

Postępy Chemii Organicznej w świetle XI Międzynarodowego Kongresu Chemii Czystej i Stosowanej

Prof. Dr T. Urbański.

WSTĘP

Zagadnienia chemii organicznej były tematem obrad szeregu sekcji, poza sekcją ściśle poświęconą chemii organicznej. Omawiane więc były na posiedzeniach sekcji chemii fizycznej, biochemii, chemii rolniczej, chemii lekarskiej, chemii

w zastosowaniu do zoologii, chemii środków spożywczych, chemii paliwa, chemii włókna, chemii mas plastycznych, chemii olejków zapachowych.

Poniższe sprawozdanie omawia referaty w tych sekcjach, których prace autor mógł śledzić.

Antybiotyki

Na czoło wysunęły się prace poświęcone wyodrębnianiu i budowie chemicznej antybiotyków.

A więc **penicylinie** poświęcono 5 referatów. Mrs. D. Crowfoot Hodgkin opisała badania rentgenograficzne, zmierzające ku wyjaśnieniu budowy tej substancji. Do badań tych najbardziej nadawały się sole: sodowa, potasowa i rubidowa benzylopenicyliny dzięki pewnym cechom krystalograficznym.

Badania te potwierdzają budowę laktamową penicyliny (z pierścieniem czteroczłonowym).

V. du Vigneaud podał dalsze szczegóły syntezy penicyliny, którą ze współpracownikami opisał poprzednio w *Science* (104, 431, 1946). Szczegóły dotyczą się seleniania i wyodrębniania soli trójetyloamoniowej.

Identyczność produktu syntetycznego z produktem naturalnym została udowodniona na podstawie temp. topnienia, absorpcji ultrafioletu i podczerwieni, postaci krystalicznej, działalności antybiotycznej i skręcalności właściwej.

Autor wspomniał również o syntezie związków zbliżonych do penicyliny, przyrządzonych z modyfikowanych oksazolonów i β -sulfohydroyloaminowych kwasów.

Obszerny referat o nowym podejściu do syntezy penicyliny przedstawił I. Heilbron ze współpracownikami. Autorzy usiłowali we wcześniejszych swych pracach dojść do penicyliny (II) lub (III), wychodząc ze związku typu (I). Istotnie, uzyskano małą ilość produktów, mających własności antybakteryjne.

W dalszych pracach zwrócili uwagę na antybakteryjne własności odpowiednich tiazolin.

Otrzymywanie prostych tiazolin jest łatwe. Od tiazolin droga prowadzi do tiazolidyn, z których można otrzymać kwasy dehydropenicylowe, wzgl. ich estry (V), te zaś cyklizują się do tiazolino-oksazolonów (VI):

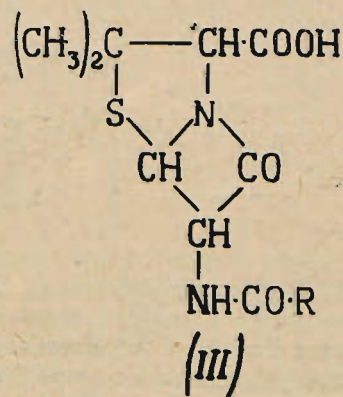
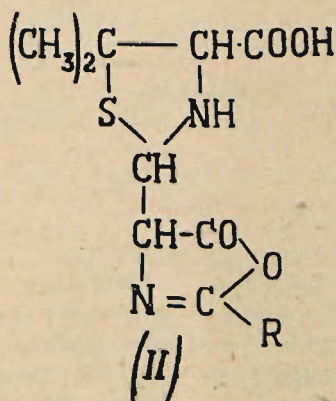
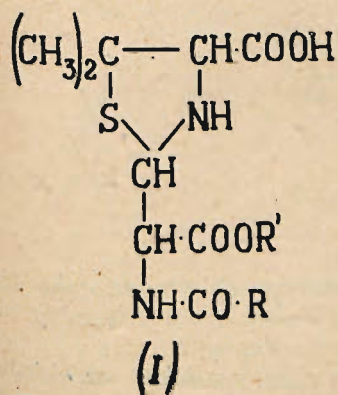
Próby redukcji związku (VI) do (II) lub — przez jednoczesną izomeryzację do (III) — dały jednak wynik negatywny wobec migracji podwójnego wiązania tak, jak to się dzieje z (VI) w stosunku do (V).

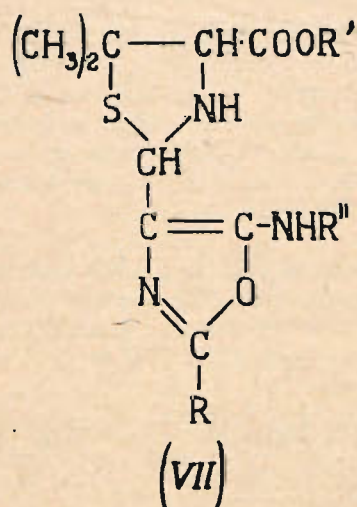
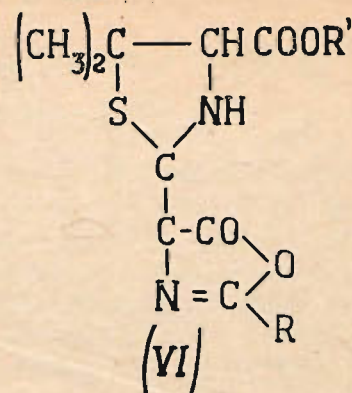
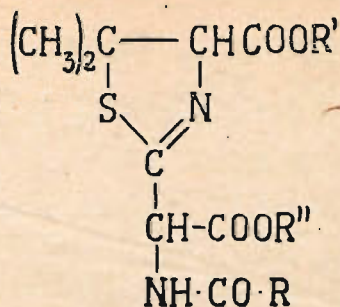
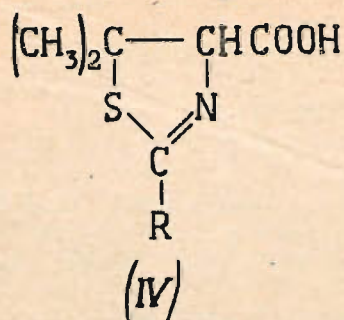
Wobec tego wysiłki były skierowane ku otrzymaniu tiazolin zdolnych do redukcji. Otrzymano więc amino-oksazole (VII), lecz natrafiono na trudność w deaminowaniu substancji.

W następnym etapie próbowano uszływnić wiązanie podwójne przez wprowadzenie grupy metylowej (VIII). Otrzymanie tego rodzaju związku przez przejście analogiczne do (V) i (VI) nie dało jednak pożądanych wyników.

Ważne z punktu widzenia syntezy penicyliny 5-alkoksyoksazole były przedmiotem referatu kilku autorów: Boon, Carrington, W. G. M. Jones, Ramage, Waring.

