

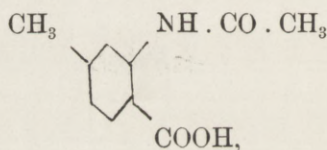
O amidynach kwasów antranilowych,

Podali

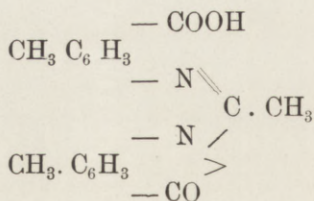
Mieczysław Kowalski i Stefan Niementowski.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. d. 3 marca 1897 r.;
ref. czł. Olszewski.

Badając przed laty pochodne kwasu m-homoantranilowego, spostrzegł jeden z nas, że pod wpływem bezwodnika kwasu octowego powstaje czasem obok kwasu o-acetamido-p-toluyłowego



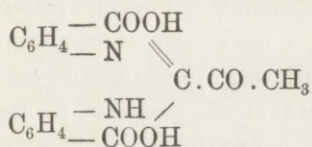
który topnieje w temperaturze 183°C, inna jeszcze materya, krystalizująca się w białych blaszkach o temperaturze topliwości 294°C. Wbrew pierwotnemu przypuszczeniu, że materya ta jest pochodną zanieczyszczeń kwasu m-homoantranilowego, okazało doświadczenie, że jest to wewnętrzny bezwodnik kwasu etenyl-di-homoantranilowego



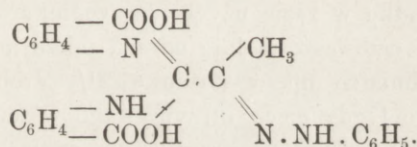
a więc związek należący do grupy znanych od dawna aromatycznych zasad amidynów.

Wykrycie tej materii było pobudką do poszukiwań analogicznych związków pochodnych kwasu antranilowego, który w porównaniu z poprzednim dla tego był do użycia korzystniejszy, że jako produkt handlowy umożliwiał operowanie z większymi ilościami materiałow. Dzięki tej okoliczności poznaliśmy w tym przypadku pewne, od amidynów wyżej topniejące ciała, które odznaczają się wspaniałą fluorescencyą w roztynach zgęszczonego kwasu siarkowego. Niestety chemicznej natury tych ciał nie określiliśmy dotąd dokładnie.

Przy sposobności innych prac, których celem była synteza kynuryny, pewnego oxypochodnego chinoliny, zauważyliśmy, że wytwory działania kwasu pyrogronowego na kwas antranilowy mogą być zależnie od warunków reakcyi bardzo różne. W bezpośrednim działaniu obydwu tych ciał, wywołanem przez ogrzanie ich samych lub z dodatkiem obojętnego rozczynnika jak np. toluolu, powstaje znów amidin:



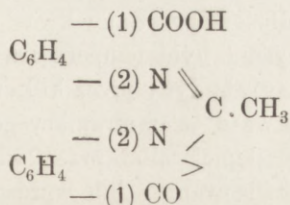
zawierający jeszcze ketonową grupę kwasu pyrogronowego, reagujący zatem z fenylhydracyną, przez co powstaje odpowiedni hydracon



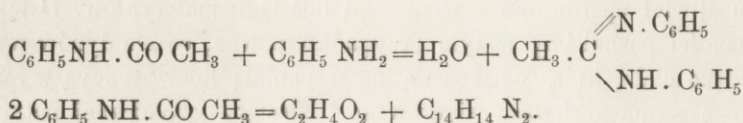
Naturalnie, że zupełnie podobne wytwory otrzymaliśmy także z kwasu m-homoantranilowego.

Wszystkie te związki amidynowe poznane w rozmaitych okolicznościach i z różnych względów, opiszemy razem w niniejszej rozprawce, jako ciała przynależne do tej samej grupy połączeń.

Bezwodnik kwasu etenyldiantranilowego.



