

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 2.

10 stycznia 1906 r.

Rok VI

## O aldehydzie płynnym $C_{10}H_{16}O$ izokamfenilanowym.

Przez Kazimierza Sławińskiego.

Godlewski otrzymał aldehyd płynny przez ogrzanie bromku kamfenowego z wodą i tlenkiem ołowiu <sup>1)</sup>. Aldehyd ten w obecności wody w temperaturze pokojowej, ulegał utlenianiu na kwas kamfenilanowy z p. top. 66—67°; ponieważ kwas kamfenilanowy powstaje również w tych samych warunkach przez utlenianie aldehydu kamfenilanowego stałego, z p. top. 70°, przeto Godlewski uznał aldehyd płynny za izomeron przypuszczalny przestrzeniowy aldehydu stałego. Ilość aldehydu czystego płynnego, jaką Godlewski otrzymał była bardzo mała i dlatego nie mógł on oznaczyć własności fizycznych aldehydu, ani oznaczyć w nim ilości węgla i wodoru, t. j. wykonać tych niezbędnych oznaczeń, które są konieczne do charakterystyki każdego związku nowego. To też Godlewski, mówiąc o stosunku aldehydu płynnego do stałego, wyraźnie zaznacza swoje wątpliwości co do tego, czy otrzymany przez niego aldehyd jest rzeczywiście izomeronem aldehydu stałego, pisze bowiem: „jeżeli dwa te aldehydy są izomeronami, to w takim razie są one izomeronami przestrzeniowymi <sup>2)</sup>“.

Badając budowę produktów, powstałych przez działanie kwasu podchloraowego na kamfen, otrzymałem z chlorohydryny glikolu kamfenowego również aldehyd płynny <sup>3)</sup>. Mój aldehyd posiadał zapach nieprzyjemny, stęchły, nie zastygał nawet w temperaturze  $-20^{\circ}$ , wrzał w atmosferze wodoru, pod ciśnieniem 12 mm, w 82—84°, pod ciśn. zwykłym wrzał w temp. 208—210° w tych jednak warunkach ulegał utlenianiu na kwas izokamfenilanowy, posiadał ciężar właściwy  $D^{15}_{10} = 0,9284$ ,  $D^0_{10} = 0,9571$ , oznaczenie węgla i wodoru dało wyniki następujące:

$$\begin{array}{l} C = 78,87\% \quad H = 10,66\% \\ \text{Obliczono dla } C_{10}H_{16}O: \quad C = 78,94\% \quad H = 10,53\% \end{array}$$

<sup>1)</sup> Rozprawa po rosyjsku „O cyklenie i produktach przyłączenia bromu do pinienu i kamfenu“, str. 42. <sup>2)</sup> Ibid. str. 47. <sup>3)</sup> Bull. Int. De l'Academie des Sciences de Cracovie № 7, 1905 r.

Związek ten, niewątpliwie odpowiadający wzorowi  $C_{10}H_{16}O$ , wykazał następujące własności chemiczne: z roztworem siarczynu kwaśnego sodowego tworzył połączenie krystaliczne, roztwór fuksyny, odbarwiony zapomocą kwasu siarkawego, zabarwiał na fioletowo, utleniał się bardzo łatwo, bez względu jednak na to, w jakich warunkach odbywało się utlenianie, czy w temperaturze pokojowej, czy też w wyższej, zawsze powstawał kwas z p. top.  $118^{\circ}$ .

Oznaczenie węgla i wodoru dało wyniki następujące:

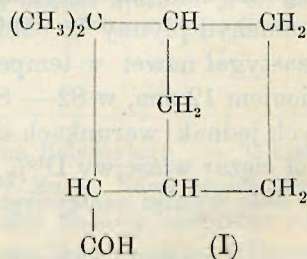
$$C = 71,43\%, \quad H = 9,52\%$$

$$\text{Obliczono dla } C_{10}H_{16}O_2 \quad C = 61,22\%, \quad H = 9,63\%.$$

Wyniki oznaczenia wskazują, że kwasowi z p. top.  $118^{\circ}$  odpowiada wzór  $C_{10}H_{16}O_2$  i przeto uważać go musimy za kwas izokamfenilanowy.

Wszystkie własności chemiczne produktu ze wzorem  $C_{10}H_{16}O$  zmuszają uznać go za związek o charakterze aldehydowym, który uważać należy za izomeron aldehydu kamfenilanowego. Dla odróżnienia aldehydu stałego kamfenilanowego, aldehyd płynny o wzorze  $C_{10}H_{16}O$  nazywać będą izokamfenilanowym.