Autorzy studiowali warunki cyklizacji estrów α -acyloaminokwasów do 5-alkoksyoksazoli i np. odbenzylowanie 5-benzyloksy-oksazoli (IX) do odpowiednich oksazolonów (X) przez katalityczne uwodornienie:



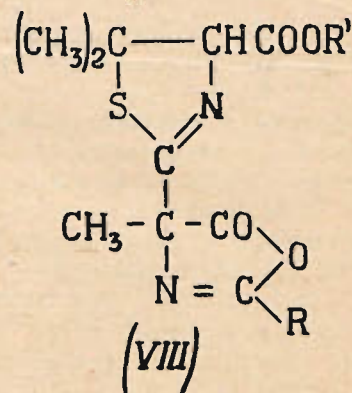


$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ albo $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}' = \text{H}$ albo CH_3

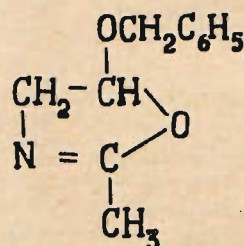
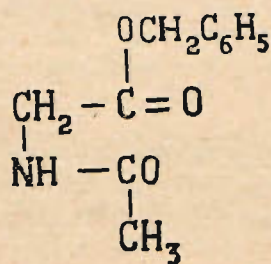
$\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ albo $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(V)

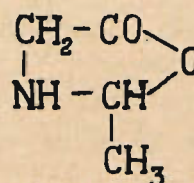
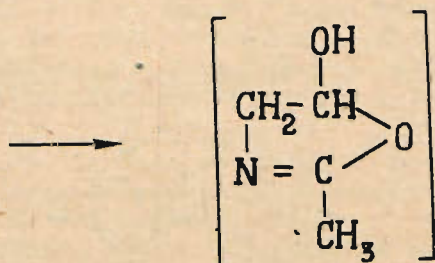


O produkcji penicyliny mówił A. H. Campbell. Autor przedstawił najważniejsze etapy historii rozwoju hodowli penicyliny: początki hodowli powierzchniowej, zastosowanie pożywki kukurydzowej, szkodliwe działanie enzymów „penicylinazy”, opracowanie hodowli „głębinowej”.

Ostatecznie produkuje się penicylinę G w postaci soli sodowej lub potasowej, wyjątkowo odpornej na działanie wysokiej temperatury. Postęp ten został dokonany dopiero w ciągu ostatniego roku lub dwóch.



(IX)



(X)

O nowym antybiotyku, licheniforminie referował R. K. Callow. Wyodrębnia się go z *Bacillus licheniformis*. Licheniformina jest antybiotykiem wobec prątków gruźliczych (wg. doświadczeń na myszach).

Jest to zasada, tworzą chlorowoderek, zawierająca grupy guanidowe, czym zaznacza się podobieństwo do streptomycyny.

Waksman referował o produkcji antybiotyków przez *Actinomycetes* — mikroorga-

nizmy występujące w glebie, nawozach, torfie i kurzu. Znaczna część znanych kultur (20—40% ogólnej liczby) wytwarza antybiotyki.

Oto ich lista:

I. Antybiotyki rozpuszczalne w eterze i innych rozpuszczalnikach organicznych:

Aktynom.cyna (oranżowo pigmentowana)
Proaktynomicyna (zasada bezbarwna)
Aktyn-d.on (fung.cyd, ale nie bakteriostatyk)
Streptom.cyna (bezbarwna)
Lilmocydyna (czerwono-błękitny pigment)

II. Antybiotyki nierozpuszczalne w eterze, ale rozpuszczalne w innych rozpuszczalnikach organicznych.

M.cetyna (błękitno-fioletowo pigmentowana substancja, czynna przeciw gramo-dodatnim bakteriom).

III. Antybiotyki rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach.

1. Zasady rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie:

Streptofrycyna
Streptyna
Streptolina
Lawendulina
Aktynorubina

i najważniejsza Streptomicyna

2. Rozpuszczalne w wodzie obojętnej, ekstrahowane z węgla alkoholem:

Gryzeina

3. Ekstrahowane z węgla mieszaniną alkoholu i eteru:

Nokardyna

IV. Antybiotyki białkowe:

Aktynom.cetyna (czynna wobec gramo-dodatnich bakterii),

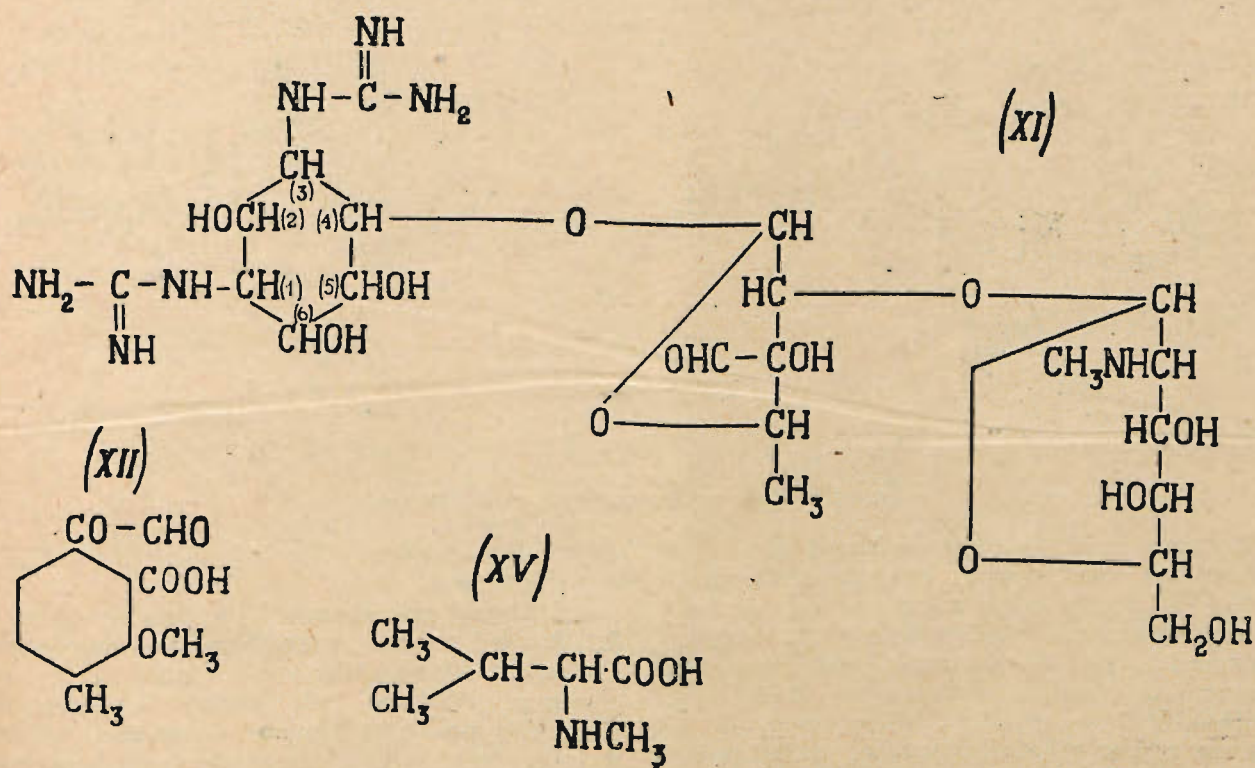
Mikromonosporyna (oranżowo pigmentowana, bakteriostatyczna wobec gramo-dodatnich bakterii),

