

# O kwasie acetylenodwukarbonowym i pochodnych<sup>1)</sup>

opracował

**Dr. Ernest Bandrowski**

nauczyciel instytutu techn: przemysłowego w Krakowie.

(Z pracowni chemii ogólnej instytutu techniczno-przemysłowego w Krakowie w Styczniu 1879 roku).

## I.

W rozległej a ze wszech miar znakomitej pracy nad kwasem melitowym<sup>2)</sup> wykazał BAEYER, że kwas ten posiada wzór  $C_6(COOH)_6$ , czyli, że jest sześćciopasadowym kwasem aromatycznym. Twierdzenie to oparł wspomniany autor na niezbitych dowodach doświadczalnych tak dalece, że brak syntezy kwasu melitowego dotychczas słuszności jego wcale nie zmniejsza. Mimo to synteza ta byłaby zdaniem mojem bardzo pożądaną. Nie można bowiem twierdzić, jakoby dowód na syntezie oparty był w naukach doświadczalnych kiedykolwiek zbyt słaby, tém więcej, że niekiedy, jak to np. w chemii się dzieje, dowód taki nie tylko stwierdza analizę i oparte na niej wnioski, ale

---

<sup>1)</sup> Część pracy niniejszej była drukowaną w czasopiśmie: *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft* — Berlin 1877 str. 838.

<sup>2)</sup> *Annalen der Chemie u. Physik von Liebig*. Sptbd VII, p. 1.

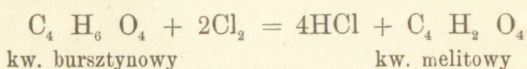
odślania równocześnie nowe całkiem stosunki, które należycie wyzyskane rzecz badaną w zupełnie inném, nierównie jaśniejszém przedstawiają światle. Uwagi te dają się zastósować w całej pełni do pożądanéj syntezy kwasu melitowego. Synteza ta powinna nie tylko stanowczo stwierdzić wzór dla kwasu melitowego  $C_6(COOH)_6$ , ale co ważniejsza, powinna ona wyjaśnić, w jaki sposób połączenie to powstaje. Według wszelkiego prawdopodobieństwa, kwas melitowy, jak wszystkie inne połączenia aromatyczne, ma swój początek w szeregu połączeń t. zw. tłuszczowych; a synteza jego wyjaśni właśnie prawidło, według którego przejście z szeregu tłuszczowego do aromatycznego się odbywa. Przejścia takie, acz zawsze prawdopodobne, a tylko w nielicznych wypadkach doświadczalnie przeprowadzone, stanowią same przez się zjawiska bardzo ciekawe ze stanowiska czystéj teoryi; a cóż dopióro, skoro się zważy, że tak jak kwas melitowy, tysiące innych połączeń aromatycznych należą do przetworów przez przyrodę utworzonych. We wszystkich tych wypadkach usiłowania celem uskutecznienia syntezy są bardzo pożądane, a skoro się powiodą, zazwyczaj doniosłe mają następstwa, rozjaśniając tajemnicę, jaką stanowią syntezy przez przyrodę tak często wykonywane.

I oto główne powody, które za poradą prof. Dra RADZISZEWSKIEGO skłoniły mię do podjęcia niniejszéj pracy. Myśl w niej nie nowa, a godne wzmianki są usiłowania na tém polu dwóch znakomitych chemików: LIEBIGA i WÖHLERA, którzy wogóle pierwsi zajmowali się z pewnym skutkiem kwasem melitowym <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. XVIII, 161.

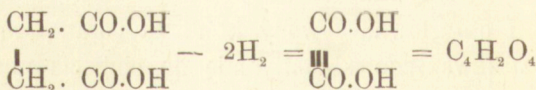


Chemicy ci przyjęli dlań wzór  $C_4H_2O_4$  a to na podstawie liczb analitycznych. Wzór ten postawił kwas melitowy koniecznie obok kwasu bursztynowego  $C_4H_6O_4$ , tak dalece, że LIEBIG i WÖHLER przypuszczali pewną zależność genetyczną obu kwasów; tém więcéj, że takowe wzajemnie towarzyszą sobie w naturze, t. j. razem znajdują się w węglu brunatnym. Na podstawie tego prawdopodobnego przypuszczenia LIEBIG i WÖHLER pomyśleli piérwsi o syntezie kwasu melitowego z kwasu bursztynowego, którą chcieli skutecznie działaniem chloru na kwas bursztynowy a to w ślad wzoru:

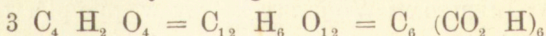


Zamierzana synteza nie powiodła się i łatwo odgadnąć dlaczego? Wzór dla kwasu melitowego jest inny, niż to LIEBIG i WÖHLER przypuszczali, a nadto chlor działa na połączenia organiczne w ogóle inaczej, niż to wówczas sądzono.

