

Rok 1934

Tom XII

Zeszyt 1—2

ROCZNIKI FARMACJI

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA
POPIERANIA NAUK FARMACEUTYCZNYCH
(„LECHICJA”)

Redaktor — Prof. inż. **Adam Koss**

Redaktor odpowiedzialny — **Antoni Ossowski**

TREŚĆ ZESZYTU 1—2:

- A. Łukasiak.* O glicerydach mieszanych kwasu salicylowego i niektórych kwasów tłuszczowych.
- K. Lindenfeld.* O badaniu analitycznym i ocenie dobroci preparatów inozytofosforowych.

WARSZAWA 1934

Polskie Towarzystwo Popierania Nauk Farmaceutycznych „Lechicja”, mieszczące się w gmachu Zakładów Farmaceutycznych Uniwersytetu Warszawskiego (Krakowskie Przedmieście 26/28), ma na celu — „popieranie nauk farmaceutycznych oraz okazywanie pomocy farmaceutom, pracującym na polu naukowym lub chcącym poświęcić się karierze naukowej” (§ 2 Statutu).

Składka członkowska z prenumeratą „ROCZNIKÓW FARMACJI” włącznie, uchwalona na nadzwyczajnem ogólnem zebraniu Towarzystwa w dniu 17.X.1924, wynosi:

dla członków wspierających 100 zł. rocznie,

dla członków zwyczajnych 20 zł. rocznie,

dla członków nadzwyczajnych 5 zł. rocznie (bez „Roczników Farmacji”).

Wpisowe (jednorazowe) 5 zł.

Składki należy wpłacać skarbnikowi na zebraniach lub wnosić do P.K.O. na konto czekowe 5389.

Adres Redakcji „ROCZNIKÓW FARMACJI”:
Warszawa, Uniwersytet, gmach Zakładów Farmaceutycznych, Krakowskie Przedmieście 26/28.

Adres redaktora odpowiedzialnego:
Warszawa, Wolska 10, apteka, telefon 617-50.

Z Zakładu Chemji Analitycznej Uniwersytetu Warszawskiego
Kierownik prof. inż. A d a m K o s s.

APOLINARY ŁUKASIAK.

O glicerydach mieszanych kwasu salicylowego i niektórych kwasów tłuszczowych.

Biblioteka Jagiellońska



1003123637

WSTĘP.

Od czasu, kiedy Nencki wspólnie z Sahlm wprowadzili do lecznictwa salol, zainteresowanie połączeniami kwasu salicylowego znacznie wzrosło.

Wielu autorów otrzymuje połączenia kwasu salicylowego ze związkami mniej lub więcej obojętnymi dla ustroju, jak również nie brak prac nad badaniem zachowania się w ustroju tych związków. Największa ilość prac tyczy się estrów kwasu salicylowego, a szczególnie alkoholi dwu i trójwodorotlenowych.

G i l m e r ¹⁾ otrzymuje salicylan etylenu ogrzewając salicylan srebra z bromkiem etylenu.

C h. G o e t t i g ²⁾ drogą wysycania roztworu kwasu salicylowego w wysuszonej glicerynie w temperaturze łaźni wodnej suchym chlorowodorem, otrzymuje salicylan dwuchlorohydrynu.

F r i t s c h ³⁾, niezależnie od Goettiga, tą samą metodą otrzymuje wspomniany salicylan dwuchlorohydrynu i następnie, ogrzewając go z salicylanem sodowym przez kilka godzin, otrzymuje gliceryd trójsalicylowy.

Badania nad wchłanianiem przez ustrój w przewodzie pokarmowym związków kwasu salicylowego przeprowadzane były drogą ilościowego oznaczania kwasu salicylowego, wydalanego przez ustrój z moczem po zażyciu danego związku.

1) Liebig'a „Annalen d'Chemie und Pharm. 123 str. 377.

2) B. 24 (1891), str. 508.

3) B. 24 (1891) str. 775.



B a a s ⁴⁾ bada zachowanie się salicylamidu i salicylanu etylu w ustroju psa i stwierdza, że pierwszy przechodzi przez ustrój bez rozkładu, natomiast, jako wyraz wchłaniania drugiego, podaje 21% kwasu salicylowego podanej dawki.