Pochodne amidynowe uważa się zwykle jako wytwory działania czynników kondensujących na mieszaniny aminów z acydyłowaniami aminami lub na same acydylozwiązki aminów. Najprostsza z amidynów, etenyldianilina powstaje zatem dwoma drogami, wyrażonemi przez równania :



Otrzymuje się je dogodnie przez działanie ciał takich, jak trójchlorek lub pięciochlorek fosforu i t. p. Okazuje się jednak, że i czynniki znacznie słabiej wodę absorbujące przez długotrwałe działania, doprowadzają jakościowo do tego samego rezultatu, jakkolwiek naturalnie z mniej pomyślnym wynikiem ilościowym. I tak np. nieraz już zauważono powstanie bardzo małej ilości etenyldianiliny w długo trwającym procesie acetylowania aniliny lodowym kwasem octowym. Podobnie też rzecz przedstawia się i na kwasie antranilowym. Nie wystarcza tu, co prawda, działanie lodowego kwasu octowego, ten bowiem nawet po kilkogodzinnem gotowaniu nie zamienia kwasu antranilowego w amidyn, a nawet nie tworzy uchwytnych ilości kwasu acetantranilowego, co przypisać należy dość wyraźnej kwasowości tej zasady. Reakcyja wprowadzenia grupy acetylowej w miejsce atomu wodu grupy amidowej odbywa się gładko w razie użycia bezwodnika octowego w miejsce lodowego kwasu octowego, a daje odrazu także amidyny, jeżeli bezwodnika użyto w nadmiarze np. w stosunku $2\frac{1}{2}$ drobinę na 1 drobinę kwasu antranilowego i gdy ciecz utrzymywano w temperaturze wrzenia przynajmniej z 50 godzin; w przeciwnym razie nie tworzą się amidyny. Proces ich wytworzenia można przyspieszyć i we względzie wydajności ulepszyć przez wprowadzenie w system czynników kondensujących, np. chlorku cynkowego, lub zastępując kwas antranilowy, gotowym już kwasem acetantranilowym, to znaczy, ogrzewając tę materję z bezwodnikiem octowym lub chlorkiem cynkowym, jako czynnikami kondensującymi. W pierwszym razie powstaje mieszanina dwóch amidynów, w drugim tworzą się jeszcze inne ciała topniejące powyżej 300° , i to w tem większych ilościach, im dłużej ogrzewano kwas acetantranilowy z chlorkiem cynkowym i im wyższą była temperatura kąpieli.

Jeżeli wytworzyliśmy amidyny przez kilkunastogodzinne lub nawet kilkudniowe gotowanie kwasu acetantranilowego z bezwodnikiem octowym, to izoluje się je najlepiej albo przez wlanie wytworu działania w wodę i następne krystalizowanie, lub wprost krystalizując wytwór

gotowania z wysokoku etylowego. W każdym przypadku oddziela się najłatwiej rozpuszczalne frakcje, zawierające pięknie krystalizujący kwas acetantranilowy, od frakcyj trudniej rozpuszczalnych, które topnieją zwykle w granicy 240 do 250° z wyszumieniem, a które są właśnie podług wyników licznych rozbiórów mieszaniną dwóch amidynów: kwasu etenyldiantranilowego i jego wewnętrznego bezwodnika. Mieszanki te krystalizują się wspólnie w doskonale wykształconych słupach, zakończonych piramidą.

I. 0.2192 gr. materji osuszonej na powietrzu dały 20.3 cm³ azotu w 19.5°C, pod ciśnieniem słupa rtęci 733 mm., to odpowiada 0.022431 gr. azotu.

II. 0.2315 gr. istoty dały 0.5550 gr. bezwodnika węglowego i 0.1040 gr. wody.

III. 0.2343 gr. istoty dały 0.5603 gr. bezwodnika węglowego i 0.1357 gr. wody.

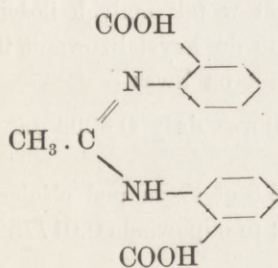
IV. 0.2587 gr. istoty dały 0.6203 gr. bezwodnika węglowego i 0.1147 gr. wody.

