

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 23.

1 grudnia 1907.

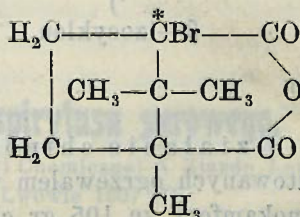
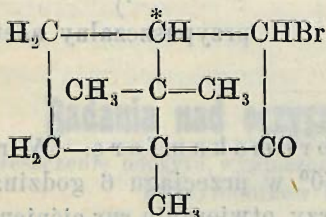
Rok VII

## O działaniu chinoliny i octanu jodowego na bromokamforę.

Przez **Kazimierza Sławińskiego**.

Bromokamfora, otrzymana po raz pierwszy przez Perkinsa w roku 1865 <sup>1)</sup>, była przedmiotem wielokrotnych badań. Wyniki wszystkich badań zgodnie wykazały, że brom w bromokamforze jest mało chemicznie czynny; zostało również stwierdzone, że bromokamfora nie jest zdolna do wydzielania bromowodoru; Schiff, działając na bromokamforę alkoholowym roztworem ługu potasowego, otrzymał kamforę <sup>2)</sup>.

Niezdolność bromokamfory do odłączania bromowodoru daje się wytłumaczyć swoistym układem cząsteczki <sup>3)</sup>, który, jak to widać z załączonych wzorów, wykazuje podobieństwo do układu cząsteczki bezwodnika kwasu bromokamforowego, również niezdolnego do odłączania bromowodoru.



<sup>1)</sup> Journ. 7 the Chem. Soc. Gez. 2. Vol. 3, p. 92.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 13, 1407.

<sup>3)</sup> Chemik Polski 1905 r., 317.

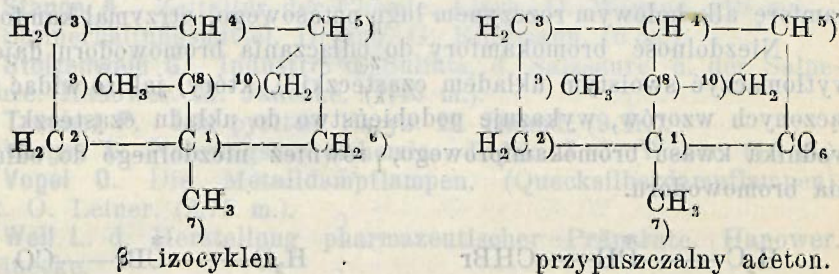


W obydwu wypadkach wiązania musiałyby powstać przy atomie węgla\*, który ma udział w dwu pierścieniach pięciometylenowych i jednocześnie w pierścieniu sześciometylenowym; z prac jednak Bredda<sup>1)</sup> wiadomo, że w takich warunkach wiązania etylenowe nie powstają.

Wobec wyżej wskazanych własności bromokamfory wydało mi się pożytecznym zbadać, jak się takowa zachowywać będzie w kwaśnym środowisku względem octanu sodowego i względem chinoliny, która należy do najbardziej energicznych środków, służących do odłączania HX; wiadomo bowiem, że w tych wypadkach, kiedy alkoholowy roztwór ługu potasowego lub anilina nie działają, chinolina działa skutecznie<sup>2)</sup>.

Doświadczenie z octanem wykazałem dlatego, że w kwaśnym środowisku spodziewałem się odmiennego przebiegu reakcji—kwaśne środowisko sprzyja izomeryzacji związków terpenowych.

Obydwa doświadczenia zostały wykonane przy wysokiej temperaturze, która nie tylko przyspiesza przebieg reakcji, ale i sprzyja procesom izomeryzacyjnym, miałem bowiem nadzieję, że wobec niemożliwości powstania wiązania etylenowego pomiędzy węglami 4—5, może w tych warunkach powstać pierścień czterometylenowy między 5—10 węglami i wtedy otrzymałby się aceton, odpowiadający izocyklenowi:



Działanie chinoliny na bromokamforę. W rurkach zalutowanych ogrzewałem w temp. 270° w przeciągu 6 godzin: 60 gr bromokamfory ze 105 gr chinoliny; przy otwieraniu rur ciśnienie było znaczne; cała zawartość miała wygląd ciemnej żywicy. Otrzymany

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 35, 1286.

<sup>2)</sup> Żurn. R. Fiz.-Chem. 29, 118



w ten sposób produkt, po dodaniu kwasu octowego, dla zobojętnienia chinoliny, był poddany destylacji z parą wodną; w chłodnicy zebrała się nieznaczna ilość produktu (4 gr). Przesuszony w bibule, produkt ten wrzał w temp. 207—208°, topił się w temp. 175°; bromu nie zawierał; skręcał płaszczyznę światła spolaryzowanego  $[\alpha]_D = +421^\circ$ ; z hydroksylaminem tworzył oksym o temp. top. 119—120°. Wyżej załączone dane nie pozostawiają najmniejszej wątpliwości, że otrzymany produkt jest kamforą.

Działanie octanu sodowego na bromokamforę. 95 gr bromokamfory, 96 gr kwasu octowego i 190 gr octanu sodowego ogrzewałem w rurach zalutowanych w temp. 210—220° w ciągu 8 godzin.

Zawartość rur silnie zczerniała, w rurach ciśnienia nie było.

Produkt reakcji, po zobojętnieniu sodą, został przedestylowany z parą wodną; otrzymałem 40 gr produktu, który zawierał nie wielką ilość bromu. Za pomocą destylacji częściowej z parą wodną, a następnie destylując i sublimując, otrzymałem produkt, który bromu nie zawierał i wykazał następujące własności: wrzał w t° 207—208°, topił się w temp. 175°, skręcał płaszczyznę światła spolaryzowanego  $[\alpha]_D +41,5^\circ$ , z hydroksylaminem tworzył oksym o p. top. 119—120°— i w tym więc wypadku jedynym produktem reakcji jest kamfora.

Na zasadzie otrzymanych wyników, należy przyjść do wniosku, że ani wysoka temperatura (270), ani kwaśne środowisko reakcji nie są zdolne wywołać izomeryzacji cząsteczki bromokamfory, również nie są zdolne nadać innego kierunku reakcji niż ten, który występuje w doświadczeniu Schiffa. Doświadczenia te świadczą również o stałości cząsteczki bromokamfory i kamfory.

## **Badania nad oczyszczaniem spirytusu surowego.**

(Streszczenie odczytu, wygłoszonego w Sekeyi Chemicznej X Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich we Lwowie 1907 r.).

Przez Wincentego Humnickiego.

Badania niżej przytoczone były wykonane przezemnie wspólnie z A. Bogojawlenskim w celu wyjaśnienia kwestyi: 1) jakie działanie wywiera węgiel na okowitę, oraz 2) o ile możliwem jest zwiększenie