B ą d z y ń s k i ⁵⁾ potwierdza doświadczenia U. Mosso w badaniu zachowania się w ustroju salicylanu sodowego (całkowite wchłanianie go przez ustrój), oraz bada na własnej osobie zachowanie się w ustroju salicylanu etylu, salicylanu etylenu, glicerydu trójsalicylowego, oraz salicylanu dwuchlorohydryny.

Jako wyraz wchłaniania przez ustrój tych związków podaje zawartość kwasu salicylowego wydzielanego z moczu w okresie 2-ch dni w procentach zażytej dawki.

Dla salicylanu etylu	91,3%
dla salicylanu etylenu	47 %
dla glicerydu trójsalicylowego	8,7%
dla estru salicylowego dwuchlorohydryny	92,7%

Wyniki niezgodnych liczb Ba_asa dla salicylanu etylu tłumaczy się niedokładnością jego metody oznaczania kwasu salicylowego w moczu, jak również, sądzę, zmiana ustroju (Baas przeprowadził doświadczenia na psach) nie pozostaje obojętną.

Z powyższych danych Bądzynski wyciąga wnioski, że najłatwiej wchłaniane są salicylany alkoholi jednowodorotlenowych, uważając salicylan dwuchlorohydryny, jako ester alkoholu dwuchloropropylowego, lub ester mieszany kwasów chlorowodorowego i salicylowego, dwuestry znacznie trudniej, natomiast trójestry (gliceryd trójsalicylowy) przechodzą przez przewód pokarmowy prawie bez rozkładu; uważając jednocześnie, że kwas salicylowy z salicylanu etylenu i glicerydu trójsalicylowego, jako związków krystalicznych i w wodzie prawie nierozpuszczalnych, może się dostać do obiegu krwi jedynie po rozszczepieniu ich przez ustrój.

B ą d z y ń s k i wspólnie z H u m n i c k i m ⁶⁾ otrzymali gliceryd α , α dwustearowo- β salicylowy, drogą ogrzewania przez 5 godzin w temp. 125° salicylanu dwuchlorohydryny ze steara-

⁴⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie t. XIV (1890) str. 416.

⁵⁾ Archiv f. exper. Pathol. und Pharm. t. XXXVIII.

⁶⁾ Sprawozdania Akademji Umiejętności, Kraków rok 1908, str. 841.

nem srebra w zatopionej kolbce. Po wyciągnięciu stopu eterem i odparowaniu eteru, oleistą masę przekryształizowali z gorącego alkoholu. Otrzymany proszek krystaliczny wykazywał p. topn. pomiędzy 46° i 49° . Smak posiadał tłuszczu. Analiza elementarna dała wyniki zgodne z przewidywanym wzorem.

Po zażyciu przez jednego z nich 5,5 g wspomnianego glicerydu, co odpowiada 1 g zesteryfikowanego kwasu salicylowego, zbierano mocz w okresach co 9 — 12 — 24 godzin i w danych moczach określano zawartość kwasu salicylowego. Jako wyraz wchłaniania glicerydu dwustearo-salicylowego otrzymano razem 1.0884 g kwasu salicylowego, a więc liczbę przewyższającą nieco ilość zażytego kwasu salicylowego ⁷⁾.

Jednocześnie zauważono, że prawie całkowita ilość kwasu salicylowego, przechodzi do moczu w okresie 48 godzin; mocz po 48 godzinach posiadać może ilości kwasu salicylowego nie zasługujące na uwagę.

Jako wniosek z powyższego doświadczenia wyciągnąć można, że glicerydy tłuszczowo-salicylowe, zawierające jeden rodnik kwasu salicylowego i dwa rodniki kwasu tłuszczowego, wchłaniane są równie dobrze, jak estry alkoholi jednowodorotlenowych.

Jednak gliceryd powyższy zawiera tylko 18% kwasu salicylowego, który jest w tym związku jedynym składnikiem o właściwościach terapeutycznych, aby więc wprowadzić do ustroju 1 g kwasu salicylowego, trzeba było zażywać aż 5,5 g glicerydu.

