

NOWA METODA IDENTYFIKACJI AMIN I FENOLI

Jerzy WOLIŃSKI, Daniela BUZA, Eugenia CZERWIŃSKA-FEJGIN,
Wacław ZAMŁYŃSKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Opracowano nową metodę identyfikacji amin i fenoli, polegającą na otrzymaniu stałych, krystalicznych pochodnych kwasu dwufenylooctowego. Podczas ogrzewania fenylobenzoilodwuazometanu (tzw. azibenzilu) powstaje dwufenyloketen reagujący natychmiast z substancjami posiadającymi grupy $-NH_2$, $=NH$ i $-OH$, w wyniku czego otrzymuje się odpowiednie amidy lub estry kwasu dwufenylooctowego.

Identyfikacja niewielkich ilości substancji organicznych polega najczęściej na otrzymaniu w możliwie najprostszy sposób zdefiniowanych pochodnych krystalicznych i oznaczeniu ich temperatury topnienia.

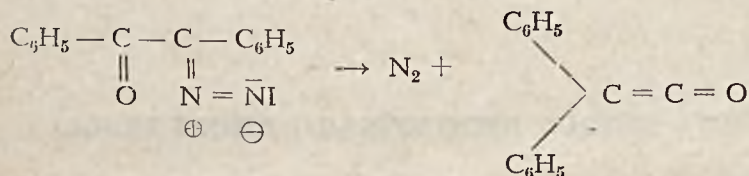
W celu identyfikacji amin otrzymuje się najczęściej pochodne acetylowe i benzoilowe, czasami jednak pochodne te są ciekłe lub posiadają bardzo niskie temperatury topnienia, trudno więc stwierdzić, z jaką aminą miano do czynienia.

Przy identyfikacji aminoalkoholi, aminoestrów i fenoli napotyka się prawie zawsze na bardzo duże trudności związane z wielofunkcyjnością analizowanego preparatu lub niemożliwością otrzymania jednoznacznych, stałych pochodnych krystalicznych.

Zagadnienie upraszcza się w sposób zasadniczy, o ile do identyfikacji wykorzysta się substancję o dużym ciężarze cząsteczkowym, reagującą tylko z grupą funkcyjną związku i dającą z aminami, aminoalkoholami, aminoestrami i fenolami stałe krystaliczne pochodne.

Dwufenyloketen daje z wymienionymi substancjami związki tego typu. Otrzymanie dwufenyloketenu jest jednak dość skomplikowane, poza tym nie można go traktować jako typowy odczynnik organiczny, nie daje się on bowiem przechowywać przez dłuższy okres czasu.

Materiałem wyjściowym do otrzymywania dwufenyloketenu jest fenylbenzoilodwuazometan (tzw. azibenzil) związek stabilny w niskich temperaturach, rozkładający się jednak w temp. 60° C z wydzieleniem azotu i wytworzeniem dwufenyloketenu zgodnie z równaniem:

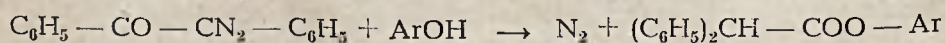
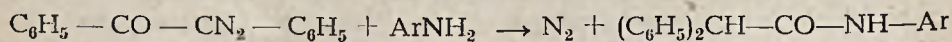


Zajmując się przez pewien okres czasu reakcjami azibenzilu oraz badając jego rozkład do dwufenyloketenu stwierdzono, że można go wykorzystać do identyfikacji amin i fenoli.

Reakcje przeprowadzano zawsze w roztworze benzenowym, ogrzewając aminy lub fenole z niewielkim nadmiarem azibenzilu w ciągu ok. 30 minut na łaźni wodnej. Koniec reakcji jest łatwy do uchwycenia, zanika bowiem początkowe intensywne pomarańczowe zabarwienie roztworu oraz przestają wydzielać się pęcherzyki azotu.

