

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 2.

15 stycznia 1911.

Rok XI.

Prace ś. p. St. Kostaneckiego.

Podał Dr. W. Lampe.

Od czasu zgonu Nenckiego nauka przyrodnicza polska nie poniosła tak dotkliwej i bolesnej straty, jak przez śmierć Stanisława Kostaneckiego.

Jak imię Nenckiego w dziedzinie chemii medycznej, tak imię Kostaneckiego zapisane zostanie niezatartymi zgłoskami w historii chemii organicznej.

Kostanecki urodził się d. 16 kwietnia 1860 r. w Myszakowie (powiatu słupieckiego); do szkół średnich uczęszczał w Poznaniu, skąd, po otrzymaniu świadectwa dojrzałości, przeniósł się w r. 1881 do Berlina, aby zapisać się jako student wydziału filozoficznego na uniwersytecie tamtejszym.

Zamiłowanie do nauk ścisłych—w szczególności zaś do chemii—skłoniły młodego, a wybitnymi zdolnościami obdarzonego studenta do studowania ulubionego przez siebie przedmiotu.

Chemii nieorganicznej słuchał K. na wykładach Rammelsberga i Finkenera—z chemią organiczną zaznajomił K. Liebermann, który go też w r. 1884 zamianował swym asystentem—początkowo prywatnym, a w rok później—naukowym laboratorium politechnicznego w Charlottenburgu.

Chęć wyspecjalizowania się w chemii barwników skłania K. do przeniesienia się do Milhusy, gdzie przebywa od r. 1897 do 1890.

Prace, wykonane przez K. w Milhuzie, jak niemniej i publikacje ogłaszane podczas pobytu w Berlinie zwróciły oryginalnością i trafnością poglądów na młodego badacza uwagę świata naukowego.

Nie więc dziwnego, że—gdy w r. 1890 zawakowała posada profesora chemii organicznej w uniwersytecie berneńskim—Nencki, podówczas profesor chemii medycznej w Bernie, nie zawahał się poprzeć K. na to stanowisko.

Zostawszy obranym na profesora, doktoryzuje się K. w Bazylei, do-tychczas bowiem—pomimo licznych samoistnych prac—tytułu doktorskiego



nie posiadał, nie mogąc dla braku czasu dopełnić tej formalności — i na wiosnę r. 1890 zjeżdża do Berna.

Trafnie odgadł bystry umysł Nenckiego w K. niepowszedniego badacza. Młody, bo zaledwie 30 lat liczący profesor roznieca w bardzo szybkim okresie czasu w Bernie potężne ognisko naukowe, stwarza własną szkołę i — przez 20 lat działając jako badacz i pedagog, zyskuje sławę europejską.

Wybitna i owocna działalność naukowa K. zjednywała mu niejednokrotne, a zrozumiałe dowody uznania ze strony rozmaitych instytucji.

Pomyślne rozwiązanie budowy grupy flawonów przysporzyło mu w r. 1900 medal od Towarzystwa przemysłowców w Milhuzie, w roku następnym Towarzystwo przemysłowe w Rouan obdarzyło go również medalem.

W maju r. 1903 Towarzystwo chemiczne w Paryżu zaprosiło go do siebie i — po wysłuchaniu odczytu o pracach w grupie flawonu i chromonu, udzieliło mu medalu Le Blanca.

W r. 1905 wybiera K. na członka zwyczajnego Akademia Umiejętności w Krakowie. Rok 1908 przynosi K. mianowanie przez rząd francuski na kawalera Legii honorowej.

W r. 1907—1908 należał do grona zarządu niemieckiego towarzystwa chemicznego w Berlinie, a w roku następnym 1909 — 1910 był prezesem Towarzystwa chemicznego szwajcarskiego.

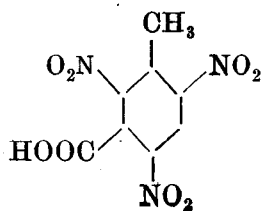
Kostanecki rozpoczął wcześniej działalność naukową — już jako asystent swego znakomitego profesora, Liebermana, bierze udział z zapałem młodego a rzutkiego umysłu w badaniach nad grupą antracenu, opracowując syntetycznie niemal całą grupę oksyantrachinonu.

Wraz z Liebermanem wyprowadza K. ogólną zasadę tworzenia się oksyantrachinonów oraz wyjaśnia własności barwienia pochodnych antrachinonu.

Nadzwyczaj ważny na owe czasy pogląd głosił, że tylko oksyantrachinony, posiadające dwie grupy wodorotlenowe w założeniu „alizarynowem” zdolne są do ciągnięcia na zaprawę.

Współpracownictwo z Liebermannem nie stawało K. na przeszkodzie do opracowywania tematów własnych.

Wraz z Niementowskim ogłoszona, ukazuje się praca o syntezie kwasu nitrokokusowego związku, otrzymanego przez Liebermanna działaniem kwasu azotowego na koszenilę



W chemii koszenili synteza ta do dnia dzisiejszego posiada znaczenie kamienia węgielnego, na którym, jako na fundamencie ściśle określonym, opierają się wszystkie spekulacje konstytucyjne niewiele zbadanego dotychczas barwnika.

Koszenila zajmowała umysł K. w ciągu całego jego życia. Nazywał on ją „królem barwników” i żywym zainteresowaniem śledził postęp chemii na tem polu badań. Nie jest wykluczonem, że z biegiem czasu powróciłby on do dziedziny pierwszych swoich badań.

Jak wiemy jednak, głównie żółte barwniki stały się terenem, na którym K. prawie całe swe życie pracował. Podwalinę pod te późniejsze swe badania położył jednak K. już w Berlinie.

Była to — wspólnie z Bistrzyckim ogłoszona praca, mająca na celu zbadanie żółtego barwnika naturalnego, euksantonu.

Euksanton jest podstawową częścią składową kwasu euksantynowego, którego sól magnezowa stanowi znaną farbę malarską—piuri.

Synteza euksantonu nie powiodła się K. i Bistrzyckiemu, otrzymali oni związek izomeryczny—izoeuksanton. Do ważnej tej pracy w historii twórczości K. powrócimy raz jeszcze.

Zainteresowawszy się powstawaniem euksantonu, bada K.—tym razem już samoistnie — zachowanie się barwnika tego w organizmie zwierzęcym, i dochodzi do wniosku, że euksanton, połączywszy się w organizmie z kwasem glikuronowym, zamienia się na kwas euksantynowy.

Oprócz tych dwóch prac większych, ogłosił K. w Berlinie jeszcze kilka drobniejszych—jak to: syntezę β -orcyny oraz studia nad wprowadzaniem grupy karboksylowej do fenoli.

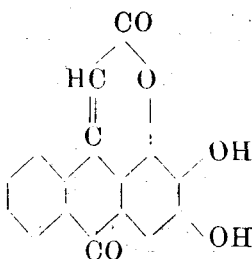
Nie były to bynajmniej badania bez planu prowadzone — przeciwnie, miały one na celu wypracowanie metod otrzymywania rozmaitych produktów wyjściowych, jakie w następstwie miały K. służyć do urzeczywistnienia jego prac syntetycznych o większym zakresie.

Przeniesienie się do Milhuzy, dokąd K. pociągnęła szeroko rozpowszechniona sława Noeltinga, bynajmniej nie przeszkodziło K. w zrealizowaniu jego planów naukowych. Przeciwnie — środowisko, w jakim się obecnie znalazł, pogłębiło w nim pogląd na naturę barwników—staje się on jednym z najlepszych znawców tej grupy związków organicznych i zwraca się ku rozwiązywaniu teoretycznych zagadnień z tej dziedziny.

Jedną z pierwszych zdobyczy K. na polu naukowym było wyjaśnienie budowy styrogallolu, barwnika ciągnącego na zaprawy.

Dla związku tego, otrzymanego przez Jacobsena i Juliusa przy kondensacji kwasów gallusowego i cynamonowego pod wpływem kwasu siarczanego, ustalił K. następującą budowę:





Niezbite stwierdzenie konstytucji styrogallolu i przekonanie się, że ciało—w podobny sposób zbudowane—ciągnie na zaprawy—ma w historii twórczości K. niesłychane znaczenie.

Styrogallol, będąc pochodnym antrachinonu, zabarwiał zaprawy metalowe, pomimo nieposiadania dwóch grup wodorotlenowych w położeniu „alizarynowem”.

K. poddaje wobec tego rewizji swą—z Liebermanem wspólnie ogłoszoną—regułę co do ciągnięcia na zaprawy pochodnych antrachinonu, i ogłasza inne zapatrywania na zasadę barwienia zapraw metalowych przez związki organiczne.

Według K. ¹⁾ następujące grupy nadają barwnikom własności utrwalania się na zaprawach:

- | | |
|---|---|
| 1. $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \}$ orto | 5. $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NOH} \end{matrix} \}$ orto |
| 2. $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \}$ peri | 6. $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{NOH} \end{matrix} \}$ orto |
| 3. $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix} \}$ orto | 7. $\begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{NOH} \end{matrix} \}$ orto |
| 4. $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix} \}$ peri | |

Wszystkie te, według K. tak nazwane, grupy tynktogenowe, muszą znajdować się w pierścieniu benzolowym w pewnym wzajemnem położeniu względem siebie, a więc w orto, lub peri.

Reguły K. miały jak dla nauki, tak i dla techniki niesłychane znaczenie, wprowadzały bowiem pewne oryentacyjne światło w dziedzinę podówczas zupełnie ciemną i niezbadaną.

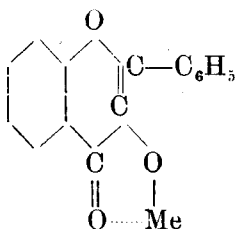
Przed dwoma laty ogłosił Werner ²⁾ swój pogląd, który uogólnił fakty, stwierdzone przez K. na drodze doświadczalnej.

Werner stara się własności utrwalania się barwników za zaprawach wytłumaczyć za pomocą powstawania tak przez badacza tego nazwanych „soli kompleksowych z metalami”. Metal tworzy z grupą tynktogenową—wyzyskując swą wartościowość „dodatkową” (Neben-valenz) — pierścień pięcio- lub sześćo-członowy.