V. Niewyodrębniony czynnik — Smegmatis. Chemię streptomicyny referował

K. Folkers.

Streptomicyna jest, jak wiadomo, antybiotykiem produkowanym przez *Streptomyces griseus*. Ma wzór empiryczny $C_{21}H_{39}O_{12}N_7$. Hydrolizując substancję na zasadę — streptydynę — i disacharyd, zawierający azot — streptobiozaminę. Degradacja streptydiny wskazuje na budowę 1.3-d.guanido-2.4.5.6. — tetrahydrocykloheksan.

Streptobiozamina ulega rozszczepieniu na nową heksozę — streptozę — i nową heksozaminę, którą zidentyfikowano jako N-metylo-1-glukoza-minę. Na podstawie przestudiowania produktów kwaśnej i alkalicznej hydrolizy, uwodornienia i utlenienia prowadzi do wzoru streptomicyny (XI):



J. F. Grove referował badania nad chemią kwasu gladiolowego — antybiotyku produkowanego przez *Penicillium Gladioli*, wyodrębnionego przez Briana i współpracowników w 1946 roku. Wzór empiryczny substancji jest $C_{11}H_{10}O_5$.

Cząsteczka substancji zawiera jedną grupę karboksylową, jedną grupę metoksyową, jedną aktywną grupę karbonylową, ugrupowanie —C—CH₃ (wykryte metodą K u h n a - R o t h a).

Energiczne utlenienie kwasu gladiolowego daje kwas metoksy - benzeno - trójkarboksylowy

$C_{10}H_8O_7$ identyczny z kwasem 6 - metoksy - 1. 2.5. - trójkarboksylowym. Te i szereg innych jeszcze produktów degradacji wskazują na to, że kwas gliadylowy jest prawdopodobnie 4 - metylo - metoksy - 2 - karboksyfenilo - glioksalem (XII):

O budowie chemicznej echinuliny, substancji wyodrębnionej z *Aspergillus echinulatus* referowali A. Quilico, L. Panizzi i V. Rosnati. Substancja występuje w ilości aż 5% suchej pleśni. Ma wzór empiryczny $C_{28}H_{32}O_2N_3$. Towarzyszą jej dwa pigmenty identyczne z flavoglaucyną i auroglaucyną, wyodrębnionymi, dawniej przez Raistricka z *Aspergillus glaucus*.

Autorzy opisują swe doświadczenia nad uwodornieniem, bromowaniem, utlenieniem, nitrowaniem i nitrozowaniem echinuliny.

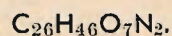
Ostatni z tej grupy referat Arnsteina, A. H. Coocka, Farmera, i Lacey'a poświęcony był otrzymywaniu antybiotyków z różnych gatunków *Fusaria*. *Fusaria* dają mianowicie roztwór czynny przeciw *Mycobacterium plei*, reprezentującym grupę bakterii odpornych wobec kwasów — w tej liczbie takich, jak prątki gruźlicy. Roztwór zawiera 3 grupy antybiotyków:

a) bardzo złożone i nietrwałe substancje o nieznanej i bardzo skomplikowanej budowie.

b) względnie proste pigmenty o budowie naftochinonowej, np. pigmenty: jawanicyna (XIII) i oksyjawanicyna (XIV), wytwarzane przez *Fusarium Javanicum*:

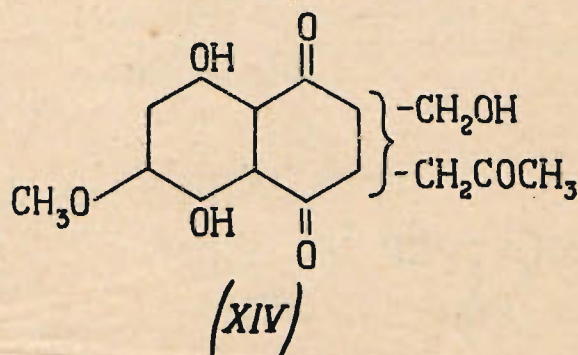
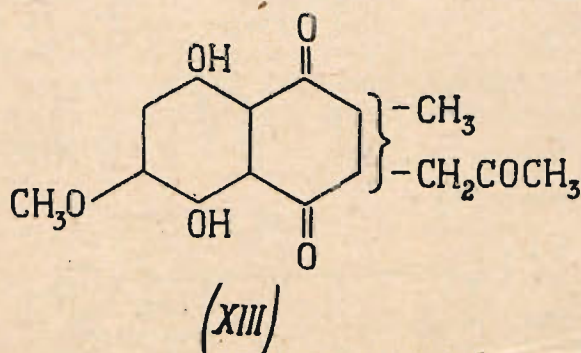
(Substancje te dają wynik dodatni przeciw prątkom gruźlicy *in vitro* i są słabo toksyczne).

c) względnie proste pochodne aminokwasów. Jednym z tych produktów jest laterytylina o wzorze przybliżonym



Ciekawą cechą tej substancji jest brak wyraźnych przybliżonych grup funkcjonalnych z wyjątkiem 4 grup $\equiv C - CH_3$ i 2 grup $>N - CH_3$. Jednym z produktów degradacji jest kwas α -hydroksyzowalerianowy, również występujący w innych antybiotykach tej samej grupy. Innym produktem degradacji jest N - metylowalina (XV) (str. 421).

Niska toksyczność Lateryliny wskazuje na ewentualną możliwość zastosowania tej substancji w terapii.

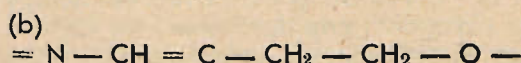
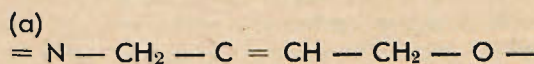


Substancje pochodzenia roślinnego

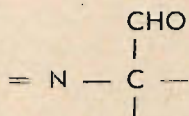
Z referatów poświęconych innym produktom naturalnym na uwagę zasługuje referat A. Stolla i Seebecka o aliinie — składniku czosnku (*Allium sativum* L. i *Allium ursinum* L.). Jest to substancja krystaliczna, bezwonna, o wzorze empirycznym $C_6H_{11}O_3NS$. $\frac{1}{2}H_2O$, $[A] = + 62.8^\circ$. Aliina sama nie jest czynna wobec mikroorganizmów. Jeżeli jednak wodny roztwór aliiny zmieszać z enzymem wyodrębnionym również z czosnku, uzyskuje się działalność antybakteryjną zarówno przeciw gramo - dodatnim, jak i gramo - ujemnym bakteriom. Aliina jest α - aminokwasem z jednym wiązaniem podwójnym podlegającym katalitycznemu uwodornieniu. Aliina traci łatwo tlen,

dając desoksoaliinę, która jest l - s - alilokysteina.