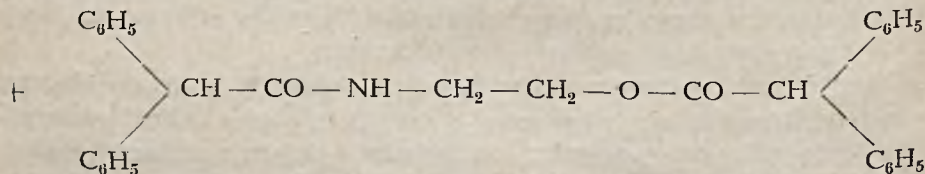
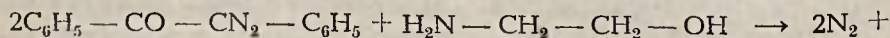
Produkt reakcji krystalizuje po ochłodzeniu roztworu lub oddestylowaniu części rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przebieg reakcji z aminami i związkami wodorotlenowymi przedstawić można przy pomocy następujących równań:



Tworzą się wówczas dwufenyloacetamid oraz ester kwasu dwufenylooctowego.

W przypadku aminoalkoholi reagują obydwie grupy funkcyjne np.:



Ponieważ większość otrzymanych przez autorów pochodnych kwasu dwufenylooctowego nie była dotąd opisana lub też otrzymane zostały one w zupełnie inny sposób, w części doświadczalnej podano pełne analizy oraz odnośniki do literatury, o ile związek był już znany.

Tablica 1. Pochodne dwufenyloacetylowe amin

Lp.	Aminy	t.t. pochodnej dwufenyloacetylowej °C	Krystalizowano z:	A n a l i z a										Lite- ratu- ra
				O b l i c z o n o %					Z n a l e z i o n o %					
				C	H	N	Cl		C	H	N	Cl		
1	anilina	181—183	benzen + benzyna	83,59	5,96	4,87		83,91	6,1	5,2				2
2	o-toluidyna	148—150	"	83,68	6,35	4,05		83,89	6,5	4,7				
3	p-toluidyna	174—176	"	83,68	6,35	4,05		83,96	6,6	4,8				3
4	o-nitroanilina	183—189	kwasy octowy	72,27	4,85	8,43		72,11	4,9	8,6				4
5	p-nitroanilina	189—190	"	72,27	4,85	8,43		72,41	5,0	8,6				
6	p-chloroanilina	173—175	czterochlorek węgla	74,64	5,01	4,35	11,02	74,71	5,2	4,5	11,3			
7	1-nafityloamina	167—168	benzyna	85,43	5,67	4,15		85,62	5,9	4,3				
8	2-nafityloamina	192—193	benzen + benzyna	85,43	5,67	4,15		85,72	5,6	4,4				3
9	kwasy entranilouy	220—222	"	76,11	5,17	4,23		76,32	5,4	4,1				
10	p-aminobenzoesan n-butylu	111—113	"	77,50	6,50	3,61		76,82	6,71	3,8				
11	izoforyloamina	153—154	benzyna	82,84	8,16	4,20		83,01	8,3	4,3				
12	N-metyloizoforylo- amina	86—88	"	82,95	8,41	4,03		83,12	8,6	3,7				
13	2-aminoetanol	113—115	benzen + benzyna	80,05	6,08	3,11		79,82	6,1	3,4				

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie fenylobenzoilodwuazometanu (azibenzilu)

Związek ten otrzymano z dwubenzoilu, modyfikując znane przepisy z Organic Syntheses¹).

30 g (0,134 mola) monohydrazonu dwubenzoilu miesza się w moździerzu z 60 g (0,28 mola) żółtego tlenku rtęciowego i 15 g bezwodnego siarczanu sodowego, następnie mieszaninę przenosi się do 500 ml butelki, dodaje 200 ml suchego eteru oraz 4 ml nasyconego zimnego alkoholowego roztworu KOH i zamyka doszlifowanym korkiem. Mieszaninę wstrząsa się silnie ok. 15 min w temp. pokojowej, następnie sączy i osad przemywa kilkakrotnie eterem do uzyskania bezbarwnych przesączy. Połączone przesącze eterowe odparowuje się do sucha w temp. 30—40°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Destylacja pod normalnym ciśnieniem powoduje zazwyczaj wybuchowy rozkład produktu.

