

weight of the resulting solutions has aiming at to complete and correct older results. Measuring the viscosity some anomalies have been found and therefore it is possible to suppose. there takes place an increased molecular association, probably by hydrogen bridges.

*Department of Pharmacology
of the Slovak University, Bratislava.*

Literatúra:

1. Zipf: Z. physiol. Chem., **187**, 214 (1936). — 2. Seidell: Solubilities, Vol. I., 1177, Vol. II. 611, 3rd Ed. 1940-41. — 3. Labes: Arch. exp. Path. Pharm., **158**, 42—47 (1930). — 4. Paul, Rühl: Arch. Pharmaz., **277**, 105 (1939). — 5. Warsuran, Jampolskaja: Farmaceutičeskij Žurnal, **9**, 332—37 (1936). — 6. Lunge-Berl: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Erg. Bd. III., 746. — 7. Neuberg: Biochem. Z., **76**, 108 (1916).

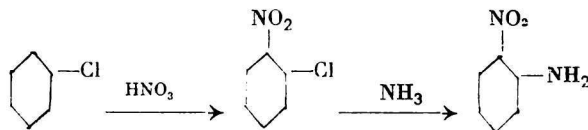
Rýchla príprava o-nitranilínu a o-fenyléndiamínu

DEZIDER TOMKULIAK

V literatúre udávané metódy na prípravu o-nitranilínu, ktorý je základným materiálom pre prípravu o-fenyléndiamínu, sú často veľmi nejasné a pri ich bližšom preskúšaní sa zistily aj značné diskrepancie a nedbalé údaje. Niektoré z metód sa v laboratóriu pre technické ťažkosti nedaly vôbec previesť, iné, najmä z patentovej literatúry, daly výťažky oveľa nižšie ako udávané. Niektoré majú zasa toľko obrátov, že prácu časove veľmi predlžujú. Hľadali sme preto predpis, ktorý by po prípadnej modifikácii umožnil získať aspoň 60% čistého kryštalického preparátu.

o-Nitranilín môžeme pripraviť dvoma spôsobmi. Alebo vpravíme aminoskupinu do molekuly nitrobenzénu, alebo nitroskupinu do molekuly anilínu.

Prvý spôsob, dnes takmer výlučne priemyslom používaný, vychádza z chlórbenzénu, ktorý sa nitruje. Získajú sa deriváty para a orto. Po rozdelení obidvoch derivátov zahrieva sa o-nitrochlórbenzén s amóniakom na 180°C pod tlakom.¹ Vplyvom nitroskupiny je chlór dosť pohyblivý a vymení sa pomerne ľahko za aminoskupinu:



Touto metódou sa dá pripraviť veľmi čistý o-nitranilín. Pre laboratórnu prípravu sa však nehodí, lebo bezpodmienečne vy-

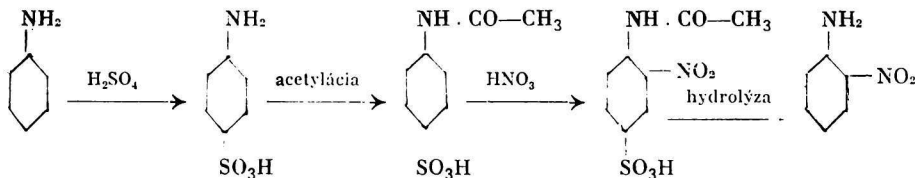
žaduje autokláv pre tlak 50 atm., ktorý nie je vždy k dispozícii a okrem toho príprava o-chlórnitrobenzénu v laboratóriu nie je práve pohodlná. Pri nitrovaní chlórbenzénu vzniká eutektikum, ktoré obsahuje iba 30% o-derivátu, zvyšok je p-derivát. Toto eutektikum sa dá rozdeliť len opakovanou destiláciou a vymrazovaním, čo prípravu veľmi predlžuje. Získaný p-derivát je pri laboratórnej príprave odpadkom, hoci pri technickej veľkovýrobe sa spracuje na p-nitranilín.