V. 0.2381 gr. istoty dały 0.5673 gr. bezwodnika węglowego i 0.1033 gr. wody.

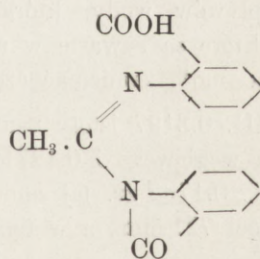
Znaleziono

	I	II	III	IV	V
C	—	65.35	65.22	65.39	64.98
H	—	4.99	6.43	4.92	4.81
N	10.23	—	—	—	—

Oblicza się dla :



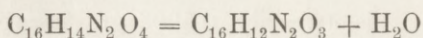
C ₁₆	192	64.43
H ₁₄	14	4.70
N ₂	28	9.39
O ₄	64	21.47
	298	99.99



C ₁₆	192	68.57
H ₁₂	12	4.28
N ₂	28	10.00
O ₃	48	17.14
	280	99.99

Trzy pierwsze rozbiory odnoszą się do materyi tego samego otrzymania, z innej partyi pochodziła materya rozebrana pod IV i V. Ponieważ znalezione liczby wskazywały, że ciała rozbierane zawierały przymieszkę bezwodnika kwasu etenyldiantranilowego, co zresztą potwierdzały nie dość wyraźne temperatury topienia się, więc, by poznać najpierw własności czystego bezwodnika, starałem się wytworzyć go w stanie wolnym od kwasu etenyldiantranilowego. W tym celu suszyłem ciało rozbierane w dwóch ostatnich analizach, ktorego temperatura topliwości leżała w 234^o, w suszarce w temperaturze 107^o C do stałej wagi:

0.4640 gr. istoty straciły przytem 0.0290 gr. wody, to odpowiada 6.25%, podczas gdy utracie wody w przejściu z kwasu etenyldiantranilowego do wewnętrznego bezwodnika



odpowiadałyby utrata wagi 6.04%. Rozebrałem potem w ten sposób osuszoną materyę z następującym skutkiem:

VI. 0.2484 gr. istoty dały 0.8093 gr. bezwodnika węglowego i 0.1090 gr. wody.

VII. 0.0719 gr. tej samej materyi dały 6.7 cm³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 730 mm., w temperaturze 15^o C; to odpowiada 0.007532 gr. azotu.

Wreszcie rozbierałem jeszcze bezwodnik, który przygotowałem w następujący sposób: Trzechkrotnie z wysoku krystalizowany surowy amidyn, osuszyłem do stałej wagi w 120 — 130^o, potem przekrystalizowałem go z lodowego kwasu octowego, a to, by uniknąć hydrolitycznych wpływów wody, która widocznie nawet w tak małych ilościach, jak te, które są zawarte w używanym zwykle do krystalizowania 96% wysoku, może zamieniać częściowo bezwodnik na kwas.

VIII. 0.3197 istoty osuszonej w ekcykatorze dały 0.8093 gr. bezwodnika węglowego i 0.1271 gr. wody.

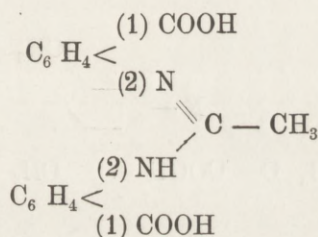
IX. 0.1732 gr. tej samej istoty dały 15.8 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 721 mm., a w temperaturze 13^o C; to odpowiada 0.017752 gr. azotu.

Znaleziono:

	VI	VII	VIII	IX
C	69.97	—	69.03	—
H	4.87	—	4.41	—
N	—	10.46	—	10.24.

W dwu ostatnich rozbiórach znalezione wartości dowodzą, że w powyższy sposób przysposobiona materya była czystym bezwodnikiem wewnętrznym kwasu etenyldiantranilowego. Z lodowego kwasu octowego, w którym stosunkowo rozpuszcza się najłatwiej, krystalizuje się w białych dość szerokich, pozrastających blaszkach, z wysokoku w zbitych kryształach, zwykle brunatnawo zabarwionych. Ogrzewany w rurce włoskowej około 240° mięknie, stapia się zupełnie w klarowny żółty olej w 248°. W organicznych rozczynnikach materya ta w ogóle ciężko się rozpuszcza, w eterze i benzolu prawie nierozpuszczalna, miernie rozpuszczalna w gorącym wysokoku, dość łatwo we wrzącym acetonie i lodowym kwasie octowym. W wodzie nierozpuszczalna. Ma własności wybitnego kwasu; rozpuszcza się w amoniaku, w ługach i węglanach alkalicznych; strąca się prawie bez zmiany z owych rozczyńców za pomocą mineralnych kwasów. Dopiero przez dłuższe gotowanie wodnego rozczyńca soli sodowej ulega zupełnej hydrolizie, przechodząc w :

Kwas etenyldiantranilowy.



