuszczalności. Jeśli mieszaniny reagującej nie ogrzewać, to i tak po upływie ok. $\frac{1}{2}$ godz. można zauważyć już w temperaturze 10°, wypadanie owych charakterystycznych, lśniących igielek. Produkt ten nie rozpuszcza się w częściej używanych rozczynnikach organicznych, w wodzie rozpuszcza się bardzo mało, najlepiej rozpuszcza się we wrzącym kwasie octowym (ok. 0,3 g na 200 cm³ kwasu octowego). Po oziębieniu krystalizuje natychmiast, to też oczyszczono go przez krystalizację z kwasu octowego. Po jednej krystalizacji jest on analitycznie czysty. Ogrzewany w kapilarze zaczyna lekko żółknąć w temp. 357°, brunatnieje w 361°, topi się z rozkładem w 368 — 369°. Sublimuje w 250°. Sublimowany topi się 368 — 369° b. ostro.

0,1313 g subst. dało 0,2992 g CO₂ i 0,0448 g H₂O, 0,1308 g subst. dało 0,2987 g CO₂ i 0,0444 g H₂O, 2,834 mg subst. dało 0,643 cm³ N ($p = 755$, $t = 16^{\circ}$), 0,1292 g subst. dało 29,4 cm³ N ($p = 740$, $t = 15,5^{\circ}$).

Znaleziono: 62,15% C, 3,82% H, 26,62% N, 62,28% C, 3,80% H, 26,22% N.

Powyższe liczby, otrzymane z analiz wskazały na skład ilościowy: C₁₁H₈ON₄, który wymaga: 62,23% C, 3,8% H, 26,42% N.

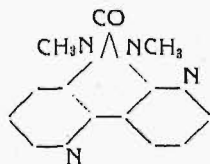
Dla potwierdzenia wzoru budowy N,N'-karbonylo-2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydylu sporządzono go na drodze kondensacji dwuamino-dwupirydylu z mocznikiem.

0,3 g 2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydylu i 0,096 g mocznika zmieszano starannie i ogrzano w próbkówce do temp. 190-205°. Stop, z początku ciekły, wśród silnego wywiązywania się amonjaku zastygł po upływie dwóch minut na gęstą masę krystaliczną. Ta, przekrystalizowana dwukrotnie z kwasu octowego z dodatkiem węgla, dała błyszczące, śnieżno białe igielki o identycznym wyglądzie z poprzednio opisanymi. Temp. topn. 367 — 368° z rozkładem. Temp. topn. mieszaniny obydwóch substancyj, otrzymanych dwoma różnymi sposobami: 367 — 368°.

2,820 mg subst. dało 0,6370 cm³ N ($p = 754$, $t = 16,5^{\circ}$)

Obliczono dla C₁₁H₈ON₄: 26,42% N. Znaleziono: 26,43% N.

N,N'-Karbonylo-2'-3-dwumetylodwuamino-2-3'-dwupirydył.



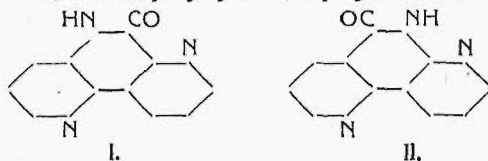
0,5 g N,N'-karbonylo-2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydylu starto w moździerzu agatowym z 0,75 g chem. czyst. KOH. Mieszaninę ogrzewano