Pomarańczowy, krystaliczny azibenzil suszy się w eksykatorze próżniowym i oczyszcza przez krystalizację z suchego eteru.

Azibenzil przechowuje się w lodówce w szczelnie zamkniętych słoikach; nie zmienia on wówczas swych własności w ciągu wielu tygodni.

Wydajność 26—28 g czyli 87—94%.

Otrzymywanie pochodnych amin

Do roztworu 0,01 mola aminy w 5 ml suchego benzenu dodano roztwór 0,011 mola azibenzilu w 5 ml tego samego rozpuszczalnika. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 30—40 minut na łaźni wodnej w temperaturze 60—70°C (temperatura łaźni). W czasie ogrzewania stopniowo ustawało wydzielanie się azotu i zanikało pomarańczowe zabarwienie roztworu. Po ochłodzeniu z roztworu wydzielaly się kryształy dwufenyloacetamidu z wydajnością 70—80%, które oczyszczano przez krystalizację (Tabl. 1).

Otrzymywanie pochodnych fenoli

Do roztworu 0,02 mola fenolu w 25 ml suchego benzenu dodano 0,024 mola azibenzilu, następnie mieszaninę ogrzewano ostrożnie na łaźni wodnej w ciągu 20—30 min, przy czym roztwór odbarwiał się i przestawał pęknąć. Temperaturę łaźni podwyższano i roztwór ogrzewano do wrzenia w ciągu 10—15 min, a następnie rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydzielony stały produkt przemywano w celu usunięcia smolistych substancji niewielką ilością eteru naftowego i oczyszczano przez krystalizację. Wydajność 45—60% (Tabl. 2).

Tablica 2. Pochodne dwufenyloacetylowe fenoli

Lp.	Fenol	t. t. dwufenylooctanu °C	Krystalizowano z	A n a l i z a						Literatura
				Obliczono %			Znaleziono %			
				C	H	N	C	H	N	
1	fenol	66-67	benzyna-metanol	83,3	5,59		83,5	5,9		3,5
2	o-krezol	87-88	"	83,4	6,0		83,7	6,1		
3	p-krezol	76-78	"	83,4	6,0		83,5	6,2		6
4	p-nitrofenol	89-90	metanol	72,1	4,5	4,2	72,1	4,7	4,3	
5	2-naftol	114-115	metanol etanol	74,2	5,4		74,3	5,7		

LITERATURA

1. *Org. Syntheses*, Coll. Vol II, London 1946.
2. Rahman A., Farooq M.O., *Ber.*, **86**, 945 (1953).
3. Staudinger H., *Ann.*, **356**, 81 (1907).
4. Van Alphen J., *Rec. trav. chim.*, **43**, 823 (1924).
5. Skraup Z., Binder O., *Ber.*, **62**, 1127 (1929).
6. Auwers K., Buwm H., Lorenz H., *J. prakt. Chem.*, **115**, 81 (1927).

Otrzymano 23. I. 1959

NEW METHOD OF AMINE AND PHENOL IDENTIFICATION

Jerzy WOLIŃSKI, Daniela BUZA, Eugenia CZERWIŃSKA-FEJGIN,

Wacław ZAMLYŃSKI

Department of Organic Chemistry, Polytechnic, Warszawa

In the course of studies on phenylbenzoidiazomethane (azibenzil) decomposition into diphenylketene it was found that some crystalline derivatives of NH_2 , NH and OH compounds are formed. In the reaction of azibenzil with amines and phenols diphenylacetic acid derivatives are formed, which exhibit sharply defined melting points and can be used for identification of amines and phenols.

Reaction was carried out in anhydrous benzene in 60°C , taking 10% excess of azibenzil. The reaction end can be easily confirmed, when the initial orange colour disappears and gas evolution ceases. The product crystallizes when the solvent is distilled off.

Diphenylacetyl derivatives of certain amines are quoted in the table 1, of phenols in the table 2.