Pomimo tego, że z otrzymanego przeze mnie aldehydu płynnego zawsze powstawał kwas izokamfenilanowy, a Godlewski ze swgo aldehydu płynnego otrzymał kwas kamfenilanowy, uważam obadwa te aldehydy za identyczne, ponieważ powstawanie dwu tych kwasów nie może być uważane za dostateczny dowód różnorodności aldehydów, wiadomo bowiem, że i z aldehydu stałego dwa te kwasy powstają. Wprawdzie Bredt i Jagielki <sup>1)</sup> uzależniają powstawanie dwu tych izomeronów od warunków, w jakich odbywa się utlenianie aldehydu stałego, jednak wyniki otrzymane przez innych badaczy nie zawsze są zgodne z wynikami, otrzymanymi przez Bredta i Jagielkiego. Zienkowski <sup>2)</sup>, bez względu na warunki, w jakich utleniał aldehyd stały, zawsze otrzymywał kwas izokamfenilanowy, a więc ustalone przez Bredta i Jagielkiego warunki, które mają nadawać ten lub inny kierunek reakcyi, musimy uznać za niedokładne i może ustalić ich się nie da, ponieważ widocznie nieuchwytnie nawet dla badaczy przyczyny mogą wywoływać zmianę kierunku reakcyi, co znów świadczyłoby o niezwykłej łatwości izomeryzacyjnej aldehydu kamfenilanowego. Jeżeli aldehyd izokamfenilanowy jest rzeczywiście tym przestrzeniowym izomeronem aldehydu kamfenilanowego, który odpowiada kwasowi izokamfenilanowemu, to oczywiście łatwość izomeryzacyi powinna być jego udziałem. To też otrzymanie przez Godlewskiego kwasu kamfenilanowego z aldehydu izokamfenilanowego w tych warunkach, w których ja otrzymałem kwas izokamfenilanowy,

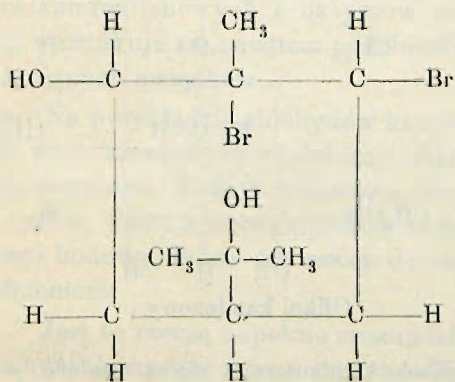


<sup>1)</sup> Lieb. Annal. **310**, str. 122—127.      <sup>2)</sup> Rozprawa po niemiecku, Göttingen 1905 r. Beiträge zur Camphenfrage, str. 54—56.

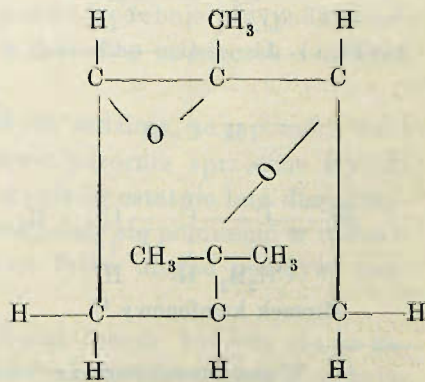
stwierdza tylko słuszność mojego przypuszczenia co do budowy płynnego aldehydu, przyczyna zaś warunkująca łatwość i zomeryzacji obudwu aldehydów leży bezsprzecznie w układzie ich cząsteczek (I). Ustaliwszy, że aldehyd płynny jest izomeronem przestrzeniowym aldehydu kamfenilanowego stałego i że aldehydy otrzymane przez Godlewskiego i przeze mnie są identyczne, chciałbym odpowiedzieć na pytanie, dlaczego Godlewski i ja otrzymaliśmy inny izomeron niż Wagner, Majewski, Brecht, Jagielki i Zienkowski, którzy zawsze otrzymywali aldehyd stały.