w tygielku, przyczem powstał ciemno czerwony stop, który po ochłodzeniu wskutek mieszania zbił się w grudki i łatwo odstał od tygla (inną próbkę ogrzano słabiej, nie doprowadzając do zupełnego stopienia substancyj, tylko przerwano ogrzewanie, gdy mieszanina nadtopiła się, przybierając konsystencję półstałą). Stop sproszkowano starannie i wsypano do rury, dodano 4 g jodku metylowego i po zatopieniu rury ogrzewano w temperaturze 150—160° w ciągu 4 godzin. Po otwarciu rury zawartość jej, która przedstawiała ciemno zabarwioną, bezkształtną masę, silnie zabarwioną jodem, rozpuszczono w gorącej wodzie (rozpuściła się bardzo łatwo), dodano stałego NaHSO₃ dla odbarwienia i odsączono od zanieczyszczeń. Roztwór ten, pomimo silnego oziębienia nie krystalizował, więc zapomocą 50% ługu sodowego wytrącono obfity, bezkształtny osad, który po pewnym czasie przybrał formę bardzo drobnych igielek. Po osuszeniu osad ten wytrząsano z bezwodnym eterem dla uwolnienia od wodorotlenku sodowego. Roztwór eterowy przy wolnem ulatnianiu się rozczynnika pozostawiał drobne, białe igielki. Po dwukrotnej krystalizacji z eteru bezwodnego igielki te miały temp. topn. 105—110°. Produkt ten rozpuszczał się bardzo dobrze we wszystkich bardziej używanych rozczynnikach organicznych i wodzie. W celu zupełnego oczyszczenia rozpuszczono go w małej ilości wody; po kilku dniach wykrystalizowały białe, jedwabiste igielki, podobne do włosków o temp. topn. 118—118,5°.

2,560 mg subst. dało 0,5067 cm³N ($p = 759$, $t = 15,5^{\circ}$)

dla C₁₃H₁₂ON₄ obl.: 23,33% N. znal.: 23,39% N.

2,3'-Dwupirydylo-2,3'-ptydon-2''.



Reakcja otrzymywania dwumino-dwupirydylu z dwuaminy kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, jak to już zaznaczono nie przebiega gładko. Gdy przetwór reakcji po oddzieleniu *N,N'*-karbonylo-dwuamino-dwupirydylu odparowano do suchości, a pozostałość ekstrahowano benzenem w aparacie Soxhleta, wtedy w wyciągu benzenowym, oprócz dwuamino-dwupirydylu, zauważono obecność jeszcze innego produktu, znacznie mniej rozpuszczalnego i o znacznie wyższej temperaturze topnienia. Gdy ekstrakcję prowadzono dalej, używając jako rozczynników eteru, a potem acetonu, jak to opisywano w rozdziale o dwuamino-dwupirydylu, to przekonano się, że wyciąg eterowy zawiera już znacznie mniej dwuamino-dwupirydylu, a więcej substancji wyżej topniejącej, roztwór acetonowy natomiast zawiera ją już niemal wyłącznie. Łączna ilość wyżej topniejącego produktu, wyodrębnionego w ten sposób, wynosiła 0,35 g z 2 g dwuaminy

kwasy dwupirydylo-dwukarboksylowego. Temp. topn. tej substancji była ok. 260—270°. Rozpuszczalność w wodzie mała (ok. 0,5 g na 1 litr wody), nieco lepsza w alkoholu (ok. 0,5 g na 500 cm³ alkoholu). Zarówno z wody jak z alkoholu produkt ten krystalizował nadzwyczaj łatwo w drobnych, śnieżno białych igiełkach. Po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu i jednej z wody otrzymano produkt, topniejący bez rozkładu 283—285°. Ogrzewany wolno sublimował w temperaturze ok. 260°.

0,1006 g subst. dało 0,2473 g CO₂ i 0,0342 g H₂O; 0,1132 g. subst. dało 0,2763 g CO₂ i 0,0386 g H₂O; 0,1346 g subst. dało 25 cm³ N ($p=747$, $t=19,5^{\circ}$)

Znaleziono: 67,05% C, 3,80% H, 21,3% N, 66,57 C, 3,81 H.

Powyższe liczby, otrzymane z analiz wskazały na skład ilościowy: C₁₁H₇ON₃, który wymaga: 66,97% C, 3,58% H, 21,32% N.