Alkaloidom poświęcone były dwa referaty. R. Robinson przedstawił swe najnowsze badania z chemii strychniny i brucyny. Według tych badań izomeryzacja strychniny na neostrychninę dokonana niklem Rane'y'a polega na przesunięciu wiązania podwójnego:

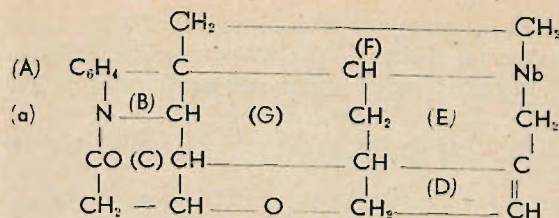


Pod wpływem bromu neostrychnina daje dalsze przekształcenie:



Możliwe są też odwrotne przekształcenia.

Na podstawie spostrzeżeń autor dochodzi do wzoru strychniny (XXII), w którym pierścień E, zawierający N(b) jest więcej niż pięcioczłonowy:



Janot i Goutarel referowali o odwodnieniu selenowym alkaloidów *Pseudocinchona africana*.

O chemii α -amiryny (substancji występującej w żywności egzotycznych elementów i innych) dał krótką wzmiankę L. Ruzicka, przedstawiając wyniki degradacji tej substancji przez utlenienie i rozkład termiczny.

W i t a m i n y

Z dziedziny witamin ogłoszono trzy referaty. J. E. Arens i D. A. Van Dorp omawiali zależność między budową a biologiczną aktywnością związków należących do grupy witaminy A. Dotychczas istniał pogląd, że warunkiem koniecznym, aby substancja posiadała czynność fizjologiczną witaminy A jest budowa β -jononu z łańcuchem polienurowym, dająca alkohol witaminy A. Ostatnio jednak przyrządzono szereg związków, np. metylowy eter witaminy A, kwas witaminy A, keton C_{21} , karbinol C_{22} , które nie zawsze odpowiadają temu warunkowi. Dotychczasowy pogląd winien być wobec tego zrewidowany.

Nową syntezę pirydoksyny (Witaminy B₆) podał A. Cohen, wychodząc z założenia, że pirydoksyna pochodzi z α -alaniny.

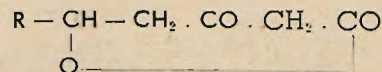
Tak więc ester N-benzylu-alaniny z estrem α -hydroksymetylenobursztynowym cyklizuje się w (XVI):

w $-\text{CH}_2\text{OH}$, a po hydrolizie grupy eterowej otrzymuje się pirydoksynę (XIX).

L. J. Harris i współpracownicy podali referat o analitycznych metodach określania kwasu askorbinowego, aneuryny, riboflawiny, kwasu nikotynowego i jego amidu, witaminy A, karotenu i witaminy E.

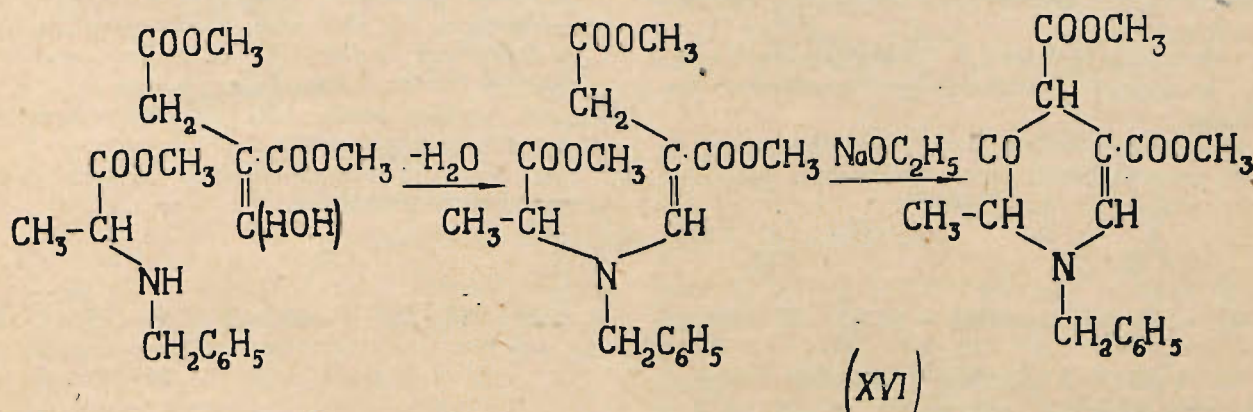
Referat poświęcony syntezie substancji zbliżonych do auksyny a i b, a mianowicie posiadający zbliżony do auksyn łańcuch boczny wygłosił E. R. H. Jones ze współpracownikami.

Autorzy otrzymali lakton (XX) hydro-



kwasu analogicznego do tego, który występuje w auksynie b

Duże zainteresowanie wzbudził referat A. R. Todda i współpracowników o czynniku utar-