¹⁾ Kostanecki—Ber. 20—3146; 22—1347. ²⁾ Werner—Ber. 41—1067.



W przypadku flawonolu powstawałby pierścień o pięciu atomach



Poza—hypotetyczną zresztą—kwestyą wartościowości „dodatkowych” pogląd Wernera posuwa teorię barwienia zapraw o krok naprzód. Jakiegokolwiek byłoby rozwiązanie ważnej sprawy tej, należy podnieść tu niezmiernie doniosłe zasługi naukowe K., który był pionierem w dążeniu do teoretycznego rozwiązania tego problemu.

K. starał się swą zdobycz naukową zastosować również w technice, opatentowując „Sposób wytwarzania nitrozowanych azo-barwników”.

Publikacye, w których K. ogłosił swój pogląd co do utrwalania się barwników na zaprawach, należy uważać jako pod każdym względem programowe.

Oprócz bowiem powyżej wyłuszczonego poglądu, znajdujemy tam wypowiedziane przez niego przypuszczenie, że naturalne barwniki fenolowe, używane w farbiarstwie, zawdzięczać muszą barwierskie swe własności grupie tynktogenowej $\begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, znajdującej się względem siebie w położeniu orto.

Wszechstronne zbadanie barwników tych, do czego, jak wiemy, wziął się K. zaraz w następstwie, dało mu do ręki olbrzymi materiał doświadczalny, na którym oparł on swą teorię barwników.

Wielostronne badania K. w Bernie dadzą się podzielić na kilka odrębnych części:

I. Grupa pochodnych γ -pyronu: ksantony, flawony i flawonole, chromony.

II. Badania nad budową brazyliny i hematoksyliny.

III. Prace analityczne nad katechiną.

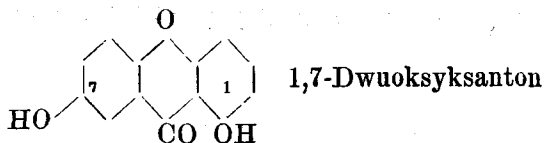
IV. Kurkumina.

W okresie tym powstała również teoria barwników, którą również w krótkości omówimy.

I. Grupa pochodnych γ -pyronu. 1) Ksantony. Jak wyżej zaznaczono, otrzymał K. — w poszukiwaniu syntezy euksantonu — izoeuksanton, związek powstający przez destylację kwasu β -rezorcyłowego z bezwodnikiem kwasu octowego.

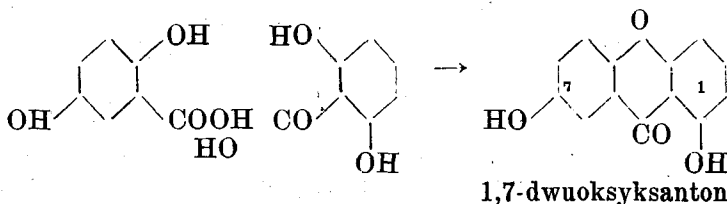
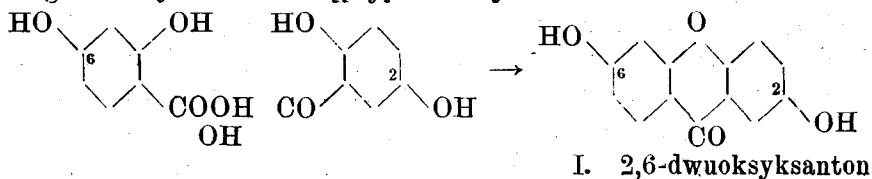
Budowę produktu tego określamy obecnie wzorem





Pracując metodą Bistrzyckiego i Kostaneckiego i wzięwszy do reakcji oprócz β -rezorecyłowego, jeszcze kwas hydrochinonokarbonowy, udało się Graebemu otrzymać produkt identyczny z naturalnym euksantonem.

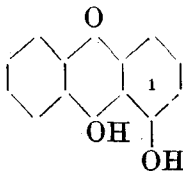
Była to więc synteza naturalnego związku, lecz bynajmniej nie określenie jego budowy, gdyż dla euksantonu możliwemi były — na zasadzie przebiegu reakcji — dwa następujące wzory strukturalne:



Graebe przyjął dla euksantonu wzór pierwszy (I), K. zaś udowodnił, że własnościom euksantonu może odpowiadać tylko wzór drugi (II).

Rozstrzygnięcie spornej kwestyi mogło nastąpić jedynie na drodze systematycznie prowadzonych studyów w grupie ksantonu, oraz przez szczegółowe zbadanie własności produktów otrzymywanych na drodze syntezy.

W trakcie badań swych doszedł mianowicie K. do ważnego odkrycia, że grupa wodorotlenowa w 1-oksyksantonie



zachowuje się zupełnie inaczej od pozostałych grup, w innym położeniu się znajdujących — nie dawała się ona bowiem metylować i tworzyła z alkaliami bardzo rozpuszczalne sole.

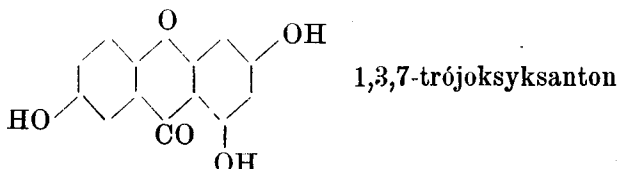
Stwierdzenie faktów powyżej przytoczonych przemawiało przeciwko formule Graebego dla euksantonu, który tworzy bardzo rozpuszczalną sól sodową i przy metylowaniu daje tylko eter monoalkylowy.

Za przyjęciem wzoru II dla euksantonu przemawiało również doświadczenie, zdobyte przy innych syntezach, co do których przebieg reakcji nie mógł być kwestyonowanym. Okazało się mianowicie, że reszta kwasowa

obiera zwykle w rezorcynie miejsce między dwiema grupami wodorotlenowymi.

Oprócz euksantonu należy zaliczyć—na zasadzie badań K.—do grupy ksantonu i pięknie żółto zabarwiony barwnik naturalny, gentyzynę, znajdującą się w korzeniach goryczki (*gentiana lutea*).

Gentyzyna jest monometylowym eterem gentizeiny, związku, dla którego K. natomiast następujący wzór budowy:



W r. 1893—w dwa lata po zakończeniu badań analitycznych nastąpiło potwierdzenie syntetyczne tych przewidywań.

Destylowano floroglucynę i kwas hydrochinonokarbonowy w obecności bezwodnika kwasu octowego z całego szeregu małych retort.

Przez metylowanie w ten sposób otrzymanego związku powstał monometylowy eter, identyczny z naturalnym barwnikiem—gentyzyną.

W ten sposób powstała—pierwsza wogóle—synteza żółtego barwnika roślinnego.

Syntezą gentyzyny zakończył K. pracę w gromadzie ksantonu, przerzucając się do analitycznego zbadania barwników naturalnych, należących, jak to się później okazało, do grupy flawonu.

2. Flawony i flawonole¹⁾. Dział γ -pyronu—niezwykle obszerny—i należący do jednych z trudniejszych dziedzin chemii organicznej—był onego czasu, kiedy K. zaczął go badać, bardzo mało opracowany.

Kilkunastoletnie prace analityczne Piccarda, Herziga i innych badaczy nie wyszły poza stwierdzenie wzorów sumarycznych i zbadanie produktów rozpadu. Grupa ta oczekiwała badacza, któryby uchwycił myśl przewodnią, łączącą wszystkich przedstawicieli gromady w całość, i umiał ją odpowiednio scharakteryzować.

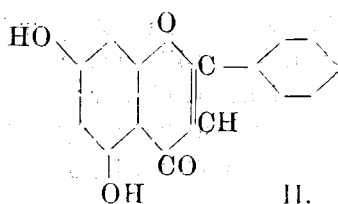
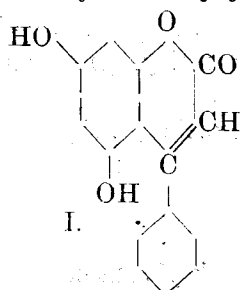
To też wybitnym jest w historii badania żółtych barwników naturalnych r. 1893, w którym K. ogłosił²⁾ swe zapatrywania na budowę chryzyny i innych jej pokrewnych barwników z grupy γ -pyronu.

Chryzyna, żółty barwnik pączków topoli, wykryta została koło 1875 r. przez Piccarda i przez niego analitycznie była opracowana. Wzór jej był $C_{15}H_{10}O_4$ —produkty rozpadu: floroglucyna, kwas benzoesowy, kwas octowy i acetofenon.

¹⁾ Obszerna monografia, opracowana przez K., „Syntezy w szeregach flawonu i chromonu“ ukazała się w r. 1903 jako odbitka z Chemika Pols. ²⁾ B. 26—2901.

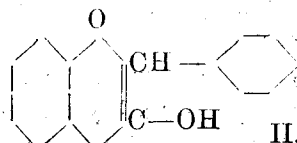
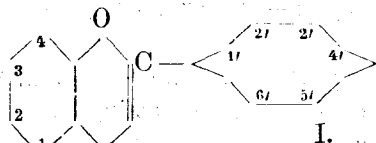


Rezultatem teoretycznego rozumowania było ustawienie następujących wzorów budowy dla chryzyny:



Niewłaściwość wzoru pierwszego wykazał K. przez syntetyczne zbudowanie związku o wzorze powyższym (I). Produkt, otrzymany przez kondensację estru kwasu benzoiloctowego z floroglucyną pod wpływem chlorunku cynkowego był ciałem zupełnie różnym od chryzyny—na zasadzie tego faktu należało dla barwnika pączków topoli przyjąć wzór II.

Substancję macierzystą wszystkich tych barwników— β -fenylo-fenon-pyron, o wzorze $C_{15}H_{10}O_5$ —nazwał K. flawonem (I), a hydroksylową pochodną tegoż, zawierającą grupę wodorotlenową w pierścieniu γ -pyronowym—flawonolem (II).



Całą olbrzymią grupę pochodnych γ -pyronu podzielił K. na dwie części, flawony i flawonole i zbadał wszystkie, należące do grupy tej, żółte barwniki naturalne.