Mimo to, myśl poruszona nie wiele na tém straciła. BAEYER<sup>1)</sup> wspomina, że tę samą myśl możnaby urzeczywistnić innym, nierównie dalszym sposobem, a mianowicie należałoby nasamprzód odjąć 4 atomy wodu z jednej drobiny kwasu bursztynowego, w ślad wzoru.



a dopiéro kwas  $C_4H_2O_4$  należałoby spolimeryzować na kwas melitowy według wzoru



<sup>1)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* LIEBIG. Splbd VII, str. 10 i dalsze.

Polimeryzacja ta wydaje mi się wcale prawdopodobną. Kwas hypotetyczny  $C_4H_2O_4$  byłby według powyższego równania niejako acetylenem  $C_2H_2$ , w którym obydwa atomy wodu zastąpione są grupami  $(CO_2H)$ , i nazwaćby go można kwasem acetylenodwukarbonowym; — a jako taki podzielałby z acetylenem, allylenem etc. zdolność polimeryzowania się na odpowiednie połączenie aromatyczne, którem tym razem powinien być kwas melitowy.

Oto w streszczeniu cel i plan podjętej pracy. Obejmuje ona w sobie dwa zadania; piérwszém jest: otrzymanie kwasu acetylenodwukarbonowego, dotychczas nieznanego; a drugiém byłoby odpowiednie spolimeryzowanie go na kwas melitowy.

Piérwsze zadanie sędzę całkowiec rozwiązałem, nad drugiém dotychczas pracuję.

## II.

W monografii zamieszczonej w czasopiśmie *Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft*. Berlin 1877, na str. 838 ogłosiłem następujące wypadki moich poszukiwań:

Kwas acetyleno-dwukarbonowy łatwo otrzymać można z obu znanych kwasów dwubromo-bursztynowych, ogrzewając takowe z wysokowym roztworem wodnika potasowego. Kwas ten krystalizuje się z dwoma drobinami wody, w dużych kryształach, układu prawdopodobnie trójskośnego, posiada więc wzór  $C_4H_2O_4 + 2 H_2O$ . Łatwo rozpuszcza się w wodzie wyskoku i eterze; przy ogrzewaniu rozkłada się.

Nadmieniłem dalej szczególniejszą isomeryję wodnego kwasu acetylenodwukarbonowego i winowego,



jako dotychczas rzadko napotykaną a stwierdzającą istnienie tak zwanéj wody krystalizacyjnéj.

Ze soli kwasu acetylenodwukarbonowego poznałem i opisałem wówczas sól sodową  $C_4O_4Na_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , sól kwaśną potasową  $C_4O_4KaH$ , — ołowiową  $C_4O_4Pb + H_2O$ , cynkową wzoru prawdopodobnie  $C_4O_4Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$ , i sól srebrową rozkładającą się nadzwyczaj szybko już w zwykłej ciepłocie. Niektóre z nich przy ogrzewaniu gwałtownie wybuchają.

Zastanawiałem się nad tą szczególniejszą nietrwałością tychże soli przy ogrzewaniu, a nie badając bliżej kierunku działania rozkładowego, zauważyłem ogólnie, że nietrwałość powyższa jest następstwem szczególniejszój budowy drobinowéj kwasu acetylenodwukarbonowego, która prawdopodobnie da się wyrazić wzorem  $COOH - C \equiv C. COOH$ .

Dalsze dotychczas nieogłoszone poszukiwania są następujące:

Z dalszych soli kwasu acetylenodwukarbonowego otrzymałem sól miedziową  $C_4O_4Cu + 3H_2O$ ; węgiel miedziowy rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu; z roztworu tego wydzielają się przy powolnym parowaniu nad kwasem siarkowym piękne, twarde kryształki niebieskie powyższego wzoru. Znalaziono przy rozbiórce  $Cu = 28.56$ ; wzór zaś wymaga  $Cu = 28.93$ .

Sól ta rozkłada się bardzo łatwo w zwykłej ciepłocie po pewnym czasie, przy czém całkiem czernieje, to samo odbywa się przy ogrzewaniu z wodą.