Różnica w otrzymywaniu dwu tych izomeronów polegała na tem, że aldehyd kamfenilanowy powstaje, bądź jako bezpośredni produkt utleniania kamfenu w środowisku kwaśnem, bądź pośrednio przez odłączenie wody z glikolu kamfenowego, izokamfenilanowy zaś—z chlorowcowych pochodnych kamfenu. Taka różnica w otrzymywaniu jest zupełnie dostateczna do wywołania zjawiska izomeryi przestrzeniowej. Znane są np. dwa izomery glikolów pinolowych. Jeden izomeron o p. top.  $125^{\circ}$  został otrzymany przez Wallacha z bromku pinolowego zapomocą metody Wurtza <sup>1)</sup>; drugi izomeron o p. top.  $129^{\circ}$  otrzymałem, utleniając pinol 1% roztworem nadmanganianu potasowego (metoda Wagnera) <sup>2)</sup>.

Rodzaj izomeryi dwu tych glikolów został bardzo zwięźle wytłumaczony przez Wagnera <sup>3)</sup>, na zasadzie następujących rozumowań: warunki powstawania sobrerolu z pinolu wskazują, że grupy wodorotlenowe w sobrerolu są w położeniu cis, z bromku zaś sobrerolu Wallach otrzymał bezwodnik glikolu pinolowego  $C_{10}H_{16}O_2$ , który z łatwością pod działaniem kwasów mineralnych, tworzy glikol pinolowy o p. top.  $125^{\circ}$  <sup>4)</sup>, t. j. taki sam jaki otrzymany został przez Wallacha. Powstanie bezwodnika glikolu pinolowego z bromku sobrerolu jest możliwe tylko wtedy, jeżeli atomy bromu i grupy wodorotlenowe będą leżały po jednej stronie pierścienia t. j. w położeniu cis, a więc glikol o punkcie top.  $125^{\circ}$  otrzymany z bromku pinolowego należy uważać za izomeron cis, glikol zaś otrzymany przez utlenienie pinolu nadmanganianem za cis-trans-izomeron:

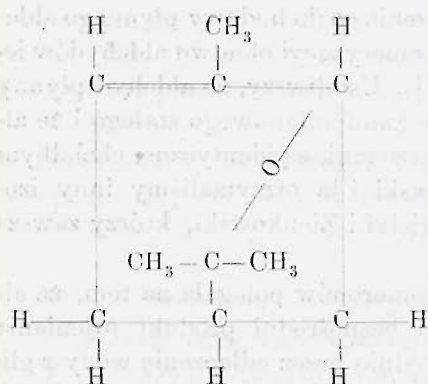


Bromek sobrerolu

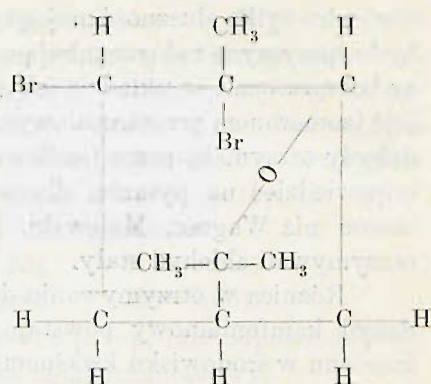


Bezwodnik glikolu pinolowego

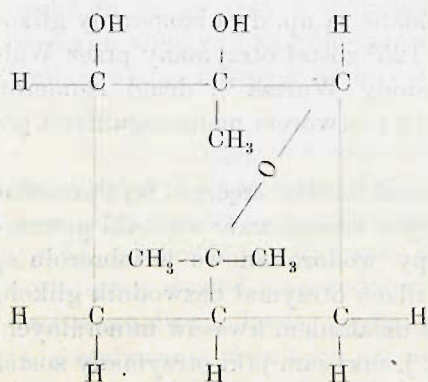
<sup>1)</sup> Lieb. An. **259**, 311. <sup>2)</sup> Ber. Ber. **27**, 1644. <sup>3)</sup> B. B. **32**, 2068. <sup>4)</sup> L. An. **291**, 355.