Oksyflawony:

- 1,3-dwuoksyflawon
(chryzyna)
- 1,3,4'-trójoksyflawon
(apigenina)
- 1,3,3',4'-czterooksyflawon
(luteolina)

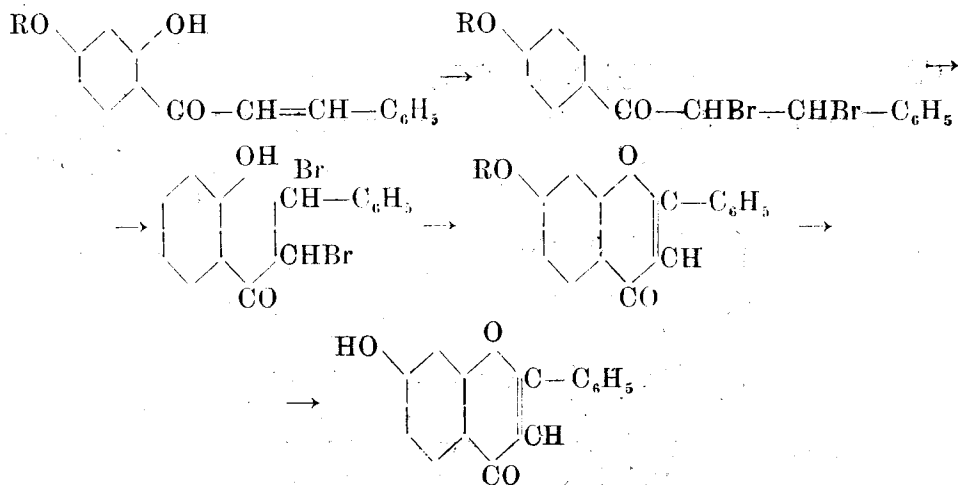
Oksyflawonole:

- 3,3',4'-trójoksyflawonol
(fizetyna)
- 1,3-dwuoksyflawonol
(galaugina)
- 1,3,4'-trójoksyflawonol
(kempferol)
- 1,3,3',4'-czterooksyflawonol
(kwercetyna)
- 1,3,4',6'-czterooksyflawonol
(moryna)
- 1,3,2',3',4'-pięciooksyflawonol
(mirycetyna)

Niezmiernie trudnem i wiele czasu zajmującym było syntetyczne zbudowanie barwników tych.

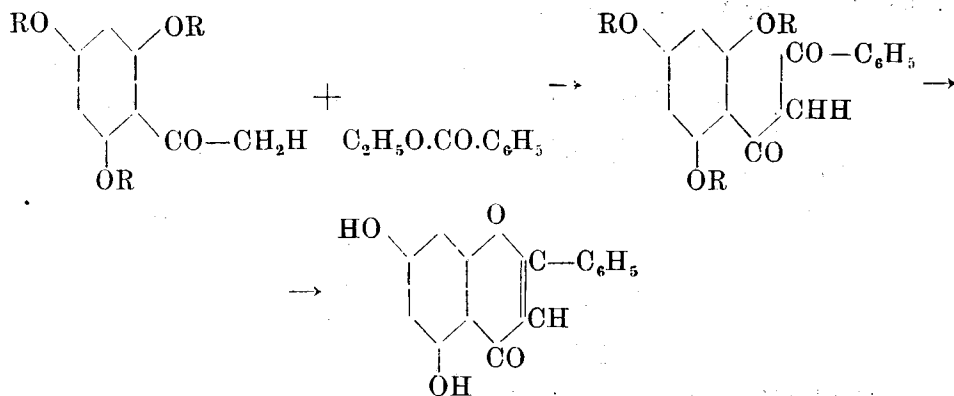


Pierwszą wogóle syntezę pochodnej flawonu udało się wykonać w r. 1898. Produktem wyjściowym w metodzie tej był tak przez K. nazwany chalkon — związek powstały przez kondensację aldehydu z podstawionym acetofenonem. Po dodaniu dwóch atomów bromu do chalkonu i następnym zacetylowaniu grupy wodorotlenowej, poddano powstały w ten sposób związek działaniu alkoholycznego roztworu ługu. Rezultatem reakcji był 3-oksyflawon



Metoda ta dała możność wykonania syntez wielu oksyflawonów, jak również i samego flawonu, zawiodła jednak przy syntetyzowaniu pochodnych floroglucyny, do których należą wszystkie barwniki naturalne grupy flawonu — chryzyna, apigenina, luteolina.

Należało więc wynaleźć nową metodę — polegała ona na kondensowaniu podstawionych acetofenonów z estrami kwasów aromatycznych i gotowaniu otrzymanych tą drogą dwuketonów z jodowodorem

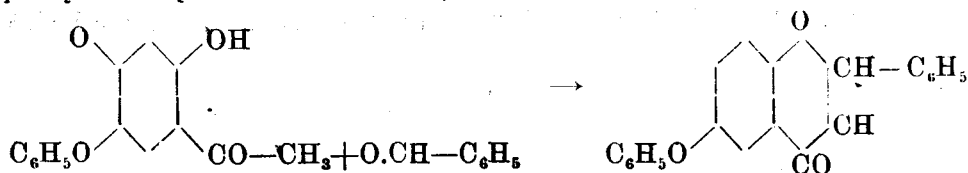


Trzeci sposób polega na bromowaniu tak nazwanych przez K. flawononów.

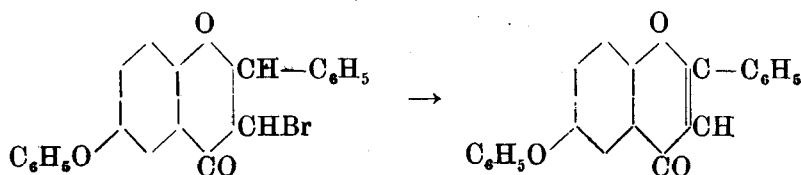


Monoalkylowane etery¹ chinacetofenonu zachowują się przy kondensacji z aldehydami w sposób zupełnie odmienny od innych oksyacetofenonów.

Gdy eter etylowy rezacetofenonu z aldehydem benzoesowym wytwarza chalkon, monoalkylowany chinacetofenon przy tej samej reakcji daje początek związkowi bezbarwnemu, flawanonowi.



Flawon pod działaniem bromu tworzy pochodną jednobromową, która, traktowana roztworem alkoholowym potażu gryzącego, daje 2-etoksyflawon.



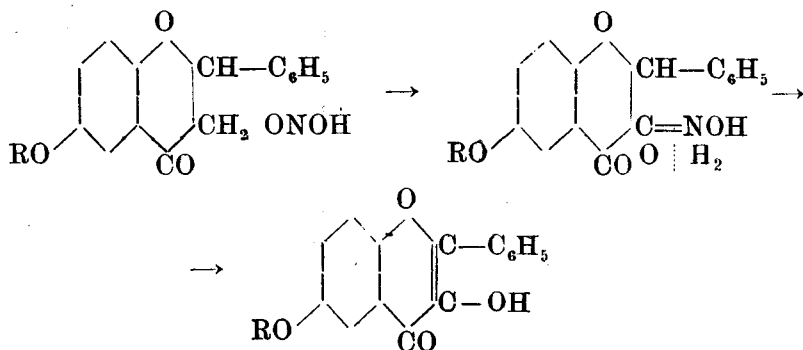
Według tej metody można było syntetyzować flawony, pochodzące od hydrochinonu; ogólną stała się metoda ta dopiero w kilka lat potem, gdy udało się wynaleźć sposób zamiany chalkonów na flawanony.

Nastąpiło to w trakcie odracowywania syntezy flawanolu.

Wprowadzenie grupy wodorotlenowej do flawanolu natrafiło na nieprzewidywane przeszkody.

Liczne próby, wykonywane w tym celu, dawały zawsze rezultaty ujemne.

Problemat ten udało się rozwiązać dopiero w r. 1904, przez syntezę 2-oksyflawanolu. Obrana droga polegała na wprowadzeniu we flawanony w położenie α grupy izonitrozo i zamianę tejże—przez gotowanie z kwasami—na grupę wodorotlenową.

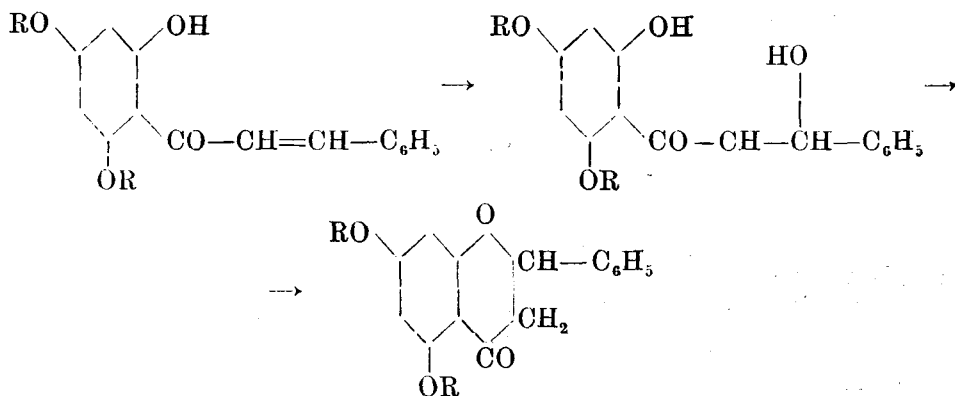


Trudność w otrzymywaniu flawanolu została więc w ten sposób przezwyciężona. Tutaj jednak powtórzył się fakt analogiczny, co i w grupie flawanu. Dostępnymi stały się jedynie flawanole pochodzące od hydrochinonu.

Wszystkie zaś barwniki naturalne, należące do grupy flawonolu miały bądź rodnik rezorecyny (fizetyna), bądź też fioroglucyny (kwercetyna, galangina, kempferol, neoryna).

Należało więc wypracować metodę otrzymywania flawanonów, nieodzownie koniecznych, jak wiemy, do otrzymania flawonoli według nowo-wynalezionej metody. Rozwiązanie trudności tej udało się w stosunkowo dość łatwy sposób.

Chalkony z rodnikami rezorecyny i flawoglucyny, gotowane w alkoholowym roztworze z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi zamieniają się na produkty izomeryczne, flawanony.



Po uprzystępnieniu flawanonów synteza wszystkich powyżej wymienionych barwników grupy flawonolowej była teraz już tylko kwestią przewyciężenia znacznych wprowadzie trudności natury doświadczalnej.