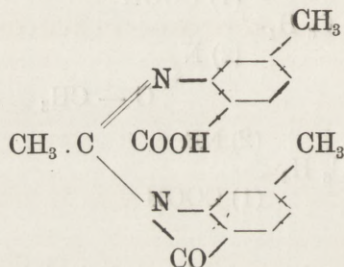
Gdy opisany powyżej czysty bezwodnik lub surowy amidyn gotuje się z sześć do dziesięciu godzin z rozczyńcem węglanu sodowego pod chłodnikiem w stosunku np. 6 gr. bezwodnika na 24 gr. węglanu sodowego rozpuszczonego w 150 gr. wody i potem z ostygłej cieczy kwasem solnym wydzieli się materyę organiczną, to po przekrystalizowaniu z wysokoku znajduje się zwykle jej temperaturę topliwości w 226° a w rozbiórce liczby odpowiadające kwasowi etenyldiantranilowemu. Zdarza się jednak czasem, że pomimo zachowania wszystkich powyższych warunków odzyskuje się napowrót niezmienioną pierwotną materyę, przypadek, w którym tylko powtórzenie całego postępowania doprowadza do ostatecznego celu. Jest to więc reakcyja, jak wiele innych przypadków hydrolitycznych, bardzo kapryśna.

I. 0.2323 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.5525 gr. bezwodnika węglowego i 0.0999 gr. wody.

	Oblicza się		Znaleziono
	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \end{array}$		I
C_{16}	192	64.43	64.86
H_{14}	14	4.70	4.77
N_2	28	9.39	—
O_4	64	21.47	—
	<hr/>	<hr/>	
	298	99.99.	

Kwas etenyldiantranilowy krystalizuje się w długich przejrzystych igłach, topniejących w temperaturze 226°. W organicznych rozczynnikach kwas ten rozpuszcza się w ogóle trochę łatwiej aniżeli jego wewnętrzny bezwodnik. W obec alkaliów i mineralnych kwasów zachowuje się zupełnie tak samo jak bezwodnik etenyldiantranilowy.

Bezwodnik kwasu etenyldi-m-homoantranilowego.



Wspomniano już na wstępie, że tworzenie się tej materii zauważono w jednym z doświadczeń acetylowania kwasu m-homoantranilowego. Mianowicie ogrzewano wówczas 28 gr. surowego kwasu m-homoantranilowego o temperaturze topliwości 160—170° z 20 gr. bezwodnika octowego pod podniesionym chłodnikiem do wrzenia przez cztery godziny, poczem wytwór działania wiano do wody, pod którą olej powoli się zestalił. Po trzech dniach zakrzepłą masę przemyto wodą i przekrystalizowano z wysokoku. Otrzymano przytem 6 gr. istoty, która miękła w 250° a topniała około 275°, prócz kwasu acethomoantranilowego, który z ługów frakeyi poprzedniej wydzielono wodą. Pierwsza, wyżej topniejąca i trudniej w wysokoku rozpuszczalna część była mieszaniną dwu ciał, z nich jedno skryształowało się w białych połyskujących blaszkach, drugie w ciemnych kuleczkach. Przy powtórnem krystalizo-

waniu z wysoko ciemno brunatne kuleczki, jako trudniej rozpuszczalne, pozostają na sączku. W przesączach zawarta istota wydziela się w białych łuskach, które po kilkakrotnem krystalizowaniu z wysoko topniały stale w 293° C.

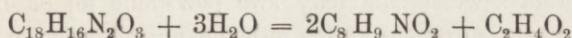
I. 0.2245 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.5797 gr. bezwodnika węglowego i 0.1091 gr. wody.

II. 0.1892 gr. tej samej materji dały 15 cm³ azotu pod ciśnieniem barometrycznem 741 mm. słupa rtęci, w temperaturze 15°, to odpowiada 0.01718215 gr. azotu.