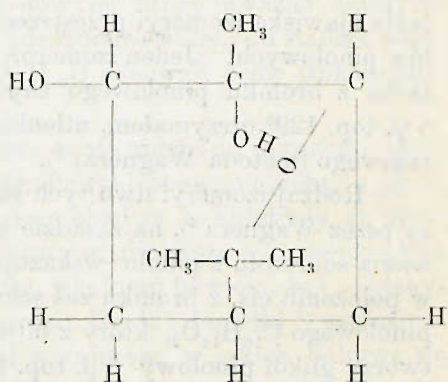
pinol



bromek pinolowy

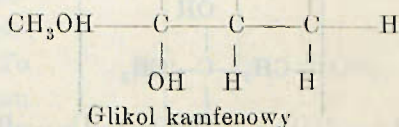
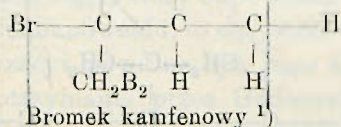
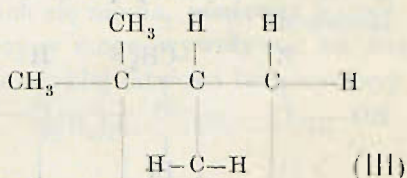
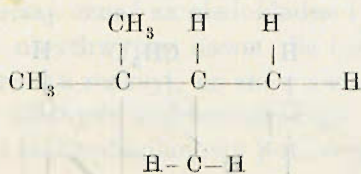


cis-trans-glikol pinolowy



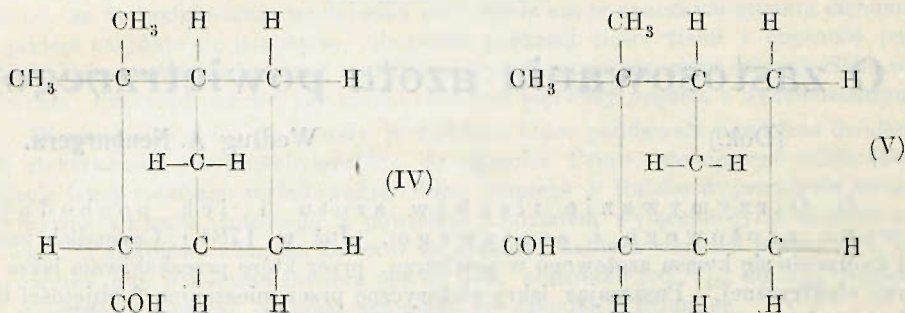
cis-glikol pinolowy

Na przykładzie glikolów pinolowych widzimy, że ze związków nienasyconych o budowie pierścieniowej, posiadających budowę niesymetryczną, mogą powstawać izomery przestrzenne, zależnie od tego, które z dwu wią-



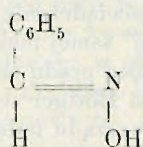
<sup>1)</sup> Wzory przestrzenne bromku i glikolu kamfenowego nie są ustalone, ponieważ nie znamy reakcji, która odbywałaby się kosztem atomów, stanowiących części tych związków i w ten sposób oznaczała rozmieszczenie atomów bromu lub grup wodorotlenowych, jak to określić mogliśmy w glikolach pinolowych.

zań, stanowiących wiązanie etylenowe, zostanie rozerwane. Jeżeli to, cośmy powiedzieli wyżej, zastosujemy do pochodnych kamfenowych, to wzory bromku kamfenowego, glikolu kamfenowego i aldehydów kamfenilanowych powinny być następujące (II, III, IV, V):

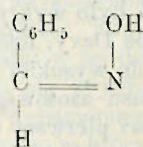


Aldehyd izokamfenilanowy

Aldehyd kamfenilanowy



syn



anty

Oksymy aldehydu benzoowego.

Jakkolwiek przyczyny, którym zawdzięczamy powstawanie dwu glikolów pinolowych i dwu aldehydów kamfenilanowych, są te same, trwałość jednak otrzymanych na tej drodze izomerów jest bardzo różna. Izomery glikolów pinolowych są trwałe, aldehydy zaś o wzorze  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  i otrzymane z nich kwas kamfenilanowy łatwo ulegają izomeryzacji i swą nietrwałością raczej przypominają izomery przestrzeniowe aldoksymów, które, jak wiadomo, znane są w dwu odmianach, syn i anty, i z łatwością przechodzą jedne w drugie. Podobieństwo, jakie wykazują izomery przestrzeniowe aldehydów kamfenilanowych i oksymów nie jest prawdopodobnie przypadkowym, lecz warunkuje się pewnym podobieństwem w układzie cząsteczek dwu tych tak różnych związków.

Na przykładzie aldehydów kamfenilanowych widzimy, że zapomocą wzorów przestrzeniowych zdołaliśmy objaśnić nawet pozornie sprzeczne wyniki doświadczalne. Takich pozornie sprzecznych wyników ostatnie lata dostarczyły bardzo wiele, wszystkie jednak te sprzeczności dały się pomieścić w ramach teorii budowy, która od czasu do czasu musi tylko ulegać pewnym uzupełnieniom.