Z anilínu sa o-nitranilín dá pripraviť niekoľkými spôsobmi. Priama nitrácia anilínu kyselinou dusičnou, či už v roztoku kyseliny sírovej alebo bez nej, je preparatívne neupotrebitelná. Nielen že sa tu vytvorí mnoho dechtovitých látok, ale pri reakcii vznikajú aj všetky tri izoméry. Tieto sa síce dajú deliť na základe ich rôznej bazicity, ale toto delenie nie je rentabilné, lebo smes obsahuje len 5 až 10% o-derivátu.² Aby sa predišlo oxydácii aminoskupiny, chráni sa táto acetylovou, formylovou, benzoylovou, prípadne benzylidenovou skupinou a takto chránený anilín sa nitruje. Blokovaná aminoskupina diriguje nitroskupinu bez použitia kyseliny sírovej do polohy para a čiastočne do polohy orto. V prostredí kyseliny sírovej vzniká takmer výlučne p-derivát.³

Jediná metóda, ktorou sa dá pripraviť 75% o-derivátu a 25% p-derivátu bez ochrany p-polohy, je nitrácia v prostredí ľadovej kyseliny octovej a octového anhydridu. Vzniknutá smes sa delí na základe rozdielnej rozpustnosti acetylderivátov v 10%-nom alkoholickom ľúhu.⁴ Metóda síce poskytuje veľmi dobré výťažky, nemohli sme ju však použiť pre nedostatok acetanhydridu.

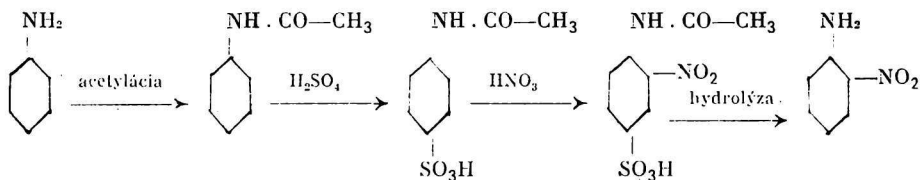
Aby nevznikol p-derivát, chráni sa p-poloha acetanilidu sulfoskupinou, ktorá sa po vykonanej nitrácii odstráni hydrolýzou varem s kyselinou sírovou 66%-nou. Môžeme tu postupovať dvoma spôsobmi:

1. Pripraviť z anilínu kyselinu sulfanilovú, túto acetylovať a nitrovať a nakoniec odštiepiť hydrolýzou i sulfoskupinou, i skupinu acetylovú:



Nevýhodou tejto metódy je, že sa musia izolovať tri medziprodukty, čo preparáciu zbytočne predlžuje.

2. Za počiatočnú surovinu zvoliť acetanilid. Tento sa najskôr sulfonuje, potom sa bez izolácie medziproduktov priamo nitruje a v reakčnej smesi sa hydrolýzou odštiepi i skupina sulfonová, i skupina acetylová:



Nevýhodou tejto metódy je, že sa musí pracovať pri teplote približne 0° C. Aby sa mohlo pracovať pri zvýšenej teplote, používa DRP 65212⁷ miesto acetanilidu ťažšie hydrolyzovateľný oxanilid. Pokúšali sme sa pracovať zpočiatku podľa tohoto patentu, ale výťažky boli veľmi nízke. Pri sulfonácii oxanilidu sa vylúčila taká hustá kaša sulfonovej kyseliny, že bolo potrebné zvýšiť množstvo pridanej kyseliny sírovej so šesťnásobku až na dvanásťnásobok, aby sa získala aspoň trochu miešateľná zmes. Toto nadbytočné množstvo kyseliny sírovej bolo pri ďalšom spracovaní veľkým balastom. Ani výťažok oxanilidu nebol uspokojujúci, rozhodli sme sa preto použiť acetanilidovú metódu.

