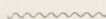


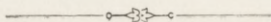
O metylowęgłanach wielowartościowych fenolów.

Napisał

Wiktor Syniewski.

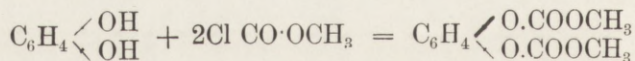


Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. d. 6. stycznia 1896 r.
ref. czł. Bandrowski.



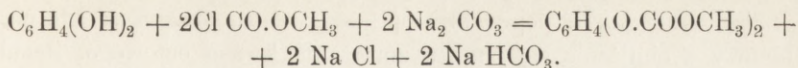
I.

Chlorowęgłan metylowy zmieszany z hydrochinonem w stosunku dwóch krobin chlorowęgłanu na jedną drobinę hydrochinonu działa w ten sposób, że tworzy się hydrochinonodwuwęgłan metylowy



Dla ułatwienia reakcyi i celem umożliwienia zastosowania jak najniższej temperatury zastosowałem tu sposób L. Claisena¹⁾, który używał skutecznie suchych węglanów alkaliów, jako środków odciągających kwas solny, w tych przypadkach, w których się rozchodziło o acylowanie alkoholów, fenolów i aminów. Claisen używał przytem takiej ilości węglanu, aby po ukończeniu reakcyi tworzył się węglan kwaśny, a to dla zapobieżenia wydzielaniu się wody, która mogłaby działać hamująco na przebieg reakcyi.

¹⁾ Ber. 1894. str. 3182.



Cztery gr. hydrochinonu roztarłem miałko z odpowiednią ilością wyprażonego węglanu sodowego i mieszaninę tę oblałem w kolbce 150° benzolu osuszonego, w którym rozpuściłem przedtem 6·5 gr. chłorowęgla metylowego. Mieszaninę tę ogrzewałem przez 6 godzin na kąpeli wodnej z odwróconym chłodnikiem. Nie zauważyłem przytem wydzielania się bezwodnika węglowego, co było wskazówką, że woda się nie tworzyła. Następnie oddestylowałem benzol na kąpeli wodnej, a pozostałość w kolbce wytrawiałem kilkakrotnie małemi ilościami mocnego alkoholu. Pozostałość ta była początkowo biała; po odpędzeniu benzolu i zetknięciu się z powietrzem zbrunatniała nieco, a zabarwienie to udzieliło się też wyciągowi alkoholowemu. Wyciąg ten rozcieńczyłem wodą aż do zmętnienia, poczem po pewnym czasie wykrystalizowało się ciało białe w długich, blaszkowatych kryształkach. Po kilkakrotnem przekrystalizowaniu ze słabego alkoholu otrzymałem śnieżno białe kryształki topiące się w 115° C. Otrzymałem 75% tej ilości surowego produktu, która wypadła z teoretycznego obliczenia. Analiza tego ciała dała następujące rezultaty:

$$\text{H} = 4\cdot90\% \quad 4\cdot94\%, \quad \text{C} = 52\cdot63\% \quad 53\cdot15\%,$$

podczas gdy ciało $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.COCH}_3)_2$ wymaga:

$$\text{H} = 4\cdot42\%, \quad \text{C} = 53\cdot1\%$$

Oznaczyłem ciężar drobinowy ciała tego z obniżenia punktu zmrzania kwasu octowego w aparacie Beckmanna na 233, podczas gdy teoretycznie powinny być 226.

Otrzymane ciało jest zatem hydrochinono dwuwęglanem metylowym $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.CO}_2\text{CH}_3)_2$

Zupełnie analogicznie otrzymałem też rezorcynodwuwęglan metylowy. Z wyciągu alkoholowego produktu surowego otrzymałem po rozcieńczeniu wodą i pozostawieniu na jakiś czas w spokoju gęsty olej, który po ośmiu dniach dopiero zakrzepł. Rozpuściłem wówczas to ciało w alkoholu i dodawałem do gorącego roztworu wody. Po oziębieniu się nie wydzielaly się już krople oleiste, a tylko piękne, długie, igiełkowate, białe kryształki, które po kilkakrotnem przekrystalizowaniu okazały punkt topliwości = 44—45° C.