Pragnąłem przedewszystkiém udowodnić wzór dla kwasu acetylenodwukarbonowego  $COOH. C \equiv C. CO. OH$

Kwas tego wzoru powinien własnościami swemi fizycznymi i chemicznymi przypominać połączenia t. zw: nienasycone, do których acetylen i homologi należą. I rzeczywiście; wszystkie one występują tu w całej okazałości: do nich należy przedewszystkiem nietrwałość powyżej opisana, która we wszystkich połączeniach nienasyconych oznacza chwiejność pewną równowagi chemicznej.

Dalszym dowodem powyżej przytoczonego wzoru dla kwasu acetylenodwukarbonowego jest zachowanie się tegoż względem wodu i chlorowców, w szczególności zaś bromu.

Kwas acetylenodwukarbonowy zamienia się pod wpływem wodu w chwili wywiązania się z  $(\text{HgNa}_2)$  na kwas bursztynowy.

Tenże posiadał wszystkie cechy jemu właściwe a przy spaleniu otrzymano

$$\text{C} = 40 \cdot 21, \text{ wzór } \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \text{ wymaga } \text{C} = 40 \cdot 67$$

$$\text{H} = 5 \cdot 34$$

$$\text{H} = 5 \cdot 08.$$

Działanie to chemiczne wykazuje zarazem należność genetyczną kwasu acetylenodwukarbonowego do kwasu bursztynowego.

Względem chlorowców kwas acetylenodwukarbonowy zachowuje się w podobny sposób. I tak roztwór wodny kwasu pochłania brom, a to według wzoru  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{Br}_2 = \text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_4$ .

Działanie to odbywa się prawie w teoretycznych ilościach i w zwykłej ciepłocie. Zwykle jednakowoż ogrzewałem odpowiednie ilości bromu i kwasu w łaźni wodnej, poczem wytrawiałem roztwór eterem; po odparowaniu eteru pozostawały kryształki, które po kilkakrotném przekryształizowaniu przedstawiały dość



duże igły blaszkowate pozrastane w sposób podobny, jak w kryształach wawelitu.

Rozpuszczają się one nadzwyczaj łatwo we wodzie, wysokoku i eterze, topią się w ciepłocie  $232^{\circ}$ — $233^{\circ}$ . Przy spaleniu otrzymano liczby następujące:

$$C = 17.93, 17.53, 17.56, 17.52$$

$$H = 0.86, 1.05, 0.95, 1.06$$

$$Br = \quad - \quad 58.26, 58.43.$$

Liczby te odpowiadają dokładnie wzorowi  $C_4H_2Br_2O_4$ , który wymaga

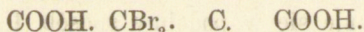
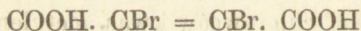
$$C = 17.56$$

$$H = 0.73$$

$$Br = 58.39.$$

Byłby to przeto kwas dwubromoacetylenodwukarbonowy, isomerny a nie identyczny z kwasem dwubromomaleinowym KEKULEGO, który się topi w ciepłocie  $112^{\circ}$ .

Isomeryja dwóch kwasów  $C_4H_2Br_2O_4$  jest teoryją przewidziana; tak jak istnieją dwa kwasy wzoru  $C_4H_2O_4$  t. j. kwas fumarowy i maleinowy — tak samo mogą istnieć dwa kwasy wzoru  $C_4H_2Br_2O_4$ , a mianowicie:



Któremu z nich przypada pierwszy lub drugi wzór, trudno na razie odpowiedzieć.

Isomeryja w tym wypadku jest tą samą, co przy kwasach fumarowym i maleinowym.

Dotąd sięgają moje doświadczenia dodatniej więcej natury. Kwas acetylenodwukarbonowy stanowi mojem zdaniem połączenie, które bliżej zbadane nastreczy wiele ciekawych faktów.

Takowe posłużyć mogą do objaśnienia tego wiru wypadków isomeryi, jaki w przetworach pochodnych kwasów dwubromobursztynowych spostrzegamy. Z tego to powodu badania kwasu acetylenodwukarbonowego zajmują mnie jeszcze dzisiaj i zdaje się, że takowe dłuższego jeszcze czasu do wykończenia wymagać będą.

Równocześnie robiłem doświadczenia celem spolimeryzowania kwasu acetylenodwukarbonowego, dotychczas jednak zawsze z ujemnym wypadkiem i dla tego na razie o nich nie wspominam.