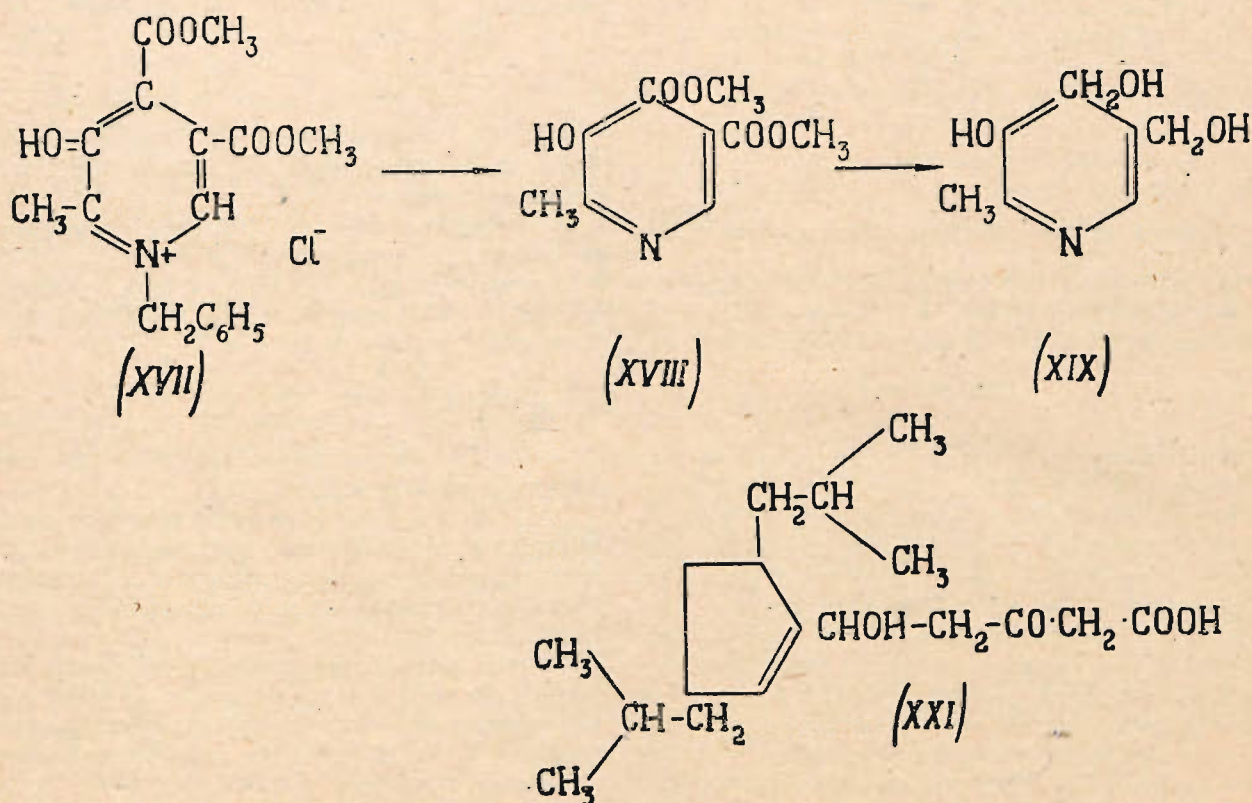
Otrzymaną pochodną 3-keto-1.2.3.4-tetrahydropirydyny odwodniona się do chlorku 1-benzylu-2-metylo-3-hydroksy-4-5-dikarbometoksyperydynowego (XVII).

Hydroliza grupy benzylowej daje (XVIII), po czym, po zabezpieczającej eteryfikacji grupy fenolowej, przekształca się grupy karboksylowe

twierzącym rozmnażanie się *Heterodera rostochiensis* — insektu niszczącego ziemniaki. Okazało się, że rozmnażanie się insektów jest ogromnie utrudnione przez pewną substancję wydzieloną przez korzenie ziemniaków, pomidorów i innych pokrewnych roślin. Stosując metodę adsorpcji, ekstrakcji rozpuszczalnikami,

frakcjonowania soli i chromatografii rozdzielczej otrzymano stężone roztwory czynnej substancji. Jest to substancja wolna od azotu, mająca cha-

rakter laktonu, zbliżona do auksyny. Szereg substancji, przyrządzonych syntetycznie, wykazuje podobną, aczkolwiek słabą czynność.



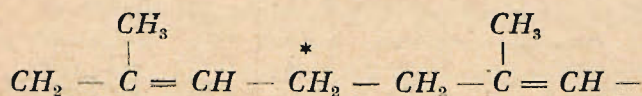
Różne reakcje organiczne

O reakcji olefinów z siarką i siarkowodorem mówi Bloomfield i Naylor.

Ogólnie biorąc, siarka reaguje z olefinami w wyższej temperaturze, tworząc związania polisulfidowe między cząsteczkami olefin. Diolefiny tworzą w tych warunkach nienasycone cykliczne siarczki.

Działaniem H_2S na 1,5 - dieny typu poliizoprenu otrzymuje się pochodne tetrahydro - tio - piranu.

Mechanizm reakcji siarki z poliizoprenami polega prawdopodobnie na atakowaniu grupy metylenowej oznaczonej * (XXII):



O nowej reakcji addycji związków chlorowców do olefinów referowali M. S. Kharasch, W. H. Urry i E. Jensen. Znaleźli oni, że chlorowane pochodne metanu i chlorowane pochodne kwasu octowego przysięgać się do olefin w obecności nadtlenników jako katalizatorów. Np. jeżeli roztwór zawierający CCl_4 (4 mole), okten - 1 (1 mol) i nadtlenek acetylu (2,2 mole) ogrzać do 90° przez 4 godziny, tworzy się 1,1,1,3-tetrachlorononan z wydajnością 85%. Ponadto tworzą się polimery z częste-

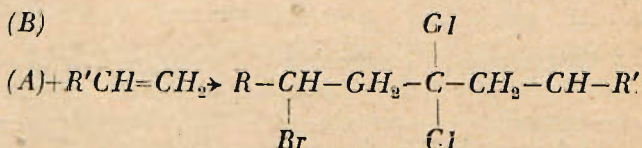
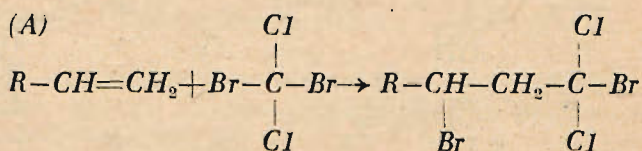
czek oktenu i CCl_4 . Podobnie reagują inne chlorowane pochodne metanu, np. chloroform, dając 1,1,1 - trójchlorononan z oktenem - 1.

Reakcje te mogą być zainicjowane również światłem.

Bromowe pochodne metanu zachowują się nieco inaczej, niż chlorowe. Tak więc bromoform z oktenem - 1 daje 1,1,3 - trójbromononan.

Ogólnie biorąc, bromowe pochodne dają z olefinami wyższą wydajność jednolitego produktu, niż chlorowe pochodne.

Autorzy przestudiowali również addycję dwubromo-dwuchlorometanu:

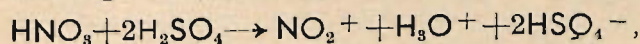


Otrzymane substancje mogą służyć do syntezy aldehydów i ketonów. Np. hydroliza (B) prowadzi do podstawionych ketonów dwuwinylowych.

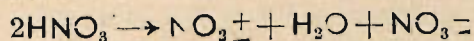
J. P. W i b a u t przedstawił referat o wpływie temperatury i katalizatorów na podstawienie w związkach aromatycznych. Np. bromowanie bromobenzenu na katalizatorze z FeBr_3 na pumeksie w $200 - 450^\circ$ daje **orto** — **para** podstawione pochodne. Na samym pumeksie lub graficie w $410 - 450^\circ$ tworzy się meta pochodna.

C. K. I n g o l d ze współpracownikami przedstawił wyniki swych badań o nitrowaniu aromatycznym.

Mieszanina nitrująca z kwasu siarkowego i azotowego ma postać ogólną:



W przypadku samego kwasu azotowego:



Jon nitronowy (NO_2^+) może być wyodrębniony w postaci soli krystalicznej, np. (NO_2^+) (ClO_4^-) (NO_2^+) (HS_2O_7^-).

O reakcjach nitrozwiązków alifatycznych mówił J. R o s e.