Analiza tego ciała dała następujące rezultaty:

$$\text{H} = 4\cdot59\% \quad 4\cdot43\%, \quad \text{C} = 53\cdot02\% \quad 52\cdot56\%$$

Tak samo jak u poprzednio opisanego estru oznaczono i tu ciężar drobinowy z obniżenia się punktu zmrężania kwasu octowego. Rezultat okazał się następujący:

Ciała wzięto	0.2831 gr.	= g
Kwasu octowego . . .	12.7587 „	= G
Obniżenie punktu zmrężania = 0.38° (przeciętna z kilku oznaczeń)		= Δ

Z wzoru $m = 100 K \cdot \frac{g}{\Delta G}$ (gdzie K kwasu octowego = 38.6) oblicza się $m = 225.4$, podczas gdy teoretycznie powinny być 226.

Ciało to jest zatem rezorcynodwuwęglanem metylowym.

W sposób opisany przy powyższych dwóch ciałach nie udało mi się otrzymać pyrokatechinodwuwęglanu metylowego. Podczas ogrzewania mieszaniny na kąpeli wodnej zzieleniała mieszanina i przybrała w końcu kolor prawie czarny. Po odpędzeniu benzolu i wyciągnięciu pozostałej masy alkoholem nie mogłem z niego wydzielić za pomocą wody żadnego ciała, a po podparowaniu tego roztworu wykryształizowało ciało w twardych kryształkach, które było pyrokatechiną. Użyłem następnie nadmiaru węglanu sodowego, ale i w tym razie masa ciemniała. Widocznie musiała się pomimo nadmiaru węglanu wydzielić w początkach reakcyi pewna ilość wody, która dalszą reakcyę uniemożliwiała. W roztworze eterowym w niskiej temperaturze nie poszło lepiej, rezultat był ujemny.

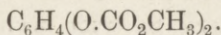
Ażeby się przekonać, czy ciało takie można wogóle otrzymać, użyłem sposobu Wallacha¹⁾, jakkolwiek nie spodziewałem się wielkiej w tym razie wydatności. Z sodu metalicznego i pyrokatechiny utworzyłem pyrokatechinian sodowy, i dopiero na to zupełnie suche połączenie działałem chlorowęglanem metylowym. Jakkolwiek wydatność była bardzo mała, otrzymałem jednakowoż ciało, które z roztworu alkoholowego strącone wodą opadało w postaci kropel oleistych. Po pewnym czasie skrzepło utworzone ciało oleiste, a po przekryształowaniu kilkakrotnem otrzymałem ciało to w postaci pięknych, długich, białych kryształków o punkcie topl. = 41° C.

Analiza wykazała:

$$H = 4.83\% \quad 4.79\%, \quad C = 52.98\% \quad 52.90\%$$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 84.

Liczby powyższe zupełnie odpowiadają ciału składu:



Oznaczyłem ciężar drobinowy tego ciała z obniżenia punktu zmrzania kwasu octowego w aparacie Beckmanna

$$g = 0.049 \text{ gr.}$$

$$G = 6.063 \text{ gr}$$

$$\Delta = 0.14^0,$$

z czego obliczamy według wzoru wyżej przytoczonego ciężar drobinowy

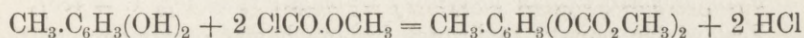
$$m = 222 \text{ (teor. 226)}$$

Ciało otrzymane jest zatem pyrokatechinodwuwęglanem metylowym.