Innym razem, gdy przeprowadzano tę samą reakcję Hofmanna, po ekstrakcji benzenem zastosowano ekstrakcję chloroformem. Produkt, uzyskany w ten sposób, topił się bardzo nieostro ok. 290°. Przez wygotowywanie go wodą i następną krystalizację kolejno otrzymywanych frakcyj wyodrębniano dwa produkty: jeden nieco łatwiej rozpuszczający się w wodzie miał temp. topn. 283° (A) i był identyczny ze związkiem wyżej opisanym, oraz drugi, nieco trudniej rozpuszczalny o temp. topn. 318—320. (B) Powtarzając powyższą reakcję jeszcze kilkakrotnie, zauważono, że produkty A i B zawsze powstają obok siebie i że pewne zmiany warunków reakcji jak zmiany temperatury reakcji oraz stężenia ługu, nie wpływają na stosunki ilościowe powstających produktów A i B.

3,426 mg subst. B dało 0,623 cm³ N ($p=761$, $t=18^{\circ}$) znal: 21,36% N.

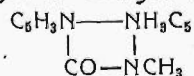
Zawartość azotu była zatem w obydwóch substancjach identyczna własności ich również.

Przypisując na podstawie analogji z odpowiedniami pochodniami dwufenyłu obydwóm produktom budowę I i II, starano się ją potwierdzić, przerabiając kilka reakcyj. Przekonano się że: 1) obydwia produkty nie reagują z fenylhydrazyną, nawet w 150°, nie reagują z hydroksyloaminą. 2) Obydwia produkty rozpuszczają się zarówno w wodnym, jak w alkoholowym roztworze wodorotlenków alkalicznych, ale wodny 50% NaOH wytrąca je z roztworu. 3) Obydwia produkty nie zmieniają się zupełnie pod wpływem mieszaniny chromowej, ani pod wpływem nadmanganianu potasowego.

Substancja A, stapiana z KOH, daje sól w wodzie rozpuszczalną, która reaguje z jodkami alkilów.

Wszystkie powyższe własności zgodne są z własnościami fenantrydonu.

2,3'-Dwupirydylo-N''-metylo-2,3-pirydon-2''.



W tygielku stopiono 0,6 g chem. czyst. KOH; do ochłodzonego nieco stopu dodano 0,5 g dwupirydylo-pirydonu i ogrzano na małym

plomieniu. Wśród dymienia i sublimowania substancja organiczna stopiła się z KOH na żółty stop, który po ostygnięciu zakrzepł na grudki. Te po rozstarciu wsypano do rury, dodano 3 g jodku metylowego i ogrzewano w zatopionej rurze w temp. 150—160° w ciągu 4 godz. Masa po reakcyjna zabarwiona była na kolor brunatny. Przemyto ją zimnym alkoholem w celu rozpuszczenia jodu, a z rury wymyto gorącą wodą z małym dodatkiem tiosiarczanu sodowego. Po odsączeniu pozostał brunatny osad, który wygotowano acetonem. Przez przegotowanie roztworu acetonowego z węglem odbarwiono go całkowicie, poczem zagęszczono go do małej objętości. Wydzieliły się wtedy drobne igielki, trudno rozpuszczalne w gorącej wodzie. Te igielki przekrystalizowane z wody topiły się w 177—178° bez rozkładu.

3,405 mg. subst. dało 0,5929 cm³ N ($p=747$, $t=17,5^{\circ}$); dla C₁₂H₆ON₃ obl.: 19,91% N znal.: 20,11% N.

Odmienny sposób oddzielenia produktów reakcji Hofmanna. 8 g chemicznie czystego KOH rozpuszczono w wodzie, dodano 5,38 g bromu w temp. —8°. Po rozpuszczeniu bromu wsypano 4 g drobno sproszkowanej dwuaminy kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego. Rozpuszczanie jej trwało około 10 minut, poczem ogrzewano na łaźni wodnej w ciągu 40 minut. W temperaturze 40—50° wydzielił się osad *N,N'*-karbonylo-dwuamino-dwupirydylu, który odsączono. Przesącz wytrącono na zimno dużym nadmiarem 50% NaOH. Wydzielił się obfity osad, który po przesączeniu i wysuszeniu ekstrahowano w aparacie Soxhleta suchym benzenem. Do benzenu przechodził tylko dwuamino-dwupirydylo. Po ukończonej ekstrakcji osad, pozbawiony już dwuaminy, rozpuszczono w wodzie i dodano kwasu solnego prawie do zubożenia. Wtedy wydzieliły się drobne igielki, które przesączono i przemyto wodą.