α — Nitroolefiny łatwo ulegają reakcjom addycji alkoholi lub merkaptanów, dając 2-nitroalkilo-alkilowe lub aryłowe etery lub siarczki.

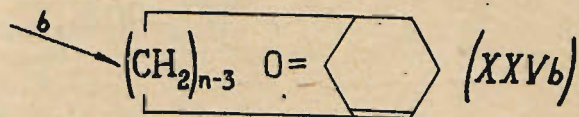
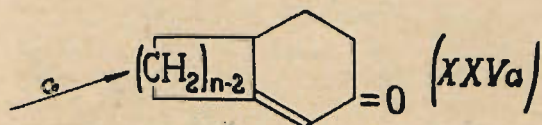
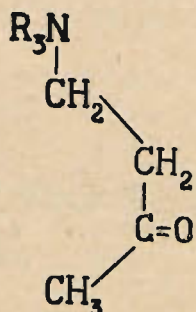
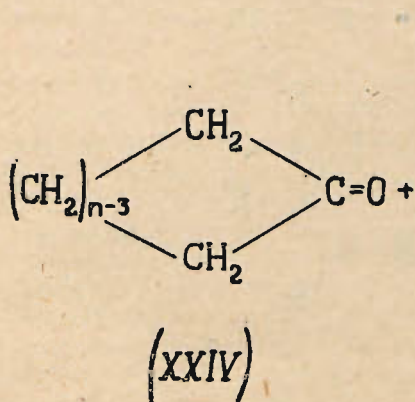
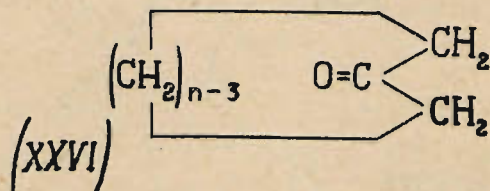
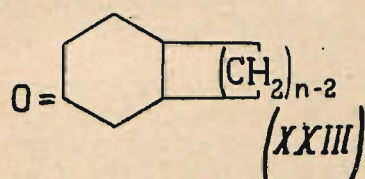
α — Nitroolefiny przyłączają odczynniki G r i g n a r d a, dając nitroparafiny. Addycja HCN prowadzi do 2-nitroalkilo - cyjanków. α — Nitroolefiny przyłączają nitroparafiny, dając 1,3-dwunitrowe związki.

W. P r e l o g przedstawił referat o konstatacji ketonów wielocząłonowych — jako część pracy nad związkami (między konstytucją chemiczną a zapachem)

Autor dokonał syntezy ketonów o wzorze ogólnym XXIII, w drodze następującej reakcji:

Reakcja przebiega w kierunku (a) lub (b) (XXV).

Na podstawie tej reakcji autor przypisuje cyklanonom XXIV wzór konstelacyjny XXVI:



Zagadnienia chemoterapii i toksykologii

H. M a r t i n rozpatruje zależność między owadobójczymi własnościami, **chlorowanych węglowodorów**, a ich budowę chemiczną. Już poprzednio (1944) autor wspólnie z W a i n e m wypowiedział pogląd, że chlorowane węglowodory o wzorze $(\text{Cl.C}_6\text{H}_4)_2.\text{CR}.\text{CR}_3$, gdzie $\text{R} = \text{H}$ lub Cl , mają tylko wówczas własności owadobójcze jeżeli posiadają zdolność odszczepiania HCl .

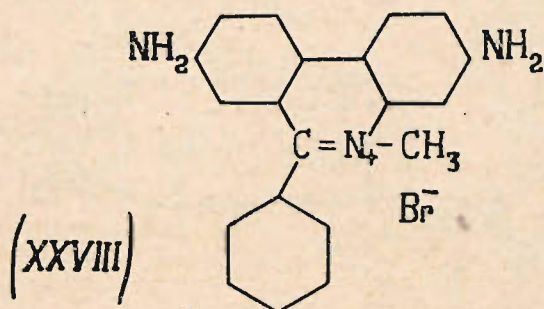
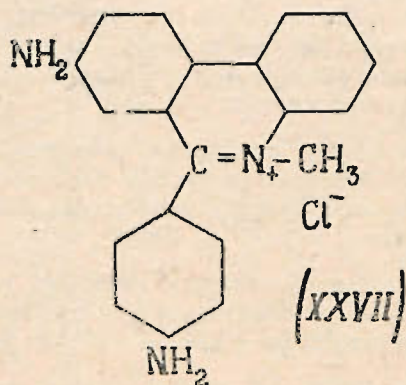
Obecnie autor potwierdza to spostrzeżenie. Całkowicie chlorowany analog DDT $(\text{CCl}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}.\text{CCl}_3$ nie posiada własności owadobójczych, natomiast izomer DDT $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}.\text{CHCl}_2$ jest owadobójczy. Ten ostatni podlega reakcji od-

szczępienia HCl , podczas gdy poprzedni związek własności tej oczywiście nie posiada. Owadobójcze własności izomerów DDT, zawierających grupę — CHCl_2 są tym silniejsze, im łatwiej zachodzi odszczepienie się HCl . Wskutek tego izomer o-o', trwały wobec 0.1N alkoholowego KOH , prawie wcale nie jest substancją owadobójczą. Bardzo interesujący referat o związkach **fenantrydynowych** jako środkach przeciw **trypanosomiasis** u bydła rogatego wygłosił L. P. Walls.

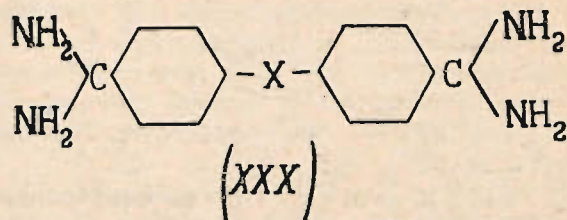
Szereg związków fenantrydynowych był przyrządzony syntetycznie przez B r o w n i n g a, B r o w n l e e i G o o d w i n a i zbadany

przez autora do zwalczania rozmaitych rodzajów śpiączki, wywołanych przez rozmaite odmiany Trypanozoma.

Doskonale wyniki osiągnięto przez stosowanie dwóch substancji: tzw. „897” — chlorku fenylidowego (XXVII) i tzw. „1553” bromku dymidowego (XXVIII).



Szczególnie ciekawa jest grupa amidyn opracowanych przez E w i n s a i innych (XXX):

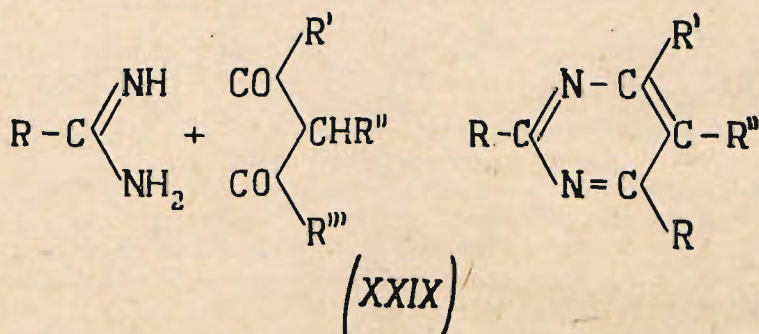


gdzie X—dwuwartościowa grupa, np. — CH = CH—.

