

t. j. początkowo wydziela się tlenek N_2O_3 , który dysocjuje na NO i NO_2 ; ten ostatni rozpuszcza się w wodzie, wydzielając tyle ciepła, ile pochłaniają inne endotermiczne procesy.

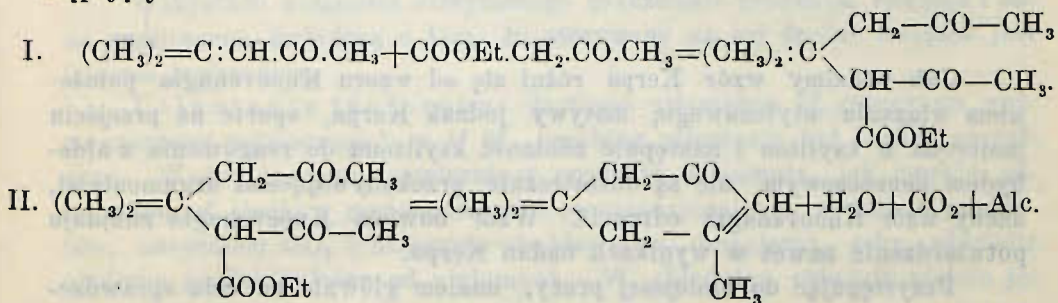
Najważniejszym wynikiem naszych badań jest fakt, że powolny rozkład $HONO$ nie wydziela ani też pochłania ciepła. Tym sposobem usuwały się komplikacje, mogące powstać przy reakcji nitrozowania lub dwuazowania w obecności nadmiaru $HONO$. (dok. nast.)

O izoforonie.

Podał **Kazimierz Sławiński**.

Prace Knoevenagla ¹⁾, Bredta ²⁾ i Kerpa-Müllera ³⁾ wyjaśniły poniekąd budowę izoforonu. O ile jednak Knoevenagiel uznał izoforon za $\Delta^{1(6)}1,3,3$ -trójmetyloheksanon-5, Bredt i Kerp-Müller wypowiedzieli przypuszczenie, że izoforon jest mieszaniną dwu izomerów; do tego wniosku dochodzą oni na tej zasadzie, że izoforon tworzy dwa oksymy, które stanowiąc nie mogą być uważane za izomery przestrzenne.

Knoevenagiel wskazał wzór dla izoforonu na zasadzie jego syntezy z tlenku mezytylenowego i kwasu acetoctowego, która ma przebieg następujący:

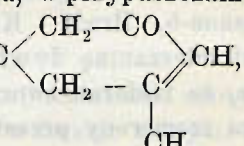


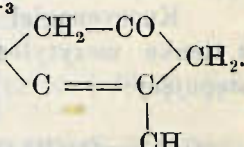
Bredt i Kerp-Müller, oprócz danych dotyczących powstawania izoforonu, posługiwali się materiałem, otrzymanym przez utlenianie izoforonu nadmanganianem potasowym. Wprawdzie Kerp początkowo utleniał izoforon bromem w roztworze silnie alkalicznym, ostatecznie jednak, nie mogąc wyosobnić czystych produktów tej reakcji, utlenił go nadmanganianem. Zarówno Bredt, jak i Kerp-Müller otrzymali i zbadali tylko produkty kwaśne utleniania, obojętne zaś produktów nie otrzymali wcale. Otrzymany przez tych badaczy kwas niesymetryczny dwumetylobursztynowy, dał mo-

¹⁾ Lieb. Annal. 297, 186 str. ²⁾ Lieb. Annal. 299, 183 str. ³⁾ Lieb. Annal. 299, 190 str.

żność wnioskowania o budowie izoformu; określa on układ sześciu atomów węgla w izoformie, a mianowicie $-C-CH_2-C(CH_3)_2-C$, pozostaje więc do określenia ugrupowanie pozostałych trzech atomów i położenie wiązania etylenowego. Ani Bredt, ani Kerp-Müller nie mieli doświadczalnych danych, dotyczących tych dwóch pytań, nie mieli bowiem produktów neutralnych, które mogłyby w tym kierunku oddać pewne usługi, jako najbliższe pochodne izoformu. Również obojętne produkty powinny wyświetlić kwestyę, czy izoform jest mieszaniną, czy też osobnikiem chemicznym. Gdyby bowiem izoform był mieszaniną dwu izomerów, jak to przypuszczają Bredt i Kerp-Müller, musiałyby w takim razie powstać dwa glikole izoformowe, które powinnyby się znacznie różnić; sądząc zaś z ilościowego stosunku oksymów, ilości poszczególnych izomerów musiałyby być prawie równe.

