

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 12.

15 czerwca 1910.

Rok X.

## Ketolakton Wallacha, jako produkt utlenienia pinenu.

Przez L. Szperla.

Utleniałem ostatnio pinen 2% nadmanganianem magnezowym, dolewając obliczoną jego ilość do 30 gr pinenu (p. wrz. 156 — 157°, 760 mm) w wodzie z lodem podczas ciągłego klócenia. Reakcja trwała około 2 godzin. Po odessaniu tlenków manganu, nasyceniu roztworu solą kuchenną, przez staranne kilkakrotne wyklócenie eterem usuwano ciała obojętne w reakcyi utlenienia powstałe. Roztwór parowano na kąpeli wodnej i stałą pozostałość wyciągano alkoholem; ekstrakt parowano do sucha. W ten sposób przerobiono 30 porcyi pinenu.

Ciała stałe, otrzymane po odparowaniu alkoholu, w celu zupełnego pozbawienia soli magnezowych domieszek ciał obojętnych, jakie mogły jeszcze pozostać, umieszczono w przyrządy Soxhleta i wyciągano eterem. Z tej operacyi otrzymano 54,5 gr dosyć gęstej ciemno-żółtej cieczy, w której niebawem zjawily się kryształy. Wyciąg miał odczyn kwaśny. Po ostatecznem odessaniu kryształów ług pokrystaliczny rozpuszczono w eterze, wysuszone stopionym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i przedestylowano pod ciśnieniem 24 mm.

W granicach od 155 do 190° przedestylowało się zaledwie kilkanaście kropli cieczy, w temperaturze 190—215° — prawie cała ilość, a pozostała reszta w temperaturze nieco od 215° wyższej poczęła rozkładać się z wydzielaniem wody. Frakcye wrzące w 190—215° prędko zakrystalizowały. Kryształy po zdjęciu z glinianych płytek topiły się wyżej 60°. Podczas rozpuszczania kryształów w gorącej ligroinie na dnie kolbki pozostało nieco ciała stałego o punkcie topnienia 103—104°, gdy tymczasem reszta, przekrystalizowana z ligroiny topiła się wyżej 80°.

Te fakty dowiodły, że otrzymane ciało nie jest jednorodne, a stanowi mieszaninę conajmniej dwóch produktów. Przez mozolną krystalizację z eteru octowego udało się, dzięki gorszej rozpuszczalności w nim ciała



wyżej topnego, jako tako mieszaninę rozdzielić na dwa składniki: jeden o punkcie topliwości 103—104°, drugi — 66—67°.

Pierwszy na zasadzie wyglądu, punktu topnienia i innych własności zdawał się być identycznym z kwasem  $\alpha$ -pinonowym Bayera <sup>1)</sup>.

Dla sprawdzenia przeprowadzono go w lakton: <sup>2)</sup>  $\frac{1}{2}$  gr produktu oblało 5 gr 50% kwasu siarkowego i ogrzewano na kąpeli wodnej; po  $\frac{1}{2}$  godzinie ogrzewaniu w wyglądzie cieczy, zgodnie ze spostrzeżeniem Tiemanna, nie zauważono żadnej zmiany, gdy podług Bayera powinna mieć kolor brunatny i fluoryzować. Dolano tedy parę kropli stężonego kwasu siarkowego i ogrzewano jeszcze godzinę—ciecz żółkła, fluorescencji nie było. Płyn po dolaniu wody nasycono siarczanem amonowym; wydzielona w ten sposób nad roztworem ciecz oleista prędko zakryształizowała; kryształy, dzięki ich dobrej rozpuszczalności w eterze, z jego pomocą zostały od roztworu oddzielone i po przekryształizowaniu z ligroiny okazały się we własnościach swych zupełnie zgodne z laktonem Wallacha.

Dla drugiego ciała na razie nie mogłem znaleźć sobowtóra w rodzinie związków bezpośrednio z pinenem spokrewnionych. Nie ulegało jednak wątpliwości, że produkt ten jest identyczny z ciałem już raz przeze mnie pośród kwaśnych produktów utlenienia pinenu otrzymanem <sup>3)</sup>. Wszystkie własności zgadzały się najzupełniej; otrzymany metodą Auwersa <sup>4)</sup> oksym, topił się w tej samej, co i wówczas temperaturze. Z 0,5 gr produktu z octanem potasu i chlorowodorkiem semikarbazydu, obliczając na jedną grupę CO, w roztworze wodnoalkoholowym, przyrządziłem semikarbazon; topił się on w 184—187°.