Stosunek ilościowy otrzymanych w ten sposób produktów reakcji był następujący: *N,N'*-karbonylo-dwuamino-dwupirydylu 0,8 g t. j. 23% wyd. teor.; dwuamino-dwupirydylu 1,3 g t. j. 42,3% wyd. teor.; dwupirydylo-pirydonu 0,65 g t. j. 20% wyd. teor.

Wszystkie temperatury topnienia powyżej 200° oznaczano w stopionej mieszaninie NaNO₃ i KNO₃ (1:1), używając termometru skróconego; można je więc przyjąć za skorygowane.

Streszczenie wyników.

Przeprowadzono próby rozszczepienia kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3'-dwukarboksylowego na izomery optyczne przez sporządzenie i rozdzielanie na frakcje soli tego kwasu z chininą i strychniną. Stwierdzono na podstawie pomiarów polaryzacji soli z chininą przekształcenie asymetryczne pierwszego rodzaju wymienionego kwasu. Otrzymano następujące pochodne 2,3'-dwupirydylu: ester metylowy obojętny, estry etylowe

kwaśny i obojętny kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowego, dwuaminy kwasu 2,3'-dwupirydylo 2',3-dwukarboksylowego, 2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydyli, jego chlorowodurek i metylojodek, oraz tlenek 2,3'-dwupirydylienu.

Stwierdzono, że podczas zamiany kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego na dwuamino-dwupirydyli drogą reakcji Hofmanna, tworzą się jako produkty uboczne 2,3'-dwupirydylo-2',3-pirydon-2'', oraz *N,N'*-karbonylo-2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydyli. Budowę 2,3'-dwupirydylo-2',3-pirydonu-2'' ustalono na podstawie przeprowadzenia go w pochodną metylową. Budowę *N,N'*-karbonylo-2',3-dwuamino-2,3'-dwupirydyli oznaczono przez otrzymanie tego samego związku na drodze kondensacji dwuamino-dwupirydyli z mocznikiem oraz przez sporządzenie jego pochodnej dwumetylowej.

Panu Prof. L. Szperlowi za Jego życzliwe interesowanie się moją pracą składam wyrazy serdecznego podziękowania.

R é s u m é.

On a essayé de dédoubler l'acide 2,3'-dipyridyle-2',3-dicarbonique en antipodes optiques, par l'intermédiaire de ses sels de strychnine et de quinine. En mesurant le pouvoir rotatoire de ces sels on a constaté que l'acide nommé ci-dessus subit une inversion asymétrique du premier type.

On a préparé par les réactions habituelles l'éther diméthylque, les éthers mono- et diéthylque et l'amide de l'acide 2,3'-dipyridyle-2',3-dicarbonique. La transposition d'Hofmann de l'amide en amine correspondante fournit la 2,3'-dipyridyle-2',3-diamine, caractérisée par son chlorhydrate et son iodométhylate. On a constaté que la réaction susdite fournit en outre la 2,3'-dipyridyle-2',3-pyridone-2'' et la 2,3'-dipyridyle-*N,N'*-carbonyle-2,3-diamine. On a transformé la dipyridyle-pyridone en dérivé méthylé, ce qui a permis de déterminer sa constitution. Pour déterminer la constitution de la dipyridyle-carbonyle-diamine on a exécuté sa synthèse par une condensation de la dipyridyle-diamine avec la carbamide et de plus on a préparé son dérivé diméthylé.

La 2,3'-dipyridyle-2',3-diamine diazotée a donné comme produit l'oxyde du 2,3'-dipyridylène.