Rozdzielanie glikolu nie powinno więc być rzeczą trudną, gdyby rzeczywiście istniały dwa izomery.

Jako główną część składową izoformu, w przypuszczalnej mieszaninie, Bredt uważa izomer o wzorze $(CH_3)_2=C$  a więc o wzorze

Knöevenagla, Kerp zaś związek o wzorze $(CH_3)_2=C$ 

Jak widzimy wzór Kerpa różni się od wzoru Knöevenagla położeniem wiązania etylenowego; motywy jednak Kerpa, oparte na przejściu izoformu w ksyliton i następnie zdolność ksylitonu do reagowania z aldehydem benzoowym, nie są dostatecznie przekonującymi argumentami, ażeby wzór Knöevenagla odrzucić. Wzór bowiem Knöevenagla znajduje potwierdzenie nawet w wynikach badań Kerpa.

Przystępując do niniejszej pracy, miałem głównie na celu sprawdzenie przypuszczenia Bredta i Kerpa co do tego, że izoform jest mieszaniną. Odpowiedź na to pytanie chciałem otrzymać, badając obojętne produkty utlenienia izoformu.

Otrzymanie izoformu. Izoforon, jako produkt kondensacji acetonu, powstaje z łatwością, w większości jednak wypadków wydajność izoformu jest bardzo mała. Ostatnie próby, wykonane przez Bredta, Kerpa-Müllera, dały wyniki znacznie lepsze, otrzymano bowiem wydajność około 15%. Jako środek kondensacyjny badacze ci używali alkoholu sodowego.

Izoforon użyty do moich doświadczeń otrzymałem z acetonu przez

kondensację za pomocą wodorotlenku potasowego, zmieniając warunki, zdołałem wydajność doprowadzić do 20%.

Otrzymany izoforon posiadał następujące własności: ciecz o barwie słomkowo-zółtej, wrząca w t° 214—215 $^{\circ}$ (ciś. 749 $^{\circ}$), 101—102 $^{\circ}$ pod ciś. 17 mm; ciężar włas.: $D_4^{20}=0,9384$.

$$D_4^{15}=0,9372.$$

Oznaczenia węgla i wodoru dały wyniki następujące:

I. 0,1705 g subst. dały 0,4900 g CO₂ i 0,1554 g H₂O

II. 0,1662 g „ „ 0,4761 g „ i 0,1523 g „

Obliczono dla C ₉ H ₁₄ O:	Otrzymano I	II
C=78,25%	78,36	78,15
H=10,14%	10,14	10,16

Otrzymany przezemnie izoforon tworzy dwa oksymy, lecz jeden semi-karbazon, który topnieje w t° 185 $^{\circ}$.

Oznaczenia węgla wodoru i azotu dały wyniki następujące:

0,2806 g subst. dały 0,6293 g CO₂ i 0,2149 g H₂O

0,1829 g „ „ N=,0393

Obliczono dla C ₁₀ H ₁₇ ON ₃ :	Otrzymano:
C=61,54%	61,15
H= 8,72%	8,48
N= 21,54	21,48

Wszystkie własności otrzymanego przezemnie produktu, również i dane analityczne świadczą o tem, że otrzymany na tej drodze związek jest istotnie izoforonem.

Utlenianie izoforonu. Izoforon utleniałem 1% roztworem nadmanganianu potasowego ¹⁾ w t° 0 $^{\circ}$, przebieg utleniania był bardzo energiczny. Wodny roztwór, zawierający produkty utleniania, jak zwykle, odsączałem od tlenków manganowych i nierozpuszczalnych w wodzie produktów, nasycałem CO₂ i następnie poddawałem destylacji, żeby oddzielić obojętne produkty lotne od nielotnych. W chłodnicy osiadały piękne jedwabiste kryształy.

Otrzymany w ten sposób produkt przekryształizowałem z ligroiny, w której rozpuszczał się dość trudno; otrzymane kryształy top. w t° 93 $^{\circ}$. Oznaczenie wielkości cząsteczki w roztworze benzolowym dało wyniki następujące: M=149; dla C₉H₁₄O₂ obliczono M=154.

Oznaczenia węgla i wodoru dały wyniki następujące:

0,2020 g subst. dały 0,5170 g CO₂ i 0,1620 g H₂O

0,1964 g „ „ 0,5012 g „ i 0,1593 g „

¹⁾ Utleniając nadmanganianem magnezowym, otrzymałem lepszą wydajność produktów obojętnych.