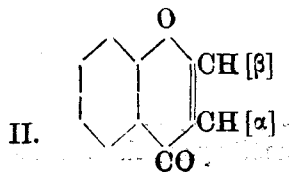
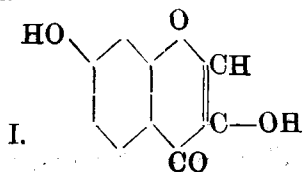
K. oraz jego asystentom udało się to pokonać w ciągu jednego roku 1904.

Przewidywania co do budowy wszystkich barwników grupy flawonu i flawonolu stwierdzone zostały w zupełności.

Praca nad gromadą związków tych — przy pomocy wykonawczej całego szeregu uczniów—trwała od r. 1893 do 1906, a więc lat 17!

3. Chromony. Poznanie gromady związku flawonu i flawonolu rzuciło pewne światło na budowę dwu innych ciał barwiących naturalnych—brazyliny i hematoksyliny.

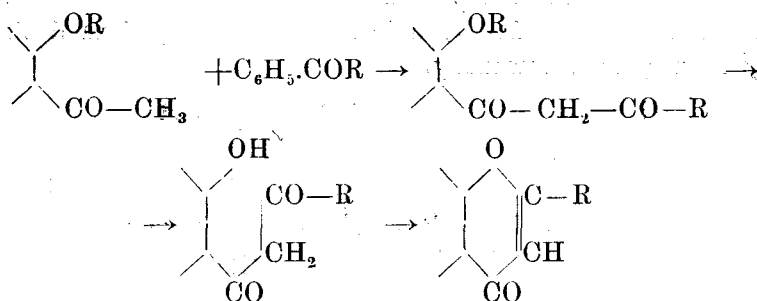
Jak to w dalszym ciągu zobaczymy—K., pracując nad brazyliną ustalił budowę utleniania tejże i dał związkowi temu wzór I. Ciałem macierzystym związku tego byłoby więc połączenie II, które nazwane zostało chromonem.



Ponieważ chromon i jego pochodne nie były znane, a zapoznanie się z gromadą związków tych — ze względu na brazylinę — stało się ważnem, K. zaczął opracowywać grupę chromonu.

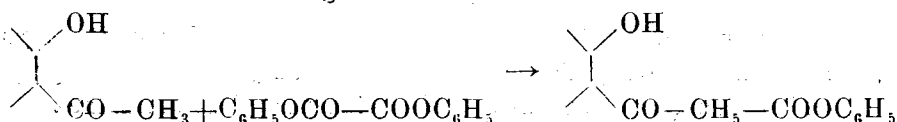
Związki te dają się otrzymywać na dwóch syntetycznych drogach.

Pierwsza metoda była analogiczną ze sposobem, użytym przy syntezie chryzyny: otrzymanie odpowiednich o-oksydwuketonów i następne zamknięcie pierścienia γ -pyronowego przez ogrzewanie z kwasem jodowodorowym.



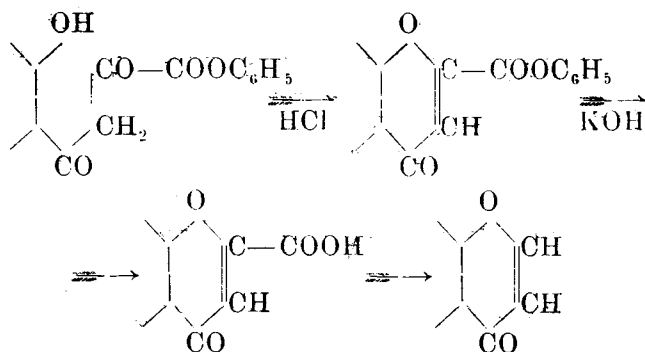
Metoda ta, ogólna dla wszystkich pochodnych acetofenonów, daje β -podstawione chromony.

Niepodstawione w pierścieniu γ -pyronowym chromony otrzymał K., kondensując pochodne acetofenonu z estrem etylowym kwasu szczawiowego — wobec sodu metalicznego.



Gotowanie związku octowego z kwasem solnym zamyka pierścień, tworząc ester kwasu chromonokarbonowego (I).

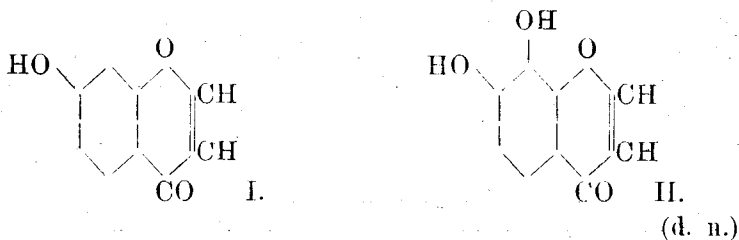
Przez zmydlenie otrzymuje się kwas chromowokarbonowy wolny (II), a ten przez suchą destylację traci bezwodnik węglowy i przechodzi w chromon (III).



Za pomocą metod tych uprzyświeconym został cały szereg teoretycznie możliwych chromonów podstawionych. Najważniejszymi wynikami



prac tych było zbudowanie: 1) chromonu, który budząco podobny jest do flawonu, 2) 3-oksyflawonu (II), jak również 3,4-dwuoksychromonu (II), związków bardzo blisko stojących do produktów utlenienia brazyliny (3-oksychromonol) i hematoksyliny (3,4-dwuoksychromonol).



Postępy chemii alkaloidów w 1910 r. ¹⁾

Chemia alkaloidów grupy koniiny ma do zaznaczenia szereg prac Löfflera i licznych jego współpracowników, a mianowicie:

K. Löffler i H. Kainz (Ber. d. d. chem. Ges. T. 42, str. 94—107) zdołali przez syntezę stwierdzić budowę koniiny, przyczem otrzymali ją jednak dotychczas tylko w postaci optycznie nieczynnej. Wyszli oni z kwasu pirydyl- α -akrylowego $C_5H_5NCH:CHCOOH$, przez redukcję tegoż otrzymali kwas piperyl- α -propionowy $C_5H_5NHCH_2CH_2COOH$, a z niego przez odszczepienie wody wewnątrzny bezwodnik 2-piperolidynę $C_5H_5NCH_2CH_2CO$.

Tworząca się z tego ostatniego przez redukcję dwupierścieniowa zasada $C_5H_5NCH_2CH_2CH_2$ okazała zupełną tożsamość z δ -koniceiną otrzymaną

z syntetycznej optycznie nieczynnej koniiny.

K. Löffler i G. Friedrich (Ber. d. d. chem. Ges. T. 32, str. 107—116) wykonali syntezę β -koniceiny. Działając pięciotlenkiem fosforu na ciepło na α -piperkolimetyloalkin $C_5H_5NHCH_2CH(OH)CH_3$ otrzymali oni dwie nienasycone drugorzędowe zasady, z których jedna jest stała i topi się przy 18° . Tę zasadę rozłożyli na optycznie czynne części składowe. Lewoskrętna odmiana jest identyczna z β -koniceiną. Z dwóch teoretycznie możliwych zasad: $C_5H_5NHCH:CHCH_3$ i $C_5H_5NHCH_2CH:CH_2$ tylko pierwsza może występować w dwu izomerach przestrzennych (cis i trans). Ostatecznie stwierdzić budowy β -koniceiny nie udało się przeto dotychczas.

K. Löffler i R. Tschunke (Ber. d. d. chem. Ges. T. 41, str. 929—948) zajmują się budową konhidryny. Przypuszczają oni, że optycznie nieczynna odmiana α -etylopiperydylalkinu $C_5H_5NH.CHOH.CH_2.CH_3$ jest nieczynną odmianą konhidryny, gdyż tylko z tej odmiany zdołali od działania P_2O_5 otrzymać małe wprowadzić ilości γ -koniceiny $C_5H_5NH.CH_2.CH_2.CH_3$. Tylko z tej odmiany udało im się też podobnie jak z konhidry-

¹⁾ Według artykułu D-ra H. Einbecka w Fortschritte d. Chem. Physik u. Physik. Chemie. T. 2, № 2, 1909.



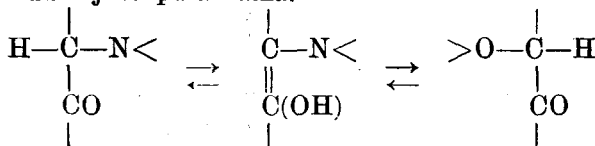
ny otrzymać ϵ -koniceinę $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{CHCH}_2 \end{array}$, a mianowicie przez działanie kwasu jodowodorowego, a następnie ługu potasowego.

Sparciny dotyczą rozmaite prace Armandu Valeura. Nasamprzód, biorąc za punkt wyjścia α -metylosparteinę (C. r. de l'Acad. du sciences. T. 147, str. 864, 1318; Bull. Soc. Chim. de France [4]. T. 5, str. 37—40) otrzymał szereg pochodnych izosparteiny, a mianowicie działaniem jodu w roztworze wysokowym jodometylat jodoizosparteiny. Ten ostatni od rozcieńczonych kwasów przemienia się w jodowodzian jodometylatu; dalej działaniem kwasu siarkowego metylat siarczanu izosparteiny, wreszcie chloro- i bromometylaty tego alkaloidu.

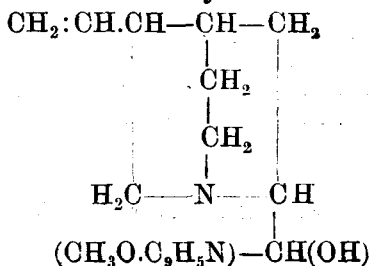
Wobec tego, że z innej pracy (C. r. de l'Acad. des sciences. T. 147, str. 127) wynika, że metylowodzian izosparteiny w ciepłocie kąpeli wodnej w próżni przemienia się z łatwością w α -metylosparteinę, Valeur przypuszcza, że zachodzi tu analogia z łatwą przemianą metylopiperydyny w dwumetylopiwololidynę, a zatem że sparteina zawiera zapewne pierścień pipe-rydynowy, natomiast izosparteina piwolidynowy. (Bull. Soc. chim. de France [4], t. 5, str. 31—37).