Jest to rzeczą zupełnie zrozumiałą, ponieważ teoria budowy ma za zadanie wytłumaczyć zapomocą symboli każdą funkcję chemiczną, uzależniając ją od układu cząsteczek, przeto w miarę poznawania funkcji różnych grup teoria budowy ulega ciągłej ewolucji i nie podobna zgodzić się ze zdaniem

niektórych chemików, którzy chemię organiczną uważają za dział chemii zupełnie zbadany pod względem teoretycznym i posiadającą tylko znaczenie nauki pomocniczej dla różnych gałęzi chemii stosowanej.

## O zastosowaniu azotu powietrznego.

(Dok.)

Według A. Neuburera.

4) Otrzymywanie tlenków azotu i ich pochodnych (kwasu azotowego i azotawego). Już w 1784 r. Cavendish zauważył tworzenie się kwasu azotowego w powietrzu, przez które przeskakiwała iskra maszyny elektrycznej. Puszczać iskry elektryczne przez mieszaninę 3 objętości tlenu i 7 objętości azotu, Cavendish otrzymał w dalszym ciągu swych badań nieco większe ilości kwasu azotowego, naturalnie obok kwasu azotawego, którego jednak ówczesnymi środkami nie można było wykryć. Analogiczne doświadczenia i z podobnym skutkiem wykonał następnie Davy, umieszczając w takiej samej mieszaninie gazów drut platynowy, rozpalony do wysokiej temperatury zapomocą prądu elektrycznego. Reakcyę tworzenia się kwasu azotowego z azotu powietrza Böttger zbadał bardziej szczegółowo, używając poraz pierwszy do swych badań przyrządu indukcyjnego. Böttgerowi chodziło głównie o wyświetlenie okoliczności, sprzyjających tworzeniu się kwasu azotawego i podazotawego i wyjaśnienie roli, jaką w danej reakcyi odgrywa ozon, który, zdaniem tego badacza, w tych warunkach powinien powstawać. Od tego czasu rozpoczęły się pilne i szczegółowe badania nad reakcyą utleniania azotu powietrza; w badaniach tych jednak zauważyć można dość dużo sprzeczności, których jeszcze dotychczas nie usunięto. Sprzeczności te są tak poważne, że jeszcze w obecnej chwili trudno jest orzec kategorycznie, czy w łączeniu się azotu z tlenem pod wpływem wyładowań elektrycznych należy upatrywać proces termiczny, czy też elektryczny, czy może proces mieszany, odbywający się z udziałem czynników cieplnych i elektrycznych. Podobnie nie udało się usunąć z tego procesu pewnych stron ujemnych, głównie zaś nie można zapobiedz tworzeniu się kwasu azotawego, którego ilość wynosi 50% ilości otrzymywanej mieszaniny kwasów. Pierwszą myśl technicznego wyzyskania powyższej reakcyi utlenienia azotu powietrza w celu otrzymywania kwasu azotowego na dużą skalę rzuciła kobieta—pani Lefebre w Paryżu, biorąc w r. 1859 w Anglii, patent, zatytułowany: Manufacture of Nitric Acid. Aparat, w którym pani Lefebre proponowała wykonanie reakcyi utleniania azotu na kwas azotowy, jest pierwowzorem wszystkich późniejszych przyrządów, przeznaczonych do tego samego celu i patentowanych w różnych krajach przez cały szereg nowych badaczy. Przyrząd ten składa się ze szklanego balonu z czterema otworami: przez dwa z nich przechodzą elektrody kończące się drutami platynowymi, przez trzeci wchodzi powietrze, wreszcie przez czwarty otwór produkty reakcyi dostają się do wody. Elektrody łączy się z przyrządem indukcyjnym. Pani Lefebre zauważyła także, że wydajność kwasu znacznie wzrasta, jeżeli do powietrza domieszamy tlen, dlatego też w patencie przewidziała urządzenie specjalnego przyrządu, który miał elektryzować wodę i zasilać tlenem prąd powietrza, skierowany do balonu z elektrodami. Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że przyrząd, skonstruowany przez p. Lefebre, nadawał się w zupełności do technicznego otrzymywania kwasu azotowego, równie niewątpliwe jest to, że pod wielu względami stoi on wyżej od przyrządów, podawanych dziś do opatentowania. Co do tego, czy sposób, opracowany przez panią Lefebre, był kiedykolwiek stosowany na szerszą ska-