Oblicza się

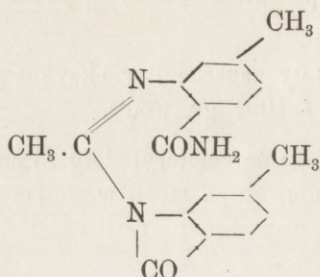
dla CH ₃ . C	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} / \text{COOH} \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CO} \end{array} \end{array}$	Znaleziono		
		I	II	
C ₁₈	216	70.13	70.42	—
H ₁₆	16	5.19	5.39	—
N ₂	28	9.09	—	9.08
O ₃	48	15.59	—	—
	308	100.00.		

Bezwodnik kwasu etenyldihomoantranilowego top. w 293°. Kryształuje się w białych łuskach, które w eterze i wodzie są praktycznie nierozpuszczalne, bardzo trudno rozpuszczalne w gorącym benzolu, łatwiej w wysokoku. Już na zimno łatwo rozpuszczalne w acetonie i lodowym kwasie octowym. Materja ta rozpuszcza się na zimno w roztworach wodników i węglanach alkalicznych, co dowodzi obecności jednej niezmienionej jeszcze grupy karboxylowej; z roztworów takich kwasy mineralne osadzają ciało pierwotne, o niezmienionej temperaturze topliwości 293°. Jeżeli roztwór w wodniku sodowym gotuje się czas dłuższy pod podniesioną rurą chłodnikową a potem zobojętni kwasem solnym, to z roztworu wykrystalizowuje kwas m-homoantranilowy, temp. topliwości 177° z rozkładem. W tym razie następuje tedy zupełny rozkład drobin amidinu, podług równania



reakcyą, która w fazie pośredniej przechodzi niewątpliwie przez kwas etenyldihomoantranilowy.

Bezwodnik i amid kwasu etenyldihomoantranilowego.

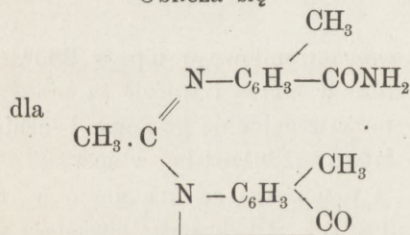


Trudno w wysokoku rozpuszczalne ciemne kuleczki, o których była mowa w poprzednim ustępie, przekrystalizowano ze znacznych ilości wrzącego wysokoku. Po ostygnięciu cieczy wydzielily się one w niewyraźnie wykształconych, pozrastalych brunatnych płytках, które topniały w temp. 278°.

I. 0.1995 gr. istoty dały 0.5107 gr. bezwodnika węglowego i 0.1055 gr. wody.

II. 0.1268 gr. tej samej materji dały 15.5 c³ azotu pod ciśnieniem barometrycznym 738 mm. słupa rtęci, w temperaturze 13.8°C., to odpowiada 0.0177165 gr. azotu.

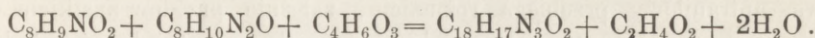
Oblicza się



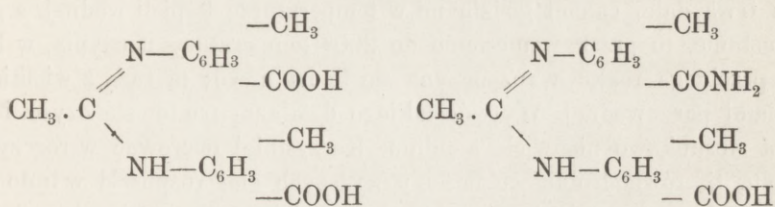
			Znaleziono	
			I	II
C ₁₈	216	70.36 ⁰ / ₀	69.81	—
H ₁₇	17	5.54 „	5.87	—
N ₃	42	13.68 „	—	13.97
O ₂	32	10.42 „	—	—
<hr/>				
307			100.00.	