Alkaloidy chinowe były przedmiotem badań w następujących pracach:

P. Rabe, W. Naumann i E. Kuliga (Liebigs Ann., T. 364, str. 330—352) utleniali cynchoidynę, chininę, chinidynę i hydrocynchoninę za pomocą kwasu chromowego do ketonów, odpowiadających drugorzędowym alkoholom. Spostrzegli przytem fakt interesujący, że keton, tworzący się z cynchoidyny, jest tym samym związkiem, który poprzednio otrzymano przez utlenienie cynchoniny czyli cynchoninonem. Ze względu na spostrzeżenie, że cynchoninan zachowuje się jak ciało tautomeryczne wysnuto następujące tłumaczenie wymienionej tożsamości: ketony, odpowiadające cynchoninie i cynchonidynie, będące prawdopodobnie przetrzennymi izomerami, mogą się przemieniać wzajemnie według następującego schematu, przy czem wobec rozmaitej rozpuszczalności może ostatecznie выпаść z roztworu jedynie trudniej rozpuszczalna:



Druga praca P. Rabego (Liebigs Ann., T. 365, str. 353 — 365) zajmuje się rozszczepieniem chininonu i hydrochininonu pod wpływem kwasu azotawego, który z pierwszym ciałem daje kwas chininowy i α -oksyimino- β' -winylochinnuklidynę. Rabe wyprowadza stąd jako wniosek wzór chininy, który uważa za całkowicie udowodniony:



Wzorowi temu odpowiada nazwa (γ -p-metoksychinolilo)-(α - β' -winylochinuklidylo) karbinol.

T. Koźniewski (Sprawozdania Akademii Umiejętności w Krakowie, 1909, str. 734—746) działał jodem w rozpuszczonym siarczku węgla na alkoholyczne roztwory cynchoniny i chinidyny i otrzymał przytem pochodne dwujodowane.

Rozmaite prace dotyczą alkaloidów grupy strychniny.

H. Leuchs i W. Schneider (Ber. d. D. chem. Ges., T. 41, str. 4393—4396; T. 42, str. 2681—2685) wyosobnili trzy sulfokwasy strychniny. Sulfonowanie odbywa się przez wprowadzenie prądu SO_2 do wodnego roztworu siarczynu strychniny w obecności świeżo osadzonego dwutlenku manganu.

Sulfokwas strychniny I posiada skład $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, p. top. 350—360°.

Sulfokwas II $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, brunatnieje przy 300°, a topi się przy 370° na czarną smołę.

Sulfokwas III $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ zabarwia się około 250°, a topi się przy 276°.

Podobne spostrzeżenia uczynili H. Leuchs i W. Geiger nad brucyną (Ber. d. D. chem. Ges., T. 42, str. 3067—3075). I w tym wypadku otrzymali według wskazanej metody trzy sulfokwasy. Autorowie zdołali też przy okazji tej pracy wyosobnić ciało o charakterze chinonu, stanowiące o reakcyi brucyny z kwasem azotowym, a tworzące się od działania zimnego rozcieńczonego kwasu azotowego na sulfokwas brucyny, oznaczony liczbą 1.

Leuchs i współpracownicy rozszczepili też cząsteczki brucyny i strychniny (Ber. d. d. chem. Ges. T. 42, str. 770—777, str. 2494—2499, str. 3703—3710). W obydwu wypadkach wyosobnili kwas glikolowy, podczas gdy jako drugie produkty rozkładu otrzymali ze strychniny stryconinolon $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2$, z brucyny zaś wodzian brucynolonu $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$.

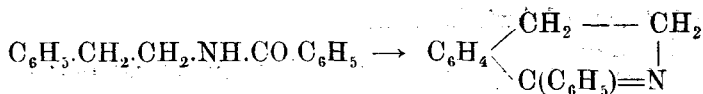
I. Buraczewski i M. Dziurzyński (Sprawozdania Akademii Umiejętności w Krakowie, 1909, str. 632—641) działali bromem na alkoholyczne roztwory strychniny i brucyny. Podczas gdy strychnina przyłącza 4 atomy bromu, zdołano z brucyny otrzymać tylko trójbromek.

Gustaw Mossler (Zeitschr. Allg. österr. Apoth. Ver., T. 47, str. 417—419) działał bromkiem cyanu na roztwór brucyny w chloroformie. Wytwarza się przytem oprócz nierozpuszczalnego w chloroformie bromowodzianu czwartorzędowej zasady rozpuszczalny w chloroformie bromowodzian zasady izomerycznej z brucyną, której M. dał nazwę allobrucyny. Wzór $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Przez dłuższe gotowanie z wodą lub z rozcieńczonym wyskokiem przeminia się ona z powrotem w brucynę. Działanie bromku cyanu na strychninę ma przebieg odmienny.

Największy jednak postęp osiągnięto w grupie alkaloidów izochinolinowych. Udało się bowiem syntetycznie otrzymać laudanozynę i parawerynę i tym sposobem udowodnić bez zastrzeżeń ich budowę.

Amé Pictet przy powtórzeniu metod, zmierzających do otrzymania 1-benzylizochinoliny, ciała macierzystego alkaloidów opiumowych, znalazł, że jedynie metoda, ogłoszona przed 16 laty przez Bischlera i Napieralskiego (Ber. d. d. chem. Ges., T. 26, str. 1903) daje się ogólnie stosować. Wychodząc z benzoilo- ω -feniloetyloaminu, prowadzi ona przez odszczepienie wody za pomocą chlorku cynku lub pięciotlenku fosforu bezpośrednio do 1-fenilodwuhydroizochinoliny:

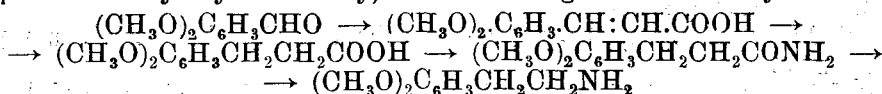




Pictet i Kay (Ber. d. d. chem. Ges., T. 42, str. 1973—1979) zdolali w ten sposób zmienić doświadczalne warunki reakcji (ogrzewali ksylolowy roztwór aminu z pięciochlorkiem fosforu), że zarówno czystość jak wydajność produktu tak dalece się zwiększyły, że możliwem się stało dokonać prób z podstawionymi produktami wyjściowymi. Prócz tego udało się autorom powstającą początkowo dwuhydroizochinolinę przez utlenienie nadmanganianem potasu przemienić w 1-feniloizochinolinę.

Amé Pictet i M. Finkelstein (Ber. d. d. chem. Ges., T. 42, str. 1979—1989) udała się na zasadzie powyższej metody następująca nader zajmująca synteza laudanozyny:

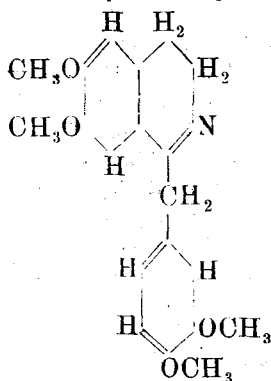
Wychodząc z metylovaniliny, otrzymali kwas dwumetylokawowy, następnie dwumetylohydrokawowy, a z amidu tegoż homoweratryloamin:



Ten amin połączyli z chlorkiem kwasu homoweratrumowego i otrzymali amin homoweratilo-homoweratowy:



Związek tak otrzymany, gotowany w roztworze ksylolowym z pięciotlenkiem fosforu, dał przez odszczepienie cząstki wody dwuhydropapawerynę

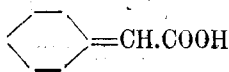


(d. n.)

Dr. A. J. Goldsobel.

Postępy w dziedzinie chemii terpenów i olejków eterycznych.

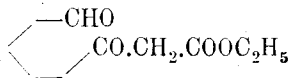
1. Ogólne wiadomości. Teoria asymetrycznego węgla van't Hoffa, uwzględnia ten również wypadek, gdy przyczyną optycznej czynności związku chemicznego jest asymetryczne ugrupowanie atomów w cząsteczce. Pierwszem ciałem tego rodzaju był otrzymany z p-metylcykloheksanonu przez Perkinsa i Popego, a także i przez Wallacha kwas 1-metylcykloheksylden-4-octowy



Ciało to, według badań wspólnych tych trzech badaczy¹⁾, daje się za pomocą l-brucyny rozłożyć na dwa optycznie czynne izomery. W jednej z następnych wspólnych prac Perkin i Wallach²⁾ wskazują na to, że wbrew dotychczasowym zapatrywaniom, przez utlenianie alkalicznym roztworem nadmanganianu można wywołać wewnętrzne przegrupowanie cząsteczki. Kwas

Δ^1 -R-heksen-octowy  CH_2COOH utleniany był raz nadmanganianem na

zimno, a drugi raz ozonem w postaci estru; w pierwszym wypadku otrzymany był keton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, którego powstanie nie było narazie jasne, w drugim zaś przypadku powstał ester kwasu aldehydoketonowego o budowie



który, gotowany z H_2SO_4 , zmydlił się i po odszczepieniu CO_2 i kondensacji wewnętrznej dał keton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ o budowie



identyczny według Perkinsa z ketonem, otrzymanym metodą nadmanganianową. Zapatrywanie to zostało poparte przez Wallacha dzięki syntezie tego ketonu przez kondensację ketonu adipinowego z estrem kwasu α -bromopropionowego; mechanizm reakcji z nadmanganianem dzięki temu daje się wyobrazić w ten sposób, że w kwasie Δ^1 -R-heksenooctowym wiązanie podwójne zostaje rozszczerzone z wytworzeniem związku $(\text{CH}_2)_4(\text{CHO}).\text{CO.CH}_2\text{COOH}$; ten zaś kwas natychmiast traci cząstkę CO_2 i kondensuje się wewnątrznie na Δ^1 -acetylcyklo-penten. Bouveault³⁾ natomiast nie uważa nienormalności tej reakcji utleniania za zbyt rażącą, gdyż przedewszystkiem ilość otrzymanego anormalnego propaktu (δ -acetylwaleryanowy kwas) jest nieznaczna, a podługie nie tak rzadkimi są przykłady przechodzenia pierścieni pięcio- w sześciocłonowe i odwrotnie.