Tu sa však ukázalo, že väčšina predpisov 50 i viac rokov starých dáva veľmi kolísavé výťažky. Príčin tejto nepravidelnosti je niekoľko. Jednou z nich je, že sa pridáva acetanilid k asi 20% oleu. Sulfonačná teplota nie je vôbec udaná,⁶) alebo je udaná iba veľmi neurčito (za chladenia).⁷ Pridávaním acetanilidu k oleu nastáva i pri mechanickom miešaní také lokálne prehriatie, že sa acetanilid zmydľuje, čo sa prejaví zreteľným zápachom kyseliny octovej. Pri nitrácii tvoria sa z voľného anilínu izoméry meta a para, ktoré produkt znečisťujú. Predpis sme pozmenili tak, že sa pracuje s roztokom acetanilidu v 1--2% oleu pri teplote 10--15° C a k reakčnej smesi sa osobitne pridáva 30% oleum, čím sa nielen zabráni lokálnemu prehriatiu, ale pracuje sa aj stále s malou koncentráciou olea. Sulfonácia sa dokončí pri teplote 40° C.⁸ Nitruje sa pri teplote 0° až 5° C. Údaje o teplote a trvaní hydrolyzy sa líšia. Najlepšie sa osvedčilo pridať toľko vody, aby bod varu bol asi 150° C. Var sa udržiava až do rozpustenia o-nitrosulfanilovej kyseliny a ešte asi 10 minút. V literatúre sa odporúča variť dlhšie, čo je však na škodu, lebo sa pri tom tvorí veľké množstvo dechtovitých látok a výťažok sa tým snižuje.

Surový produkt sa obyčajne čistí prekryštalovaním z vody alebo zo zriedeného alkoholu, pričom sa však nezíska úplne čistý preparát. Čistejšie prípravky sa získajú preháňaním vodnou parou, prípadne prehriatou vodnou parou, čím sa zvýši množstvo prechádzajúceho nitranilínu. Zvýšená teplota však zapríčiňuje tvorbu dechtovitých produktov. Dobre sa osvedčilo preháňanie prehriatou vodnou parou vo vákuu, ktorým sa dá pripraviť veľmi čistý preparát.

o-Nitranilín sa môže redukovať viacerými spôsobmi, napr.. cínom a kyselinou soľnou,⁹ chloridom cínatým a kyselinou soľ-

nou,¹⁰ alkalickým cínatanom,¹¹ zinkovým prachom a alkoholickým lúhom,¹² alkalickým ditioničitanom sodným,¹³ elektrolytickou redukciovou vo vodnom alkohole za prítomnosti octanu sodného atď. Zvolili sme katalytickú redukciovú vodíkom za prítomnosti Raney-niklu ako katalyzátora, lebo pri katalytickej redukcii netreba starať sa o odstránenie zoxydovaného redukčného činidla, čo uľahčuje spracovanie tak ľahko oxydovateľnej látky, ako je o-fenyléndiamín. Výťažky boli takmer kvantitatívne.

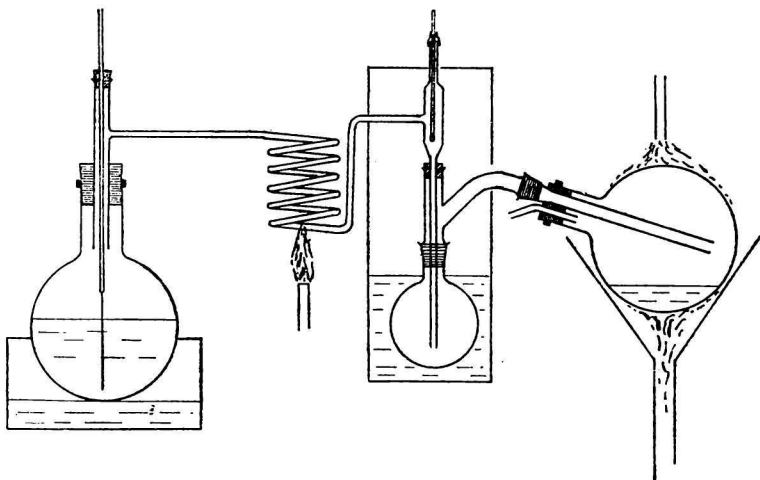
Časť experimentálna.

o-Nitranilín:

Do kadičky vysokého tvaru s obsahom 400 cm³ sa umiesti teplomer a niekoľkostupňový vrtný miešač. V takto upravenej nádobe sa ochladí smesou ľadu a soli 54 cm³ 1—2% olea a za stáleho miešania sa pridáva 54 g jemne rozpráskovaného kryštalického acetanilidu. Teplota sa má udržiavať v rozmedzí +10° až +15° C. Po pridaní všetkého acetanilidu prikvapkáva sa z deliaceho lievika 100 g 30—31%-ného olea tak, aby teplota nevybočila z uvedených medzí, a reakčná smes sa potom zahrieva na 40° C vo vodnom kúpeli asi 3 hodiny. Nato sa ochladí smesou ľadu a soli na 0° C a prikvapkáva sa z deliaceho lievika nitračná smes obsahujúca 30 g 85%-nej kyseliny dusičnej a 20 cm³ 1—2%-ného olea. Pridávať treba opatrne, aby teplota neprestúpila +5° C. Po pridaní všetkej nitračnej smesi mieša sa ešte 2 hodiny pri teplote približne 0° C. Utvorí sa roztok medovožltej farby, ktorý sa preleje do širokohrdlej baňky, kde sa k nemu pomaly pridáva 100 cm³ vody. Roztok sa samovoľne zahrieva, pričom sa odštiepuje acetylová skupina. Z reakčnej smesi sa po čase vylúči hustá žltá kaša kyseliny o-nitrosulfanilovej. Nato sa nasadí na baňku zpätný chladič a obsah sa varí až do rozpustenia žltej srazeniny a ešte asi 10 minút. Červeno-hnedý roztok sa po ochladení vleje do 4 litrov ľadovej vody. Vylúči sa pomarančovo žltá srazenina o-nitranilínu. Zvyšné množstvo o-nitranilínu sa vysráža po zneutralizovaní a zalkalizovaní kyseliny sírovej koncentrovaným vodným roztokom amóniaku. Pretože sa roztok pri neutralizácii značne zahrieva, treba ho chladiť, aby teplota neprestúpila nad 30° C. Po ochladení na +10° C sa matečný lúh stiahne násoskou a o-nitranilín sa odsaje a premyje zriedeným amóniakom. Ešte vlhký sa vloží do baňky prístroja pre prehánanie prehriatou vodnou parou vo vákuu (obr. č. 1). Baňka sa vyhreje vo vodnom kúpeli na 100° C a privádza sa 100° C teplá para, pričom sa udržiava vákuum asi 20 mm Hg. S vodnou parou destiluje pomarančovo žltý o-nitranilín, ktorý sa odsaje a vysuší v exsíkatori. Výťažok je 33—35 g ihličkovitých kryštalkov, b. t. 72.5° C, čo je 60,0 až 63,4% teórie.

o-Fenyléndiamín:

Do baňky hydrogenačného prístroja sa pridá 55.2 g o-nitranilínu, 10 g dobre od alkoholu okvapkanej pasty Raney-niklu a spláchnuť.



ne sa 200 cm³ 96 %-ného alkoholu. Potom sa pridá 1 cm³ 10 %-ného hydroxydu sodného a hydruje sa za pretlaku asi 1 atm. pri teplote asi 70⁰ C až do ukončenia absorpcie vodíka. Roztok zpočiatku červenohnedý zmení pred koncom hydrogenácie farbu do hnedožltá. Celá hydrogenácia trvá asi 2 hod. Po ukončení hydrogenácie sa reakčná smes nechá vychladnúť asi na 40⁰ C. Katalyzátor sa odsaje, premyje 100 cm³ horúcej vody a môže sa potom po osobitnom premytí vodou a alkoholom ešte asi 2—3 razy použiť na novú hydrogenáciu.