A. T. Fuller zwraca uwagę na wpływ pH na działanie sulfanilamidów. Działanie to ulega zmianie w bardzo nieraz szerokich granicach zależnie od pH. Np. Sulfabenzamid przy pH = 7 wykazuje zaledwie $\frac{1}{12}$ aktywności sulfatiazolu, natomiast w pH = 3 jest 10-krotnie aktywniejszy niż sulfatiazol. Czynnikiem wpływającym na aktywność jest ponadto stopień elektrolitycznej dysocjacji grupy kwasowej SO₂NHR, na co zwracali uwagę już w 1942 r. — B e l l i R o b l i n.

A. A l b e r t również podkreśla wpływ elektrolitycznej dysocjacji na aktywność pochodnych a k r y d y n y.

Na podstawie zbadania 107 pochodnych akrydyny okazało się, że działanie bakteriostatyczne uwydatnia się, gdy substancja jest zdysocjowana w min. 60% (w 37°). Aby osiągnąć ten stopień dysocjacji przy pH = 7,3, należy szukać związków, które posiadają K = 7.8 lub więcej.



Syntezę terapeutyków pirymidynowych (XXIX) podali F. H. S. Curd i F. L. Rose. Stosując metodę XXIX otrzymuje się produkty z grupą R w pozycji (2) R = alkil, aryl, hydroksyl, tiol, alkoksy, alkilol, amino, alkilamino, arylamino, guanidyno, aryloguanidyno, cyjanoamino, sulfonyloamino itp.).

O chemoterapii związków amidynowych referował H. J. B a r b e r. Związki amidynowe zajmują w chemoterapii chorób wywołanych przez protozoidy poważne miejsce od 1935 r., gdy J a n c s o s wykazał skuteczność działania dwuchlorowodoru dekametyleno-dwuguanidyny, tzw. syntaliny, przeciwko trypanozomom.

Dyskusję nad antymalarycznym działaniem substancji, głównie na tle otrzymanej przez siebie paludryny przeprowadził F. R o s e ze współpracownikami.

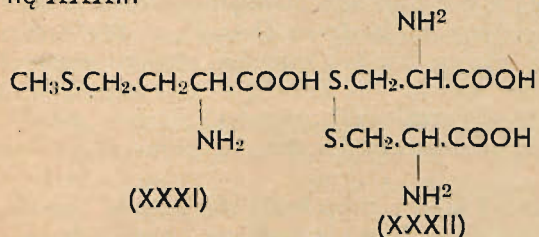
M. S t a c e y referował chemię bakteryjnych polisacharydów. Jak wiadomo, H e i d o l b e r g ze współpracownikami znalazł, że zastrzyki polisacharydów wyodrębnionych z pneumokoków uodparniają ludzi wobec różnych postaci zapalenia płuc. Doświadczenia wykonane w armii USA w zupełności potwierdziły to spostrzeżenie. W związku z tym istnieje duże zainteresowanie polisacharydami bakteryjnymi. Niektóre z nich mogą być przyrządzone syntetycznie, np. z sacharozy i l-fosforanu glukozy przy pomocy enzymów. Syntezy te rzucają światło na chemizm biosyntezy tych polisacharydów.

Zagadnienia biochemii

Trzy referaty były poświęcone **stosowaniu izotopów** do wyjaśnienia mechanizmu procesów biochemicznych.

G. von Hevesy opisał doświadczenia, w których do plazmy krwi wprowadzał radioaktywny fosforan sodu ($\text{Na}_2\text{HP}^{32}\text{O}_4$). Po upływie 2 g. około 50% P^{32} znajduje się już w czerwonych ciałkach krwi, co wskazuje na dość szybkie przenikanie jonów fosforanu przez membranę ciałek. Takie „znaczzone” ciałka krwi mogą służyć do badania przebiegu ich cyrkulacji.

V. du Vigneaud wykazał, że w przemianie metioniny (XXXI) w cystynę XXXII:



tylko siarka metioniny zużytkowuje się do utworzenia cystyny. Udowodnił to, stosując metioni-

nę z S^{34} i węgiel oraz γ C^{13} do odżywiania szczurów, pozbawionych włosów. Z odrastającego uwłosienia otrzymano cystynę z S^{34} , ale bez wyraźnej zawartości C^{13} .

Referat G. E. Francis i A. W. Ormalla podał prace nad zastosowaniem radioaktywnej S^{35} do badania przebiegu działania iperytu na białko. Okazało się np., że 1 mol białka wiąże m.n. 23 mole iperytu.

O rozdzielaniu białek metodą **chromatograficzną** traktowały dwa referaty:

A. Fromageot ze współpracownikami opisuje rozdzielanie aminokwasów i peptydów na krzemionce aktywnej lub tlenku glinu.

R. Consden i A. H. Gordon opisują zastosowanie metody chromatograficznej Martyna na bibule do rozdzielania aminokwasów i peptydów.

O nowym czynniku „H” — pobudzającym działalność gruczołów mlecznych, referował M. o. hamed el. Shaha. Czynnikiem ten był wyodrębniony drogą chromatografii z niehydrolizującej się części oleju Foenum graecum.

Chemia polimerów i elastomerów

Wielkie zainteresowanie wzbudziły referaty poświęcone chemii polimerów.

Dwie prace przedstawił H. Mark ze współpracownikami z Institute of Polymer Research, Brooklyn.

W jednym z referatów, na podstawie pomiarów ciśnienia osmotycznego, rozproszenia światła, szybkości sedymentacji, szybkości dyfuzji i lepkości frakcji octanu celulozy, polistyrenu, chlorku poliwinylu w rozmaitych rozpuszczalnikach, autorzy dochodzą do wniosku, że frakcje octanu celulozy i polistyrenu o małym ciężarze cząsteczkowym mają cząsteczki o kształcie eliipsoidalnym. Frakcje o dużej cząsteczce wszystkich badanych polimerów mają raczej kształt spirali.

Wyjątkowo interesujący był referat H. I. i W. A. l. k. e. r. a o zależności między budową chemiczną polimerów a zdolnością tworzenia włókna. Zdolność ta wypływa ze zdolności tworzenia silnie zorientowanej budowy mikrokrystalicznej, potrzebnej do uzyskania mocnego włókna. Warunkiem koniecznym do tego jest, by polimer miał:

- duży ciężar cząsteczkowy,
- budowę łańcuchową i wysoki stosunek między długością a szerokością łańcucha,
- wysoki stopień symetrii wzdłuż osi łańcucha i nieobecność dużych odgałęzień bocznych,
- prawdopodobnie potrzebna jest również pewna liczba grup polarnych w regularnych odstępach, ułatwiających tworzenie się regularnej siatki.