Ciamician i Silber⁴⁾ podają rezultaty prac swych nad chemicznym działaniem światła. Dla aldehydu, otrzymanego przez rozkład mentonu światłem słonecznym, identycznego według Wallacha z mentocitronellalem, otrzymano, dzięki utlenianiu soli sodowej odnośnego kwasu nadmanganianem, wzór: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CHO}$, przypuszczając jednakowoż, że utlenienie nie wywołało rozszczepienia wiązania podwójnego (patrz wyżej). Menton, naświetlany wobec tlenu, daje kwas keto-mentylowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{COOH}$. Benzaldehyd po $2\frac{1}{2}$ -letnim naświetlaniu dał następujące ciała: trójmer benzaldehydu $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})_3$, ciało o wzorze $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5).\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$, dające semikarbazon o p. t. 232° , wreszcie kwas benzoosowy i hydrobenzoinę. Naświetlanie safrolu, izosafrolu, metyleugenolu i metylizoeugenolu w obecności odrobiny jodu, w ciągu roku dokonywane, nie wywołało zmiany obydwóch pochodnych allilowych, gdy tymczasem izosafrol i metylizoeugenol z grupami pronenylowymi dały dwumolekularne polimery. Benzaldehyd łączy się pod działaniem światła z safrolem, wytwarzając te same żywcowate ciała o wzorze $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1909, t. 95, str. 1739. ²⁾ Ber. 1909, t. 42, str. 145. ³⁾ tamże 1909, t. 42, str. 1055. ⁴⁾ tamże 1909, str. 1386, 1510.



Na podstawie rozmaitego zachowania się allilowych i propenylowych pochodnych względem octanu rtęciowego Balbians¹⁾ opiera metodę rozdzielania izomerów obydwóch szeregów; pochodne allilowe bowiem dają z pomienionym odczynnikiem ciała addycyjne o wzorze $R.C_3H_5(OH).HgC_2H_3O$, gdy tymczasem pochodne propenylu dają glikole $R.C_3H_5(OH)_2$. Zresztą pierwsze reagują z solami rtęciowymi najpierw.

2. Węglowodory. Pierwsza synteza lewoskrętnego α -pinenu udało się Wallachowi²⁾ przez powolną destylację nopinol-octowego kwasu w strumieniu wodoru. Frakeya, przechodząca do 165°, była utleniana nadmanganianem i dała obok glikolu β -pinenu kwas l-pinonowy. z $[\alpha]_D = -93.2^\circ$; nitrozochlorek nie był otrzymany. Fakt ten, że z silnie strącającego pinenu bardzo trudno otrzymać nitrozochlorek, był znany dawniej, a Gildemeister i Köhler³⁾ starają się objaśnić go rozmaitą skłonnością odmian czynnych i nieczynnych do wytwarzania związków krystalicznych. Np. ze 100 gr nieczynnego pinenu otrzymano 30 gr nitrozochloroku, gdy tymczasem ze 100 gr pinenu o $[\alpha]_D = +46.73^\circ$ otrzymano zaledwie 3,6 gr. W tych przypadkach, gdy mamy w rękach pinen z bardzo wysoką skręcalnością, i trudno zeń otrzymać nitrozochlorek, bardzo pożytecznem okazuje się przeprowadzenie go w odpowiedni czynny kwas pinonowy. Próby otrzymania l-pinenu z l-pinokamfeolu metodą ksantogonianową, wypadły niepomyślnie, ponieważ otrzymano terpen z małą zawartością czynnego pinenu; przy utlenianiu terpen ten dał obok niewielkich ilości kwasu pinonowego, izomeryczny kamforowy kwas. Nitrozochlorek również nie był otrzymany.

Barbier i Grignard⁴⁾ zmodyfikowali metodę swą hydratowania pinenu kwasem octowym lodowym i 50%-wym benzosulfonowym kwasem w ten sposób, że do tej mieszaniny dodają nieco bezwodnika octowego dla zmniejszenia zawartości wody i produkt reakcyi poddają dalszym manipulacyom zamiast po 12-tu godzinach, już po 1 $\frac{1}{2}$ -ej godzinie. Kilogram pinenu, otrzymanego z terpentyny francuskiej, był hydratowany w ten sposób, i części niezmienione podane w dalszym ciągu podobnej operacyi, ogółem sześć razy; octany, otrzymane przy każdej oddzielnej operacyi, przerabiane były osobno. Okazało się przytem, że z terpenów pinenu najłatwiej ulega reakcyi hydratacyjnej β -pinen, dając alkohol fenchylowy; α -pinen daje α -terpineol, obok borneolu i izoborneolu. Powstają wreszcie trudno hydratujące się terpeny i terpadieny, między pierwszymi jeden niskowrzący o p. w. 148—152°, również kamfen o p. t. 42°, między drugimi dipepten i. zdaje się. limonen lub terpinolen.

Przez utlenianie α -pinenu octanem rtęciowym otrzymali swego czasu Balbiano i Paolini oksyketon $C_{10}H_{16}O$, przypisując mu budowę ∇^6 -6-oksymenton-2; Henderson i Angew⁵⁾ natomiast wskazują, że należy wzór ten zmieścić na Δ^6 -7-oksymenton-2, ponieważ ciało to daje się w rozmaity sposób przeprowadzić w karwon, karwakrol i kwas terpenylowy, które mają grupę hydroksylową przy 8-ym atomie węgla odnośnego szkieletu cząsteczki.

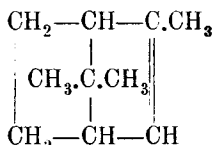
α -pinen o niezwykle silnej skręcalności na prawo otrzymali Schimmel et C-o⁶⁾ ($[\alpha]_D = +46.73^\circ$), i Véres⁷⁾ ($[\alpha]_D = +48^\circ$) z olejku terpentynowego greckiego z Pinus halepensis. Również pomieniona firma stwierdziła ponownie⁸⁾ obecność α -pinenu w olejku cytrynowym, jakoteż obecność d- α - i i- α -pinenu

¹⁾ Ber. 1909, t. 42, str. 1502. ²⁾ Lieb. Ann. Chim. 1909, t. 368, str. 1. ³⁾ Bericht Schimmel et C-o, październik 1909, t. 165. ⁴⁾ Bull. Soc. Chim. 1909, t. 5, st. 512, 519. ⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 1909, t. 95, str. 289. ⁶⁾ Bericht Schimmel et C-o, październik 1909, t. 126. ⁷⁾ Bull. Soc. Chim. 1909, IV, t. 5, str. 931. ⁸⁾ Bericht Schimmel et C-o, październik, 1909, str. 48.

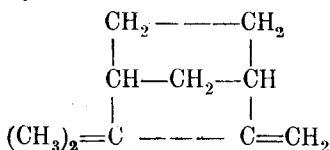


w olejku koriandrowym i kuminowym. We wszystkich tych trzech olejkach znaleziono β -pinen, który syntetycznie otrzymał Wallach¹⁾ w formie wolnej od α -pinenu.

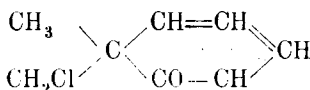
Przy otrzymywaniu chlorowodoru pinenu Aschan wyosobnił z płynnych chlorków nowy terpen, pinolen, którego chlorowodorek dał nowe ciało, izopinolen. Obecnie, tenże autor²⁾, wykazuje, że pinolen składa się z dwóch izomerów, α - i β -pinolenu, z których pierwszy rozkłada się łatwo nadmanganianem, a drugi jest trwały. Dla izopinenu Aschan na podstawie badań produktów utleniania nadmanganianem (powstają kwasy: fenchonowy i apokamforowy) daje wzór następujący:



Dla kamfenu podaje Semmler³⁾ na podstawie badań utleniania ozonem i innych dalszych pochodnych wzór:



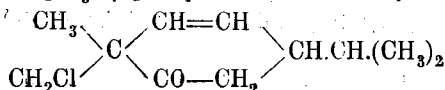
Wzór ten wyjaśnia bliski stosunek kamfenu do santenu, terpenu wykrytego dawniej przez Semmlera w pewnych frakcjach olejku z drzewa sandałowego. Co do terpinenu, to dawniejsza różnica zdań względem budowy jego zmieniła się o tyle, że, jak się okazało, otrzymać go można i z $\Delta^{1,3}$ -dwydrocymolu i z $\Delta^{1,4}$ -dwydrocymolu. Oba izomery różnią się produktami utleniania nadmanganianem: 1,3 albo α -terpinen (Semmer nazwał go karwenenem ze względu na pokrewieństwo z karwenonem) daje kwas α - α^1 -dwooksy- α -metyl- α^1 -izopropyladwupinowy o p. topl. 189°, zaś 1,4 albo γ -terpinen (według Semmlera izokarwenen) przechodzi pod działaniem nadmanganianu w erytryt o p. topl. 237°. Nitrozyt o p. topl. 155° powstaje według Wallacha z α -terpinenu, zaś według Kondakowa⁴⁾ z γ -, natomiast Semmler⁵⁾ przypuszcza, że ten nitrozyt dają oba izomery. Semmler otrzymuje izokarwenen przez gotowanie karwenenu z alkoholowym roztworem kwasu siarkowego, obok tego zachodzi reakcja uboczna, prowadząca do terpinolenu⁶⁾. Ten terpen, którego obecność w preparatach terpinenowych nie jest wykluczoną, otrzymany był przez Wallacha⁷⁾ z γ -terpineolu za pomocą bezwodnego kwasu mrówkowego; następnie był przeprowadzony w erytryt o p. topl. 100°—130°, a zatem wyraźnie różny od erytrytu, otrzymanego z surowego γ -terpinenu. Seisłą syntezę α -terpinenu z ciał o niższej zawartości węgla przeprowadził Auwers⁸⁾, otrzymując najpierw z o-kresolu przez działanie chloroformu i alkali keton:



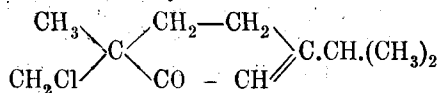
¹⁾ Lieb. Ann. Chem. 1909, t. 368, str. 6. ²⁾ Bericht Schimmel et C-o, październik 1909, str. 169. ³⁾ Ber. 1909, t. 42, 246. ⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 1909, II, t. 79, str. 497. ⁵⁾ Ber. 1909, t. 42, str. 522. ⁶⁾ tamże 1909, t. 42, str. 965. ⁷⁾ Lieb. Ann. Chem. 1909, t. 368, str. 10. ⁸⁾ Ber. 1909, t. 42, str. 2404.



ciało to przy pomocy $\text{JMg.C}_3\text{H}_7$, przeprowadził w związek:



a przez działanie kwasem siarczanym zamienił na



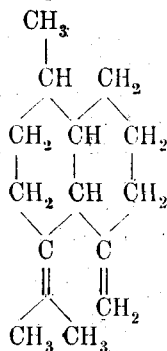
Przez gotowanie z alkoholowym ługiem powstał z tego ciała α -terpinen, który był zidentyfikowany za pomocą reakcji nitrytowej i produktów utleniania. Badanie optyczne produktów pośrednich i niższych homologów jak i samych węglowodorów wykazało wyraźny wpływ nowo-powstałego podwójnego wiązania; refrakcja molarna M_α i M_D wynosiła średnio 0,81, co zgadza się z innymi spostrzeżeniami. Znacznie podniesiona była dyspersja molarna.