Roztok pri filtrovaní značne otmavie, preto doň pridáme asi 2 g ditioničitanu sodného. Tekutina sa vo vodíkovej atmosfére za sníženého tlaku pri teplote asi 60⁰ C odparí do sucha. Pevný zvyšok v baňke sa rozpustí v 200 cm³ vriacej vody a odfarbí sa pred filtráciou aktívnym uhlím. Hnedo zafarbený filtrát sa odfarbí prídavkom malého množstva ditioničitanu sodného. Roztok sa rýchle ochladí na +5⁰ C, čím sa väčšina o-fenyléndiamínu vylúči ako takmer bezfarebné lístky. Tieto sa odsajú, premyjú malým množstvom ľadovej vody a vysušia sa vo vákuovom exsikátore. Filtrát sa zahustí pri sníženom tlaku vo vodíkovej atmosfére asi na 30 cm³. Vylúčený o-fenyléndiamín sa rozpustí zohriatím na 100⁰ C, pridá sa malé množstvo aktívneho uhlia a ditioničitanu sodného a po filtrácii sa rýchle ochladí na +5⁰ C. Získa sa tak ešte asi 5—6 g látky, ktorá sa pridá k hlavnému podielu. Celkový výťažok je 39—41 g o-fenyléndiamínu, b. t. 103⁰ C, čo je 90,3—95% teórie.

S ú h r n:

Upravením reakčných podmienok pri príprave o-nitranilínu z acetanilidu a použitím prehánania o-nitranilínu prehriatou vodnou parou vo vákuu získal sa preparát s b. t. 72,5⁰ C. Výťažky boli 60—63,4% a pracovná doba sa skrátila na 12 hodín.

Z o-nitranilínu sa pripravil redukciovú vodíkom pri použití Raney-niklu ako katalyzátora o-fenyléndiamín, b. t. 103° C, s výťažkom 90—95% teórie.

*Ústav organickej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

S u m m a r y.

Rapid preparation of o-nitraniline and o-phenyldiamine. Modifying some conditions during the preparation of o-nitraniline from acetanilide and melting o-nitraniline by overheated water in a vacuum a substance of m. p. 72,5°C has been got. Extractions of 60,0 — 63,4% have been gained and the time of preparation has been shortened on 12 hours.

By a reduction with hydrogen and using Raney-nickel as catalysing substance, o-phenyldiamine m. p. 103°C has been got, gaining 90 — 95% of the theoretical proposal.

*Institute of Organic Chemistry
on the Slovak High Technical Coledge, Bratislava.*

1. G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlenteers; č. vydanie sv. I., E. Ferber, Die Rohmaterialien (Braunschweig 1926), 182. 2. Bruns: Ber., 1954 (1895). 3. Hollemann, Hartogs, van der Linden: Ber. 44, 710 (1911). 4. Witt, Utermann: Ber. 39, 3903 (1906) 5. Sakellarios: Ber. 58, 2286 (1925) 6. Nietzki, Beckiser: Ber. 18, 295 (1885); Turner: Ber. 25, 986 (1892). 7. Wülfing: DRP 65212; Frdl. 3, 44 a DRP 66060; Frdl. 3, 45. 8. Jungahn: Ber. 33, 1366 (1900). 9. Zincke, Sintenis: Ber. 6, 123 (1873); Hübner: Ann. 209, 361 (1881). 10. Goldschmidt, Ingebrochtsen: Z. physik Chem. 48, 448 (1904) 11. Godschmidt, Eckhardt: Z. physik. Chem. 56, 400 (1906) 12. Hinsberg, König: Ber. 28, 2947 (1895); Organic syntheses, Coll. Vol. 2. 501, New York. 13. Borsche: Chem-Zentr. 1909, II, 1550 14. Rhode: Z. Elektrochem. 7, 339 (1900).

REFE R Á T Y

NOVÉ NÁHLADY NA CHEMICKÉ VÄZBY

MIROSLAV ZIKMUND

Od čias *Lavoisierových* (1743—1794), do ktorých môžeme klásť prvopočiatky vedeckého chemického bádania, až do začiatku 20. storočia boli náhlady na chemické väzby veľmi primitívne a nedokonalé. Predpokladalo sa, že všetky slúčeniny bez ohľadu na skupenstvo sú složené z molekúl navzájom rozlíšiteľných, ktoré obsahujú určitý a v danej slúčenine vždy ten istý počet atomov. Súdržnosť atomov v molekule sa pripisovala pritažlivým silám, zapríčineným tzv. „chemickou afinitou“, ktorej sídlo podľa týchto predstáv bolo v bodoch pritažlivosti na povrchu atomu. Ich počet