W dalszym ciągu doświadczeń w tem ciałem poddałem go działaniu roztworu  $\text{KMnO}_4$ . 3 gr produktu o punkcie topliwości 66,5°—67,5° rozpuszczono w 100 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  i dolewano kroplami 1% roztwór 1,74 gr  $\text{KMnO}_4$  w t° pokojowej. Odbarwianie roztworu następowało nadzwyczaj trudno tak, że reakcję należało uważać za skończoną dopiero po 70 godzinie silnem klóceniu za pomocą silnika.

Zwykłymi sposobami wyciągnięto z roztworu 2,5 gr substancji organicznej, szybko kryształizującej. Substancja ta kryształizowana z eteru dawała syrop, wolno tworzący kryształy, z ligroiny — rozetki iglaste o p. t. 62—63°.

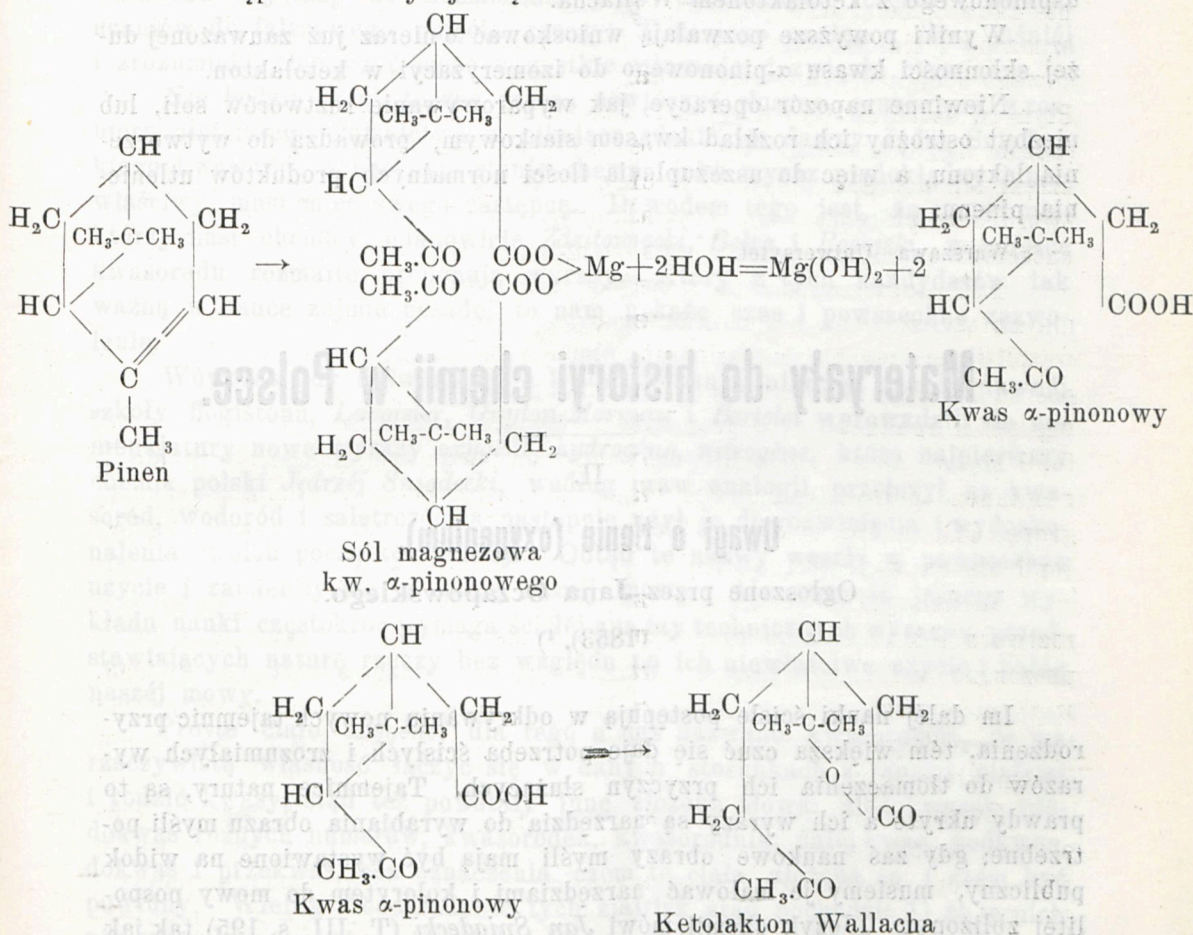
Z całego przebiegu działania roztworu nadmanganianu potasowego na nasz związek i jego rezultatu jasno widać, że główna masa produktu względem  $\text{KMnO}_4$  zachowuje się tak, jak wszystkie związki niezawierające wiązań etylenowych, a że utleniającemu działaniu uległy tylko domieszki, przez co główny produkt został prawie dokładnie oczyszczony, i poznanie go nie nastroczało już teraz żadnej wątpliwości. Jego punkt topliwości,