Próbowałem teraz otrzymać ciało to bezpośrednio z pyrokatechiny metodą Claisena, biorąc jednak zamiast węglanu sodowego, który widocznie działał zmydlająco na możliwie utworzony pyrokatechinodwuwęglanmetylowy, węglan wapniowy.

Próba udała się doskonale. Po oddestylowaniu benzolu wyciągnięto z pozostałości za pomocą alkoholu ciało, które po dodaniu wody do roztworu alkoholowego wydzielone i przekrystalizowane okazało się zupełnie identyczne z pyrokatechinodwuwęglanem metylowym.

Za pomocą węglanu sodowego wytworzyłem jeszcze orcynodwuwęglan metylowy



Z 8 gr. orcyny otrzymałem 8.0 gr. ciała czystego czyli 51.2% wydatku teoretycznego. W mocnym alkoholu rozpuszcza się to ciało bardzo łatwo. Strąca się ono z alkoholowego roztworu za pomocą wody w postaci żółtawego oleju, który po pewnym czasie krzepnie. Z wielkiej stosunkowo ilości gorącego, słabego alkoholu krystalizuje się to ciało w cienkich długich białych igiełkach.

Topią się one w 55° C.

Analiza tego ciała wykazała:

$$H = 5.4\% \quad 4.99\%, \quad C = 55.1\% \quad 54.92\%$$

Ciężar drobinowy oznaczono w aparacie Beckmanna i otrzymano następujące rezultaty:

$$g = 0.47475 \text{ gr.}$$

$$G = 23.47170 \text{ gr.}$$

$$\Delta = 0.32^0 \text{ C.}$$

Ciężar drobinowy oblicza się z powyższego na 246.

Ciało to jest zatem orcy nodwu węglanem metylowym $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{OCO}_2\text{CH}_3)_2$, który to wzór wymaga: $\text{H} = 5\%$ $\text{C} = 55\%$, a którego ciężar drobinowy = 240

Za użyciem prażonego węglanu sodowego jako środka odciągającego kwas solny podczas działania chlorowęgla metylowego na pyrogallol w roztworze benzolowym nie otrzymałem spodziewanego pyrogallolotrójwęglanu metylowego $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$. Pomimo użycia takiej ilości sody prażonej, że mógł się utworzyć dwuwęglan sodowy, zawsze się tyle wody w stanie wolnym wydzielało, że przy jej obecności mógł węglan sodowy działać na pyrogallol; płyn stał się niebawem ciemnobrunatnoczarny i nie mogłem z niego wydzielić spodziewanego ciała, jakkolwiek być może, iż utworzyło się ono w małych ilościach.

Wytworzenie tego ciała udało mi się jednak łatwo, używając węglanu wapniowego jako środka odciągającego kwas solny. Pozostałość po odpędzeniu benzolu wyciągnięto alkoholem, a z roztworu tego po dodaniu wody wydzielił się gęsty, żółtawy olej, który jednak i po kilkutygodniowym staniu w niskiej temperaturze nie zakrzepł. Rozpuściłem go na nowo w alkoholu i straciłem wodą częściowo. Część najczystsza wysuszyłem nad kwasem siarkowym i analizowałem. Otrzymałem rezultaty następujące:

$$\text{H} = 4.0\% \quad 4.2\%, \quad \text{C} = 47.7\% \quad 47.92\%.$$

Pyrogallolotrójwęglan metylowy wymaga: $\text{H} = 4\%$ $\text{C} = 48\%$

Zestawiając punkty topliwości badanych ciał otrzymamy następujące dane:

	fenole:	ich węglany	
		metylowe	etylowe
pyrokatechina	104°	41°	—
rezorcyna	110°	44.5°	płyn
hydrochinon	169°	115°	101°
orcyna	107°	55°	płyn
pyrogallol	133°	płyn?	—

Z czego się okazuje, że ciała prostszego składu są bardziej stałe i mają wyższe punkty topliwości od ciał bardziej złożonych.