Przykładem odpowiadającym tym wymaganiom jest nowe włókno — Terylen — utworzone przez estryfikację kwasu fereftalowego glikolem etylenowym.

Budowę siatkową kauczuku poddają dyskusji jej twórcy — H. M. James i E. Guth.

Tworzenie się polimerów typu t. zw. roza gąfężionego, w którym poszczególne łańcuchy związane są między sobą w jednym tylko miejscu, omawiał H. W. Melville. (Jedynym polimerem naturalnym tego typu jest amylopektyna). Autor tworzy w tym celu poliestery kwasu adypinowego i glikolu etylenowego z niewielką ilością pentaerytrytu, zapewniającego tworzenie się wiązań poprzecznych. Badanie lepkości takich polimerów dało bardzo interesujące wyniki.

O ulepszeniu jakości wełny przez wprowadzenie wiązań poprzecznych albo „apretury” utworzonej z polimeru mówił J. B. Spelman.

W szczególności interesujące jest stosowanie apretury chemicznie związanej z keratyną wełny, gdyż nadaje wyjątkowo wysoką wytrzymałość wełny na ścieranie się oraz ogromnie zmniejsza jej kurczenie się.

Trzy referaty H. W. Thompson'a, S.utherland'a i Lecomte'a przedstawiały badania nad zastosowaniem **analizy widmowej w podczerwieni** wobec polimerów i plastyków. Zastosowanie to obejmuje:

- 1) analizę mieszanin różnych rodzajów makrocząsteczek,

- 2) określenie pewnych grup w danym polimerze,
- 3) określenie ciężaru cząsteczkowego,
- 4) badania strukturalne,
- 5) badanie szybkości i mechanizmu polimerizacji,
- 6) wpływ pewnych metod obróbki polimeru na widmo i strukturę.

Autorzy opisują również stosowanie promieni podczerwonych spolaryzowanych do określania orientacji substancji krystalicznych i włókniстых.

G. E. Little i K. W. Pepper przedstawił referat o wpływie pH na czas ścinania się żywicy fenolowo-formaldehydowych w temperaturze pokojowej. Kazałemu fenolowi odpowada pewne graniczne pH, powyżej którego ścinanie się przebiega bardzo wolno. Dla fenoli i o-krezolu wynosi ono około $\text{pH} = 1,0$. W przypadku m-krezolu i m- δ -ksylenolu jest większa niż 1,0. Wartość graniczna pH w małym stopniu zależy od sposobu przyrządzenia żywicy.

Wnioskiem praktycznym, do jakiego doszli autorzy, jest, że fenole jednowartościowe nie mogą dać żywicy, która ścina się w temperaturze pokojowej w obojętnym lub słabo-kwaśnym środowisku. Nałomaci w przypadku wielowartościowych fenoli, np. rezorcyny, można otrzymać żywicę ścinającą się w środowisku słabo-kwaśnym. Na podstawie tego opracowano nowy klej rezorcynowy.

C. A. Redfern podkreśla, że w pewnych bliżej jeszcze nieokreślonych przypadkach fenol z formaldehydem daje produkty z wiązaniem eterowymi, czego dowodem jest niemożliwość metylowania tych produktów dwuazometanem.

Nowy rodzaj żywicy fenolowo-formaldehydowej, posiadającej bardzo dobre własności dielektryczne, opisał A. Samuël. Żywicę tę nazwaną T i o l i t e m, autor otrzymał działaniem siarki lub selenu na żywicę fenolowo-formaldehydową.

Uproszczony sposób przyrządzania eterów winylowych z acetylenem i alkoholi lub fenoli opisują D. Costabello i D. Maragliano. Proces polega na tym, że acetylen rozpuszcza się naprzód w alkoholu lub fenolu pod ciśnieniem kilku atmosfer, a więc stwarza się warunki wysokiego bezpieczeństwa. Roztwór ten wtryskuje się następnie do reaktora.

Kinetykę polimerizacji izo-butyleny w obecności SnCl_4 studiował R. G. W. Norrish i K. E. R u s s e l l. Reakcję prowadzono w $-78,5^\circ$. Stopień polimerizacji badano dyktometrem. Badano wpływ stężenia wody i katalizatora na przebieg reakcji. Wyjaśniono, że zarówno wo-

da, jak i SnCl_4 są konieczne do wywołania reakcji.

W przypadku niskiego stężenia katalizatora zauważono wzrost szybkości reakcji w późniejszych stadiach reakcji, zaobserwowany również w reakcjach polimerizacji wolnych rodników.

Zagadnieniu plastifikatorów poświęcono trzy referaty:

R. Houwink przedstawił referat ogólny o teorii zmiękczania (termin, który autor uważa za najbardziej odpowiadający istocie zjawiska),

F a u l k n e r usiłuje powiązać własności plastifikatorów z ich budową chemiczną. Bada mianowicie wpływ estrów kwasów dwuzasadowych na chlorek poliwinylu. Znajduje, że rozgałęzienie łańcuchów cząsteczki plastifikatorów obniża zdolność rozpuszczania chlorku poliwinylu.

H. von Euler proponuje stosowanie flobafenu naturalnego (ester katechiny i kwasu arachidowego) lub syntetycznego (estry katechiny i innych wyższych kwasów). Flobafeny można stosować zdaniem autora do plastyfikowania żywic bakelitowych, z którymi wchodzi w reakcję.

Szereg referatów był poświęcony **kauczukowi** np. metodom analizy lateksu i kauczuku wulkanizowanego. Szczególnie interesujący jest opis mikroanalizy kauczuku przez G. H. Wyatta, w której autor stosuje 20 mg substancji.

Działaniem aromatycznych dwuamin, jak np. benzydyny, na kauczuk zajmuje się M. W. Philpot. Działanie to polega, jak wiadomo, na obniżeniu plastyczności kauczuku (w przeciwieństwie do nitrozwiązków, zmiękczających kauczuk). Dwuaminy mogą być pochłaniane przez kauczuk z ich roztworu wodnego. Nie dają się one wyekstrahować z kauczuku alkoholem. Świadczy to wyraźnie o powinowactwie, chociaż nie znana jest własność chemiczna olefinów wiązania się z aminami.

Kauczuk butadienowy i izobutylenowy tym się różni od kauczuku naturalnego i neoprenu, że nie ulega stwardnieniu pod wpływem dwuamin.

Summary:

The author gives a survey of the progress in the organic chemistry in the light of the XI-th International Congress of Pure and Applied Chemistry in London, July, 1947.

Résumé:

L'auteur donne un bref résumé des progrès de la chimie organique démontrés par le XI-ème Congrès International de la Chimie pure et appliquée à Londres.