<sup>1)</sup> Ber. B. 29, 13; 29, 1907; 29, 2775. <sup>2)</sup> Lieb. Ann. 275, 150; 277, 110; 291, 342. Ber. B. 28, 1775, 1778; 29, 326, 535; 31, 3217. <sup>3)</sup> Chem. P. [1904] 124. <sup>4)</sup> Ber. B. 22, 604.



punkt topnienia oksymu, rozpuszczalność w różnych rozczynnikach pozwoliły utożsamić go z ketolaktonem Wallacha, izomerycznym z kwasem  $\alpha$ -pinonowym.

Wytłomaczenie powstawania ketolaktonu w świeżo opisanym wypadku opiera się na zjawiskach hydrolitycznych. Jako produkt utlenienia pinenu nadmanganianem magnezowym powstaje między innymi sól magnezowa kwasu  $\alpha$ -pinonowego. Ta w wodnych roztworach ulega hydrolizie, a wolny kwas następnie izomeryzuje się w ketolakton:



Badania doświadczalne potwierdziły najzupełniej wyżej podane przypuszczenia. W tym celu przygotowano specjalnie sól magnezową kwasu  $\alpha$ -pinonowego i poddano ją hydrolizie. A mianowicie: 1 gr kwasu  $\alpha$ -pinonowego rozpuszczano w wodzie i kłócono, posilując się silnikiem, w ciągu 4 dni ze świeżo przygotowanym zasadowym węglanem magnezowym. Po oddzieleniu węglanu magnezu, ekstrahowanie eterem wykazało, że ciecz wolnego kwasu nie zawiera; roztwór ten wyparowano w eksikatorze nad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pod ciśnieniem zmniejszonym. Otrzymano ciało stałe, krystaliczne



w wodzie w przeważnej swej części rozpuszczalne; pozostałość nierozpuszczalną stanowił wodorotlenek magnezu, skąd dowód, że w temperaturze pokojowej hydroliza przebiega już z dosyć znaczną szybkością. Roztwór wodny soli magnezowej kwasu  $\alpha$ -pinonowego ogrzewany do 100° szybko zmętniał i wydzielił z biegiem czasu osad  $Mg(OH)_2$ . Za pomocą eteru wyciągnięto substancje w nim rozpuszczalne o odczynie kwaśnym i granicach topnienia 65—86°, co oznacza, że substancje te—to mieszanina kwasu  $\alpha$ -pinonowego z ketolaktonem Wallacha.

Wyniki powyższe pozwalają wnioskować o nieraz już zauważonej dużej skłonności kwasu  $\alpha$ -pinonowego do izomeryzacji w ketolakton.

Niewinne napozór operacje, jak wyparowywanie roztworów soli, lub niezbyt ostrożny ich rozkład kwasem siarkowym, prowadzą do wytworzenia laktonu, a więc do uszczuplenia ilości normalnych produktów utlenienia pinenu.

Warszawa--Uniwersytet.

## Materyały do historii chemii w Polsce.

### II.

#### Uwagi o tlenie (oxygenium).

Ogłoszone przez **Jana Oczapowskiego**.

(1853). <sup>1)</sup>

Im dalej nauki ściśle postępują w odkrywaniu nowych tajemnic przyrodzenia, tém większa czuć się daje potrzeba ścisłych i zrozumiałych wyrazów do tłumaczenia ich przyczyn służących. Tajemnice natury, są to prawdy ukryte a ich wyrazy są narzędzia do wyrabiania obrazu myśli potrzebne; gdy zaś naukowe obrazy myśli mają być wystawione na widok publiczny, musimy je malować narzędziami i kolorytem do mowy pospolitej zbliżonym. „Język chemii, mówi *Jan Śniadecki* (T. III, s. 195), tak jak każdej innej nauki, zbliżać się powinien ile można do języka pospolitego. To prawidło zawiera w sobie ważną dla nas przestrożę, a mianowicie wówczas gdy chemja nietylko już dla nauk stała się ważnym przedmiotem, ale dla przemysłu, rolnictwa i medycyny. Z wyżej rozwiniętego rozbioru słownictwa <sup>2)</sup> najważniejszym wypadkiem jest wprowadzenie do nauki *tlenu* w miejsce kwasorodu.

<sup>1)</sup> jako osobny rozdział w broszurze: „Projekt do słownictwa chemicznego”. Warszawa, 1853, w drukarni J. Jaworskiego. <sup>2)</sup> w wyżej wspomnianym Projekcie.