Auwers¹⁾ podaje w dalszym ciągu zestawienie rozmaitych metod otrzymywania terpinenów, grupując je według materiałów wyjściowych; dzięki czemu poszczególne preparaty różnych grup odróżniają się pewnymi fizycznymi własnościami, a przede wszystkim refrakcją. Wracając do karwenenu ($=\alpha$ -terpinenu). Auwers przypuszcza²⁾, że metoda Semmlera nie prowadzi do zupełnie czystego preparatu, co wywołuje przy dalszych badaniach różnice spostrzeżeń. Naturalny terpinen w obu izomerycznych postaciach znajduje się, jak stwierdzili Schimmel et C-o³⁾ w olejku koriandrowym; zaś w olejku ajowanowym i cytrynowym wykryto tylko γ -terpinen. Henderson i Cameron⁴⁾ badali działanie chlorku chromylu na terpinen: jako główny produkt powstaje tu α -p-tolilpropylaldehyd, dalej keton $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, w małych zaś ilościach cymol i ciało $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, uważane za keton. Jak dalsze badania wykazały, są to te same produkty, jakie powstają przez działanie tegoż odczynnika na limonen. Otrzymany przez Tucholkę przed paroma laty z olejku z myrry bisabolskiej sesquiterpen — bisabolen, wykryto również w olejku cytrynowym i kamforowym⁵⁾. Terpen ten, nie scharakteryzowany bliżej przez odkrywcę, uważają oni za jednopierscieniowy sesquiterpen z trzema wiązaniami podwójnymi, dający się z łatwością oczyścić w postaci swego trój-chlorowodoru o p. topl. $79-80^\circ$. Dalsze porównania wykazały, że terpen ten identyczny jest również z limenem olejku limetkowego i sesquiterpenem olejku opoponaksowego; sesquiterpen, otrzymany przez Wallacha i Grossego⁶⁾ z syberyjskiego olejku igieł jodłowych, okazał się również identycznym z bisabolenem. Badania nad utlenianiem karyofyllenu przeprowadzili Deussen⁷⁾ i Haarmann⁸⁾. Jako produkt obojętny powstaje przy traktowaniu nadmanganianem na zimno obok ciała $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$, glikol $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ o p. t. 120° , który przy gotowaniu w 1% - yw kwasem siarkowym dał ciało olejkowate $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$; przez działanie kwasu chromowego powstaje z glikolu ciało aldehydowe $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Jako ciała kwaśne wydzielono: keto- lub aldehydokwas $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ i jednozasadowy kwas $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$. Utlenianie nadmanganianem przy 100° prowadzi do kwasu α,α -dwumetylbursztynowego. Haarmann na podstawie swych spostrzeżeń przychodzi do przekonania, że w cząstce karyofyllenu są obecne dwie grupy metanowe, z których jedna ła-

¹⁾ Ber. 1909, t. 42, str. 2424. ²⁾ tamże 1909, t. 42, str. 4171, 4644. ³⁾ Bericht Schimmel et C-o, październik 1909, str. 14, 32, 48. ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1909, t. 95, str. 969. ⁵⁾ Bericht Schimmel et C-o, październik 1909, str. 24, 40. ⁶⁾ Lieb. Ann. Chem. 1909, t. 368. Bericht Schimmel et C-o, październik 1909, str. 54. ⁷⁾ Ber. 1909, t. 42, str. 376. ⁸⁾ tamże 1909, t. 41, str. 1062.



two przez utlenianie oddziela się i przechodzi w grupę CO.CH_3 , gdy natomiast druga utlenia się normalnie na glikol $\text{C(OH).CH}_2\text{OH}$ i daje dalsze produkty utlenienia tegoż. Deussen podaje badania swe nad produktami przemian błękitnego nitrozytu karyofyllenu. Przez naswietlanie tego ciała w roztworze alkoholowym powstaje ciało $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ o p. topl. $131-132^\circ$, w roztworze benzolowym ciało podobne o wzorze $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6$ z p. topl. 159° ; oba powstają przy gotowaniu nitrozytu w roztworze ligroinowym. Wydzielony z ługów macierzystych po błękitnym nitrozycie dwupięścieniowy węglowódor dał dwa związki, zcharakteryzowane w postaci α - i β -izokaryofyllennitrozochlorków o p. topl. 122° i 146° ; związek, otrzymany z β -karyofyllennitrozochlorku dał β -nitrolbenzylamin o p. topl. $172-173^\circ$. Przez gotowanie z alkoholowych roztworów tych ciał forma β przeszła w α , a przez działania alkoholatu sodowego wszystkie trzy nitrozochlorki dały to samo ciało z p. topl. $163-164^\circ$ o wzorze $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ lub $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}$. Trójpierścieniowy karyofyllen otrzymano przy hydratowaniu karyofyllem za pomocą kwasu octo-siarkowego; z wybitnie niskim punktem wrzenia. Deussen na podstawie badań nad tym błękitnym β -nitrozytem daje taką budowę β -karyoffenowi:



(d. n.)
L. K.

Patenty rosyjskie.

Podał Inż. W. Jakubowski.

Patent № 15617 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 9/II 1908 r. Wydany K. H. Wimmerowi w Bremie. Przedmiot patentu stanowi: 1) Sposób usuwania z ziarnek kawy kofeiny, polegający na tem, że ziarenka niepotłuczone są napawane wodą i ogrzewane, lub też napawane za pomocą pary, następnie traktuje się je rozpuszczalnikiem lotnym, oddziela się wyciąg i ziarna się suszy. 2) Odmiana sposobu wymienionego w p. 1, polegająca na tem, że ziarna kawy traktuje się mieszaniną wody i płynu rozpuszczającego.

Patent № 15618 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 2/IV 1904 r. Wydany P. Rominowi w Pskowie. Przedmiot patentu stanowi: preparat dla usunięcia straty ciepła, polegający na tem, że otrzymuje się go przez zmieszanie węgla drzewnego, mąki i alunów, z dodaniem boraksu. Boraks jest dodawany w celu nadania preparatowi większej ogniotrwałości.

Patent № 15619 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 12/II 1908 r. Wydany Fr. Lampe w Niemczech. Przedmiot patentu stanowi: sposób zczekrzenia zacierów w atmosferze sterylizowanego powietrza, polegający na tem, że



słód, rozmieszany z wodą, za pomocą cedzenia rozdziela się na filtrat i osad, który bierze się do wstępnego zuckrzania; poczem zacier nagrzewa się do 70° C, a następnie po ostudzeniu do 60° C zuckrza się ostatecznie za pomocą filtratu, otrzymanego ze słodu.

Patent № 15664 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 28/VI 1906 r. Wydany M. M-c Kenzi w Ameryce. Przedmiot patentu stanowi: odmiana sposobu otrzymywania produktów lotnych z drzewa smolistego, wyszczególnionego w pat. № 11278, polegająca na tem, że destylacja substancji lotnych ze smoły itp., za pomocą której te substancje zostały otrzymane z drzewa, uskutecznia się przez przepuszczanie przez smołę pary wodnej w naczyniu osobnem, w którym krąży smoła napuszczona z naczynia z drzewem. Rysunek aparatu jest dołączony do patentu.

Patent № 15676 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 18/VII 1907 r. Wydany akc. Tow. „Nitritfabrik” koło Berlina. Przedmiot patentu stanowi: sposób otrzymywania dwamrówczanu gliceryny, polegający na tem, że glicerynę nagrzewa się z kwasem mrówkowym.

Patent № 15692 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 30/I 1907 r. Wydany Tow. Akc. „Farbwerke” w Niemczech. Przedmiot patentu stanowi: sposób otrzymywania alkyloksy- lub alkyltio-pochodnych tioindyga, polegający na tem, że alkyloksy- lub alkyltio-pochodne kwasu fenyltioglikol-o-karbonowego nagrzewa się z tiosiarczanami, lub z siarką, albo też nitrowęglowodorami. 2) Odmiana wymienionego w p. 1 sposobu, polegająca na tem, że alkyloksy- i alkyltio-pochodne kwasu fenyltioglikol-o-karbonowego zamienia się sposobem zwykłym w odpowiednie pochodne oksytionafenu, na które w celu otrzymania barwników działa się odczynnikami utleniającymi.

Patent № 15693 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 28/II 1907 r. Wydany Tow. Akc. „Farbwerke” w Niemczech. Przedmiot patentu stanowi: 1) Sposób otrzymywania czerwonego siarkowego barwnika kadziowego, polegający na tem, że kwas dwumetyl-tioglikol-o-karbonowy ($\text{CH}_3\text{—CH}_3\text{—SCH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ $\text{CO}_2\text{H}=6:4:2:1$) nagrzewa się z siarczynami kwaśnymi lub tiosiarczanami, albo też z siarką i nitrowęglowodorami. 2) Odmiana sposobu wymienionego w p. 1, polegająca na tem, że kwas dwumetyl-tioglikol-o-karbonowy, nagrzewając z ługami lub bezwodnikiem kwasu octowego, zamienia się w dwumetyl-oksytio-naften, który w celu otrzymania barwnika traktuje się odczynnikami utleniającymi.