Materia ta zawdzięczała tedy swe powstanie tej okoliczności, że do działania użyto surowego kwasu m-homoantranilowego, wytwarzanego jak wiadomo przez zmydlenie sinku kwasu, który widocznie zawierał jeszcze pewne przymieszki niezmienionego o-amido-p-toluylamidu. Równe

drobiny kwasu i amidu homoantranilowego reagowały pod wpływem bezwodnika octowego dając drobinę materyi, która równocześnie jest bezwodnikiem i amidem kwasu etenyldihomoantranilowego:

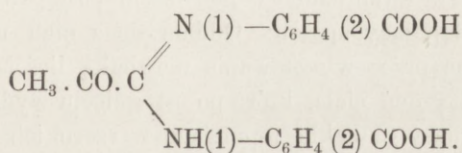


Wobec bardzo małych ilości tej istoty, które wystarczyły zaledwie na rozbiory, nie można było scharakteryzować bliżej jej własności. Stwierdzono tylko, że przez zagotowanie w roztworze ługu sodowego, materya ta ulega istotnej zmianie; wydzielona z tego roztworu kwasem solnym, przemyta wodą, osuszona i z wysoku przekryształizowana, wydziela się w postaci żywo lśniącej długich igieł mięknących około 232°, a topniejących w temp. 235 — 240°. Nowa ta istota mogła być kwasem etenyldihomoantranilowym lub jego częściowym amidem



rzecz, której z powodu braku dostatecznych do rozbiory ilości materyi nie można było rozstrzygnąć.

Kwas pyrogronodiantranilowy.



Działanie kwasu pyrogronowego na kwas antranilowy było już dość dawno, bo w r. 1877 przedmiotem studyów Büttinger'a¹⁾. Reakcyę, zresztą bardzo gwałtowną, nawiązywał on w ten sposób, że na stopiony kwas antranilowy wlewał kwas pyrogronowy, poczem poddawał wytwór żmudnym operacyom oczyszczenia, które go jednak nie doprowadziły do jednolitej materyi. Na podstawie rozbiorów nowego kwasu, dla którego nie podaje nawet temperatury topliwości, i jego soli

¹⁾ Carl Büttinger: Ann. d. Chem. 188. 340.

barowej, przyjmuje, że izolowane ciało było mieszaniną związków $C_{10}H_9NO_4$ i $C_9H_9NO_2$.

Podług nowych spostrzeżeń, działanie kwasu pyrogronowego na kwas antranilowy przebiega rozmaicie, zależnie przedewszystkiem od tego, czy operujemy w roztworach obojętnych, czy też kwaśnych lub alkalicznych. Na tem miejscu opiszemy tylko wyniki kondensowania tych ciał bez pomocy wszelkich rozczynników, jakoteż w rozczynnikach organicznych obojętnych, jak np. w toluolu, zaś przy innej sposobności później przedstawimy zagęszczenia w roztworze zalkalizowanym wodnikiem sodowym lub w roztworze ukwaszonym kwasem solnym.

Równodrobinowe ilości kwasów antranilowego i pyrogronowego działają na siebie już w zwykłej temperaturze bardzo energicznie, wytwarzając znaczne ilości bezwodnika węglowego. Wywiązywanie się tego gazu trwa dalej całemi godzinami w temperaturze kąpieli wodnej, a gdy już ustanie, to przez wzniesienie do 200° temperatury naczynia, w którym przebiega reakcja, rozpoczyna się je na nowo; tą razą z wielkimi ilościami pary wodnej. Wytwór takiego działania trudno się czyści i zawiera stosunkowo nie wiele amidinu. Korzystniej operować w roztworze toluolu, tj. równodrobinowe ilości powyższych ciał rozpuścić w 5 do 10-cio-krotnej masie toluolu i ogrzewać godzin kilkanaście do silnego wrzenia.

Na dnie kolby wytwarza się w takich przypadkach gęstwa kleista, która powoli krystalicznie krzepnie, ponad nią zaś w masie toluolu wykryszalizowują zwykle pewne ilości niezmienionego jeszcze kwasu antranilowego. Tak gęstwę tę po skrzepnięciu na krystaliczny placek, jak i stop otrzymany ewentualnie w pierwszym postępowaniu przerabia się najlepiej w następujący sposób: Oddala się z nich najpierw części łatwiej rozpuszczalne przez wygotowanie niewielką ilością wysokoku metylowego; przechodzą doń ciała, które po ostygnięciu wydzielają się jako żółte krystaliczne masy, zwykle topniejące w szerokich granicach 150 do 230 lub 250° . Ciał tych bliżej nie badano. Pozostałość ekstrakcyi poddaje się kilkakrotnemu krystalizowaniu z wysokoku, która w rezultacie doprowadza do materyi stałe w $295^{\circ}C$ topniejącej.