Obliczono dla $C_9H_{14}O_2$:	Otrzymano: I	II
C=70,14%	69,80	69,60
H= 9,09%	8,91	9,01

Wyniki oznaczeń wskazują, że otrzymany tym razem związek nie jest przewidywanym glikolem, lecz związkiem $C_9H_{14}O_2$. Ponieważ taki związek nie może być bezpośrednim produktem utleniania izoforonu, przeto musimy go przyjąć za produkt wtórny, powstały podczas destylacji. Dalsze badania tego produktu dały wyniki następujące: związek $C_9H_{14}O_2$ utlenia się bardzo łatwo nadmanganianem, przyłącza brom—jest więc związkiem nienasyconym; z semikarbazydem tworzy z łatwością semikarbazon, rozpuszczający się trudno w alkoholu; z roztworu alkoholowego wypada on pod postacią białych igieł, które w eksykatorze nad kwasem siarkowym bardzo szybko żółkną; topi się w t° około 200° , znacznie jednak wcześniej daje się zauważyć zmiana barwy, która w t° wyżej 100° przybiera barwę brązową, a w t° 180° brunatnieje i zaczyna się rozmiękczać, w t° topnienia następuje wyraźny rozkład.

Oznaczenie azotu w semikarbazonie dało wyniki następujące.

I. 0,1575 g subst. dały N=0,0306 g
II. 0,1482 g „ „ N=0,0289 g

Obliczono dla $C_{10}H_{17}N_2O_3$	Otrzymano: I	II
N=19,90%	19,43	19,50

Ponieważ w opisanem doświadczeniu poza wskazanym produktem lotnym żadnych nielotnych obojętnych produktów nie otrzymałem i ponieważ związek o t° top. 93° , jak to widzieliśmy wyżej, należy uważać za produkt wtórny, przeto postanowiłem wykonać drugie utlenienie i otrzymane produkty obojętne wyosobnić na innej drodze, a mianowicie: wodny roztwór, otrzymany po oddzieleniu tlenków magnezowych, nasyciłem CO_2 , następnie potażem i neutralne produkty wylugowałem eterem.

Tym razem z eterowego wyciągu otrzymałem inny związek krystaliczny niż w doświadczeniu pierwszym. Związek ten rozpuszczał się dość łatwo w zwykłych rozpuszczalnikach, topniał w t° 65° , nie odbarwiał nadmanganianu.

Oznaczenie węgla i wodoru dało wyniki następujące:

I. 0,2190 g subst. dały 0,5020 g CO_2 i 0,1837 g H_2O
II. 0,2031 g „ „ 0,4643 g „ i 0,1683 g „

Obliczono dla $C_9H_{14}O_3$:	Otrzymano: I	II
C=62,79%	62,55	62,38
H= 9,31%	9,31	9,21

Wyniki analizy tym razem nie pozostawiają żadnej wątpliwości, że związek o t° top. 65° jest istotnie glikolem izoforonowym.

Żeby stwierdzić funkcyje alkoholowe tego związku, przygotowałem ester benzoosowy. Ester benzoosowy topnieje w t° 163 — 164° .

Oznaczenia węgla i wodoru dały wyniki następujące:

- I. 0,2458 g subst. dały 0,6280 g CO₂ i 0,1621 g H₂O
 II. 0,2980 g „ „ 0,7561 g „ i 0,1928 g „

Obliczono dla C ₁₆ H ₂₀ O ₄ :	Otrzymano: I	II
C=69,56%	69,69	69,20
H= 7,24%	7,04	7,15

Dane analityczne świadczą o tem, że otrzymany związek jest jedno-benzoatem, pierścieniowe jednak glikole drugo-trzeciorzędowe bardzo często tworzą tylko monoestry, co daje się łatwo sprawdzić w szeregu terpenowym. Glikol izoforonowy, posiadając grupę ketonową, tworzy semikarbazon, który również jak semikarbazon, otrzymany z C₉H₁₄O₂ z czasem żółknie. Semikarbazon glikolowy rozpuszcza się łatwo w alkoholu, względnie łatwo w wodzie, top. w t° około 200° i w temp. top. ulega rozkładowi.