Patent № 15694 z dn. 30/VI 1909 r.; zgłoszony dn. 8/X 1907 r. Wydany Tow. Akc. „Farbwerke” w Niemczech. Przedmiot patentu stanowi: sposób otrzymywania pochodnych chlorowców, polegający na tem, że chlorowcowe pochodne indyga traktuje się taką ilością bromu, żeby ten ostatni w czasie reakcyi był w nadmiarze, i od otrzymanych związków wielobromowych koloru czarnozielonego odszczepia się brom za pomocą substancji, łączących się z chlorowcami.

Sprawozdania.

L. Marchlewski. Chemia organiczna. Kraków. Nakładem Akademii Umiejętności, 1910, str. 497. Wobec niezwykle szybkiego rozwoju chemii organicznej, zwłaszcza w ostatnich dziesięcioleciach, bynajmniej nie łatwem jest zadaniem utrzymanie odnośnej literatury na wysokości czasu. Szczególne tru-



dnosci pod tym względem istnieją dla nas, biorących niestety zbyt mały udział w pracach nad chemią organiczną, o wiele mniejszy, niż inne narody kulturalne. Nieco obszerniej zakresłony podręcznik ¹⁾ chemii organicznej w języku polskim znajduje nader małą liczbę czytelników, przeto i nakładców. Brakowi tego rodzaju wydawnictwa zamierzają obecnie zaradzić jednocześnie z trzech rozmaitych stron ²⁾; pierwszy uczynił to profesor wszechniczy Jagiellońskiej Leon Marchlewski, widąc do tego powołany z racji własnych rozległych i wielostronnych studiów w dziedzinie chemii organicznej, a zarazem wielostronnej działalności pedagogicznej. Dzieło jego, które na niespełna 500 stronach w świetle poglądów naukowych chwili obecnej, a z wskazanym w tym razie wyborem, przedstawia cały ogrom faktów nowoczesnej chemii organicznej, dostatecznie charakteryzuje przedmowa samego autora, „Pisząc niniejszy podręcznik, kierowałem się potrzebami moich słuchaczy, uczniów medycyny. Chemia stosowana odgrywa w nowoczesnej medycynie tak wybitną rolę, że gruntowne przygotowanie przyszłego lekarza w zakresie wszystkich gałęzi chemii, organicznej przede wszystkim, jest nieodzowne. Podręcznik uwzględnił dlatego wszystkie lepiej zbadane działy tej nauki. Na stronę czysto teoretyczną nie kładłem szczególnego nacisku dlatego, że przed pięciu laty wydałem rzecz specjalnie teoryom chemii organicznej poświęconą ³⁾, do której odsyłam czytelnika, pragnącego wiadomości w tym zakresie uzupełnić. Czysto eksperymentalnej stronie, jak opisowi sposobów wykonywania analiz, także nie poświęciłem dużo miejsca, gdyż jest w przygotowaniu podręcznik, który uwzględni metodykę doświadczalną szczegółowo. Co się tyczy słownictwa, to wobec braku narazie jakiegokolwiek uchwał obowiązujących, posługiwałem się nazwami związków powszechnie po części w galicyjskiej, po części w warszawskiej literaturze chemicznej używanymi”.

Wiadomości bieżące.

Syndykat gorzelników. „Utro Rossii“ donosi, że rozpoczęły się układy o utworzenie związku gorzelników południa Rosyi. Związek ten ma zjednoczyć gorzelnie w gub.: chersońskiej, charkowskiej, jekaterynosławskiej, kurskiej, woroneskiej i połtawskiej. Pobudką bezpośrednią do założenia związku była nadprodukcya i spadek cen spirytusu.

Hodowla ptactwa domowego w Kr. P. „Torg-Prom. Gaz.“ zarządziła ankietę o stanie hodowli ptactwa domowego w całym państwie. Z wyniku ankiety tej przytaczamy dane, odnoszące się do kilku gubernii Królestwa Polskiego. W gub. siedleckiej przeważa hodowla kur i gęsi dla sprzedaży jaj. Produkt ten za pośre-

dnictwem przekupniów idzie do Warszawy. Ta gałąź gospodarstwa włościańskiego rozwija się słabo wskutek braku poparcia ze strony państwa oraz wskutek tego, że włościanie sięją mało ziarna. Niektóre towarzystwa rolnicze starają się popierać tę produkcję przez urządzenie wystaw. W gub. lubelskiej jaja i gęsi skupują przekupnie i wysyłają je do Austrii i Niemiec. Wywożą też zagranicę indyki. Kury i kaczki znajdują zbyt w kraju. Przekupnie zmonopolizowali ten handel całkowicie. Drobnii hodowcy mają małe zyski. W gubernii radomskiej hodowla ptactwa rozwija się najlepiej. Wobec ożywionego popytu z zagranicą handel ptactwem domowym jest bardzo oży-

¹⁾ Bibliografia: Schorlemer, Bernthen, Brunner i Tołoczko. ²⁾ Prof. L. Marchlewski w Krakowie, Dr. Opolski we Lwowie i pp. Sławiński i Pytasz w Warszawie wzgl. Łodzi, którzy przetłumaczyli dla Kasy Mianowskiego Chemię organiczną Hollemana. ³⁾ Teorye i metody współczesnej chemii organicznej. Kraków, 1905.



wiony. Głównym przedmiotem handlu są jaja i gęsi. Brak jest składów chłodni. Przekupnie są zorganizowani, natomiast producenci nie łączą się w stowarzyszenia.

Syndykat zapalkowy. „Głos Moskwy” donosi, że do syndykatu fabrykantów zapalek przystąpiło znowu kilka większych fabryk. Syndykat obecnie będzie kierował rynkiem. Zarząd syndykatu przeniesiony zostaje z Petersburga do Moskwy.

Produkcja ropy w Baku w ciągu 10 miesięcy r. u. doszła do 402,6 mil. p.; jest zatem mniejsza od produkcji za ten sam okres czasu r. 1909 o 7,2 mil. pudów.

Bawelna. Podług ostatnich informacji, w Ameryce Północnej do dnia 14 listopada oczyszczono 8,764 tysięcy bel bawelny, wobec 8,109 tys. bel za ten sam okres czasu r. 1909 i wobec 9,630 tys. bel w r. 1908.

Wzrost surowca. Podług danych komitetu charkowskiego, w ciągu 9 miesięcy r. u. z południa Rosji wywieziono żelaza surowego 29,4 mil. p., czyli zaledwie o 1½ mil. pud. więcej, niż w tym samym czasie r. 1909. Przyczyną tak słabego wywozu była epidemia cholery, która spowodowała upadek wytwórczości

Przywóz węgla i koksu z zagranicy. W czasie od 1 (14) stycznia do 30 września (13 października) przywieziono z zagranicy:

	Węgla tysięcy pudów	Koksu tysięcy pudów
Koleją Warsz.-Wied . . .	29,562	9,131
Kolejami Nadwiślańskimi . .	7,189	3,922
Przez Wierzbolowo	86	9
„ Herby	1,576	1,909
Razem	38,413	14,873

Zakłady Siemens-Schuckert. Zakłady elektryczne Siemens-Schuckert, stow. z ogr. poręką, z powodu olbrzymich zamówień, muszą znacznie rozszerzyć swoje instalacje fabryczne. Koszta obliczone są na 30 milionów marek, a zebrane być mają drogą powiększenia kapitału zakładowego. Połowę tej sumy dostarczy Tow. akc. Siemens & Halske, drugą połowę „Towarzy-

stwo elektryczne” (Electrizitätsgesellschaft), dawniej Schuckert & Co w Norymbergii. Obydwa te bowiem towarzystwa stanowią zakłady „Siemens-Schuckert”.

W związku z tem na giełdzie berlińskiej krążyły wiadomości, że „Towarzystwo elektryczne” (dawniej Schuckert & Co) powiększa swój kapitał z 10 do 60 milionów marek.

Nadesłane do Redakcyi. *Bobrzyński Dr. J.* Beiträge zur Frage der optischen Aktivität des Erdöls. Lemberg r. d. Verfassers 1910 r., str. 80.

Lachs Hilary. Adiabatische und simultane Reaktionskinetik des Diazoessigesters. Sonderabdruck aus Verh. der Natur-histor. medicin. Vereins. zu Heidelberg N. F. XI Band, 1 Heft, 1910 r. Heidelberg, str. 68.

Bruner Ludwik. Badania dynamiczne nad reakcją bromowania. Kosmos XXXV, 1910 r., str. 8.

Bruner i Czarnecki. Photokinetik der Bromsubstitution, I Teil der Verlauf der Lichtreaktion. Kraków, Akadem. r. 1910, str. 43.

— *i Łachociński.* Photokinetik der Bromsubstitution, II Teil der Verlauf und die Faktoren der photochemischen Nachwirkung. Kraków, Akadem., r. 1910, str. 33.

— *i Królikowski.* Zur Kenntnis der der photochemischen Umlagerung der Mahnsäure. Kraków, Akademie, 1910 r., str. 16.

Dominikiewicz. Próba redukcynna jako środek oceny higienicznej mleka (z lab. chem.-techn. i fizjol. w Łodzi). Odb. ze „Zdrowia”, zes. 12, r. 1910, str. 20.

Dr. E. Kiernik. Życie w nurtach oceanu. Kraków, 1910. Frommer, str. 186. C. 3 kor.

Wł. Michalski. Zasady chemii nieorganicznej. Podręcznik dla szkół średnich, podług R. Arendta. Warszawa, 1910, str. 141.

Gedächtniss-Reden für Herr. Prof. Dr. St. v. Kostanecki gehalten an der Trauerfeier von 22 November 1910 in der Aula der Universität Bern. Bern, 1911, str. 23. Mowy: Prof. Dr. V. Kohlensäutera, Rektora Pr. Dr. E. Fischera, Prof. Dr. J. Tambora, Prof. Dr. Fichtera, Prof. A. Picteta, Prof. Dr. H. Rupe.

Zarząd Koła Chemików uprasza Kolegów o nadsyłanie do biblioteki Koła przy Stowarzyszeniu Techników prac, książek i czasopism.

Redaktor i Wydawca **B. Miklaszewski.**

Czcionkami Drukarni Naukowej, Warszawa, Hoża 64, tel. 186-40.



Ze zbiorów Biblioteki Politechniki Łódzkiej