Takie same rezultaty daje zagęszczenie kwasu antranilowego z kwasem pyrogronowym w roztworze wodnym.

I. 0.2453 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.5657 gr. bezwodnika węglowego i 0.0955 gr. wody.

II. 0.2048 gr. tej samej materyi dały 0.4710 gr. bezwodnika węglowego i 0.0824 gr. wody.

III. 0.1330 gr. tej samej materji dały 9.6 cm³ azotu pod ciśnieniem słu pa rtęci 748 mm. w temperaturze 7.3°, to odpowiada 0.011443 gr. azotu.

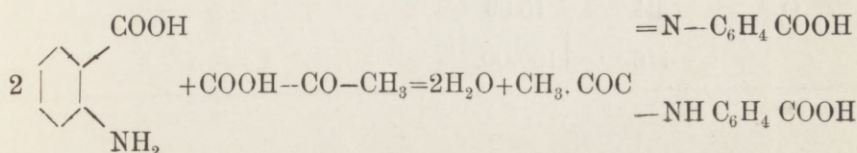
IV. 0.2090 gr. istoty otrzymanej przez zagęszczenie w roztworze wodnym, dały 0.4763 gr. bezwodnika węglowego i 0.0805 gr. wody.

Oblicza się			Znaleziono			
dla						
—COOH						
C ₆ H ₄	— N =					
	C.CO.CH ₃					
— NH—						
C ₆ H ₄	—COOH		I	II	III	IV
C ₁₇	204	62.58%	62.89	62.72	—	62.15
H ₁₄	14	4.29 „	4.32	4.47	—	4.22
N ₂	28	8.59 „	—	—	8.60	—
O ₅	80	24.54 „	—	—	—	—
<hr/>						
	326	100.00.				

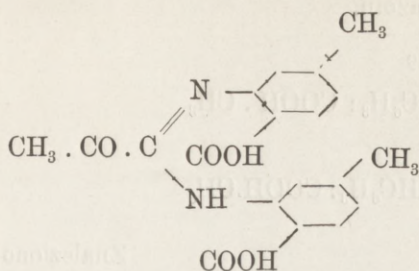
Amidin pyrogronoetyldiantranilowy krystalizuje się w igiełkach żółtawych, topniejących w 295°, które na świetle słonecznym zmieniają barwę w zielonawo-szara. Jest kwasem, a równocześnie słabą zasadą, w amoniaku i alkaliach łatwo rozpuszczalny, znacznie trudniej rozpuszcza się w kwasie solnym; nie ulega zmianie w obec kwasu solnego zgęszczonego, zarówno w 20 godzinnem gotowaniu pod zwykłym ciśnieniem, jakoteż w 6-godzinnem ogrzewaniu do 140° w rurze zamkniętej. W organicznych rozpuszczalnikach kwas pyrogronoetyldiantranilowy jest trudno lub zupełnie nierozpuszczalny.

Praktycznie nierozpuszczalny w eterze i benzolu, bardzo trudno rozpuszczalny w acetonie i wyskoku. W wrzącej wodzie rozpuszcza się zaledwie w śladach, w ilości wystarczającej jednak, by czerwienić niebieski papier lakmusowy.

Jego powstanie ze składników wyraża równanie:



Kwas pyrogronoetyldihomoantranilowy.



Rozpuszczono 20 gr. kwasu m-homoantranilowego topniejącego w 174 do 177° w 200 gr. toluolu i ciecz zadano 10 gr. kwasu pyrogronowego, poczem ogrzewano godzinę w kąpeli wodnej, przez co nastąpiło wydzielenie się wody i wytworzyła się gęstwa ciemna, od której odlano toluolowy roztwór. Z toluolu wykrystalizowało 6 gr. niezmiennego kwasu homoantranilowego, gęstwa zaś po upływie dwu miesięcy częściowo stężała tak, że przez splukanie wyskokiem otrzymano z niej krystaliczną masę igiełek, topniejących w temperaturze około 190°. Już w drugim krystalizowaniu temperatura topliwości podniosła się do 275°, poczem ustaliła się w 280° z rozkładem. W rozbiórach tego ciała znaleziono wartości węgla i wodu zgodne z teoretycznie obliczonymi, lecz jako wartość azotu otrzymywałem zawsze liczby o 1—2% za niskie. Pomimo pod tym względem niepomysłnego rezultatu rozbiórów, jestem przekonany o słuszności składu wzoru podanego dla tej istoty, tem bardziej, że poparłem go analizą fenylhydraconu.