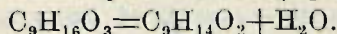
Oznaczenie azotu dało wyniki następujące:

0,1515 subst. dały N=0,0283

Obliczono dla C ₁₀ H ₁₃ O ₃ N:	Otrzymano:
N=18,35%	N=18,68

Stwierdziwszy, że związek o t° top. 65° jest istotnie glikolem izoforonowym, należało wykazać stosunek jaki zachodzi między produktem o t° 93°, otrzymanym w pierwszym doświadczeniu, a istotnym glikolem.

Ponieważ w kilku kolejnych doświadczeniach nie otrzymałem produktu, który jako jedyny powstał w warunkach pierwszego doświadczenia, należało przyjść do wniosku, że takowy powstaje z glikolu podczas destylacji z wodnym roztworem potażu. Żeby sprawdzić słuszność tego przypuszczenia, poddałem glikol destylacji z 10% wodnym roztworem potażu¹⁾; wynik całkowicie potwierdzał przypuszczenie, całkowita bowiem ilość glikolu przereagowała we wskazanym kierunku; przebieg reakcy ilościowy:



Nadzwyczajna łatwość, z jaką glikol traci wody w środowisku alkalicznym, była dla mnie nieoczekiwana, ponieważ ani pokrewne ketole, ani glikole terpenowe tej własności nie wykazują.

Oprócz produktów obojętnych otrzymałem te same produkty kwaśne, które otrzymali Bredt i Kerp-Müller; produkty te jako niezawierające nie nowego pomijam milczeniem.

Jeżeli teraz na zasadzie otrzymanych produktów obojętnych będziemy mieli wypowiedzieć przekonanie co do jednolitości izoforonu, to, ponieważ przez utlenianie powstaje tylko jeden glikol, należy izoforon uznać za ciało jednolite, w przeciwnym bowiem razie byłoby rzeczą niezrozumiałą.

¹⁾ Zmydlając benzoat wodą barową, również otrzymałem zamiast glikolu związek C₉H₁₄O₂.

miała, dla czego mieszanina glikolu nie daje się rozdzielić ani za pomocą estrów, ani za pomocą działania ługu, względem którego tak charakterystycznie zachowuje się glikol izoforonowy, co zaś do budowy izoforonu, to należy przyjąć wzór Knoevenagla, ponieważ nie mamy danych, któreby przeciwko temu wzorowi świadczyły.

O chromoizomerycznych solach o-nitrofenolów.

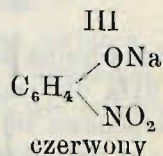
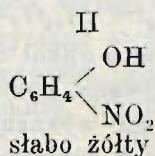
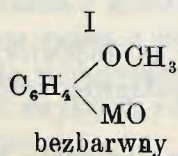
[Referat z pracy drukowanej w „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“.
T. 42, str. 167, (1909)].

Przez **A. Korczyńskiego**.

Według teorii Hantzsch'a, tak zwanej teorii przekształceń śródcząsteczkowych, wszelka zmiana barwy przy wytwarzaniu soli z metalami o bezbarwnym atomie, związana jest ze zmianą budowy macierzystego związku.

Według badań Hantzsch'a¹⁾ są nitrofenole pseudokwasami; same będąc bezbarwne lub słabo żółto zabarwione, dają barwne sole, którym przypisać należy budowę chinoidową, np. $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NO_2Me \end{matrix}$, odpowiadającą aci-formie nitrofenolu.

Teorya auksochromów przedstawiała tę rzecz inaczej. Grupa nitrowa miałyby być chromoforem, barwa zaś związku pogłębiałaby się przez wstąpienie wodorotlenu, będącego auksochromem; jej działanie auksochromowe objaśniałoby się miało szczególnie przy wytwarzaniu soli. Według Hantzsch'a interpretacja ta nie może rościć pretensji do ścisłości, albowiem biorąc pod uwagę następujący szereg związków:



należałoby przyjąć, że atom wodoru jest słabym, atom bezbarwnego metalu silnym chromoforem. Natomiast zachodziłoby w powyższym szeregu następujące stosunku: obok bezbarwnego eteru (I) istnieje czerwony aci-eter

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NO_2CH_3 \end{matrix}$ (pierwszy przedstawiciel tego typu odkryty przez Hantzsch'a i Gorkego), sam nitrofenol jako związek tautomeryczny nie posiadałby w stanie stałym (wbrew dotychczasowym zapatrywaniom) jednolitego wzoru,

¹⁾ Berichte d. deut. chem. Ges. 39, 1076, 3080, 3072, (1906); 40, 330, 1533, (1907).