I. 0.2222 gr. materji osuszonej w eksykatorze dały 0.5248 gr. bezwodnika węglowego i 0.937 gr. wody.

II. 0.1373 gr. istoty dały 6.9 cm³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 720 mm. w temperaturze 12.5°, co odpowiada 0.0077142 gr. azotu.

III. 0.1350 gr. dały 7 cm³ azotu pod ciśnieniem 722 mm. słupa rtęci w temperaturze 13° C, co odpowiada 0.0077826 gr. azotu.

IV. 0.1107 gr. dały 5.6 cm³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 734 mm. w temperaturze 17° C, co odpowiada 0.006272 gr. azotu.

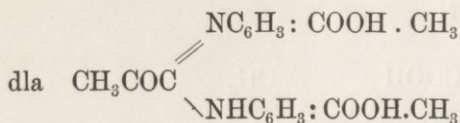
V. 0.1354 gr. dały 7.6 c³ azotu pod ciśnieniem 728 mm. słupa rtęci, w temperaturze 16.7° C, co odpowiada 0.0084588 gr. azotu.

VI. 0.0865 gr. dały 5 c³ azotu pod ciśnieniem 741 mm. słupa rtęci, w temperaturze 14.9°, to odpowiada 0.00571 gr. azotu.

VII. 0.5353 gr. dały 30.4 c³ azotu pod ciśnieniem 744 mm. słupa rtęci, w temperaturze 14° C, to odpowiada 0.0350056 gr. azotu.

VIII. 0.1510 gr. istoty krystalizowanej z wody dały 9.4 c³ azotu pod ciśnieniem 721 mm. słupa rtęci, w temperaturze 13.2° C, to odpowiada 0.010428 gr. azotu.

Oblicza się

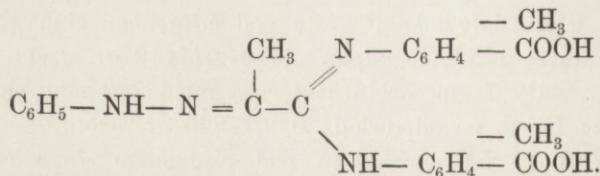


Znaleziono:

			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C ₁₉	228	64.41 ⁰ / ₁₀₀	64.37	—	—	—	—	—	—	—
H ₁₈	18	5.08 "	6.35	—	—	—	—	—	—	—
N ₂	28	7.91 "	—	5.62	5.76	5.66	6.24	6.60	6.54	6.90
O ₅	80	22.59 "	—	—	—	—	—	—	—	—
	354	99.99.								

Kwas pyrogronodimetahomoantranilowy krystalizuje się w igielkach barwy słomkowej lub szarawej, topniejących się z równoczesnym rozkładem w 280° C. Stosunki rozpuszczalności tej istoty są podobne jak kwasu pyrogronodiantranilowego, tylko w ogóle jest ona łatwiej rozpuszczalną od swego poprzednika w szeregu homologicznym. W eterze i benzolu praktycznie nierozpuszczalna, rozpuszczalna w wysokoku i acetonie, łatwo rozpuszczalna w kwasach mineralnych, w alkaliach i amoniaku, w gorącej wodzie i w kwasie octowym.

Fenylhydracon kwasu pyrogronodihomoantranilowego.



Przez ogrzanie kwasu pyrogronodihomoantranilowego z fenylhydraconą nawiązuje się energiczną reakcją, doprowadzającą do zawrzenia cieczy, której rezultatem jest wytworzenie się odpowiedniego hydraconu. Z ostygniętego krystalicznego wytworu działania usuwa się najpierw przez splukanie benzolem części najłatwiej rozpuszczalne, a pozostałość przekrystalizowuje się z wrzącego wysokoku.