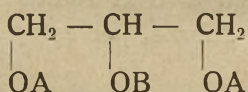
Należałoby zatem przygotować glicerydy mieszane tłuszczowo-salicylowe, które zawierałyby większą ilość kwasu salicylowego w cząsteczce, wprowadzając dwa rodniki kwasu tłuszczowego niskodrobinowego obok jednego rodnika kwasu salicylowego, oraz dwa rodniki kwasu salicylowego obok jednego rodnika kwasu tłuszczowego wysokodrobinowego, a następnie niskodrobinowego, co stanowi treść pracy niniejszej.

⁷⁾ Tę nadwyżkę kwasu salicylowego Bądryński usprawiedliwia zawartością kwasów oksyproteinowych w normalnym moczu, o zdolnościach wytrącania się z roztworów razem z kwasem salicylowym.

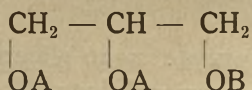
PRACE DOŚWIADCZALNE WŁASNE.

Glicerydy mieszane dwóch różnych kwasów (dwóch jednakowych rodników kwasowych, trzeci zaś różny) występują w 2-ch odmianach izomerycznych.

1) Jeżeli dwa jednakowe rodniki kwasów zajmują położenia α, α — trzeci zaś rodnik odmienny położenie β w glicerynie np.



2) Jeżeli dwa jednakowe rodniki kwasowe zajmują położenia α, β natomiast trzeci odmienny α np.



Aby otrzymać glicerydy symetryczne t. j. o dwóch jednakowych rodnikach kwasowych przy węglach α, α otrzymywałem ester α dwuchlorohydryny i kwasu, mającego zająć położenie β przez wysycanie gazowym chlorowodorem roztworu kwasu w glicerynie, lub też działaniem chlorobezwodnika danego kwasu na α dwuchlorohydrynę.

Otrzymany w ten sposób ester dwuchlorohydryny ogrzewano z solami srebrowymi kwasu, który miał być wprowadzony w położenie przy węglach α, α zamieniając w ten sposób chlorowec na pożądany rodnik kwasowy.

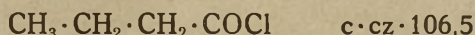
Przy otrzymywaniu glicerydów mieszanych niesymetrycznych podług wzoru drugiego — otrzymywano dwuestry α monochlo-

rohydryny działaniem chlorobezwodnika kwasowego na α monochlorohydrynę.

W otrzymanym estrze wymieniano chlorowiec przez ogrzewanie z solami srebrnymi wprowadzając kwas.

W tym celu przygotowałem potrzebne chlorobezwodniki kwasów, a następnie estry α , α dwuchlorohydryny i α monochlorohydryny.

CHLOROBEZWODNIK KWASU n-MASŁOWEGO.



Otrzymałem podług przepisu *Linnemana*⁸⁾: 88 g świeżo przedestylowanego kwasu n-masłowego o p. wrz. 162° (2 cząst.) zmieszano z 69 g trójchlorku fosforu (1 cząst.). Mieszanie ogrzewałem przez 7 godzin z chłodnicą zwrotną, zamkniętą rurką z chlorkiem wapnia na kąpeli olejowej, utrzymując temperaturę kąpeli od 90° do 100°. Po ostudzeniu kolby reakcyjnej zlałem ciecz z nad wytworzonego osadu i przefrakcjonowałem.

Główna frakcja wrząca w 100,5° do 101,5° przy normalnym ciśnieniu posiadała ciężar właściwy $d_{20} = 1,0287$

i współczynnik załamania światła $n_{\frac{20}{D}} = 1,4103$

Refrakcja cząsteczkowa obliczona podług wzoru *Lorentza*⁹⁾

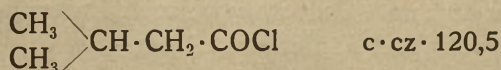
$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

gdzie n — oznacza współczynnik załamania światła sodowego przy 20° temperatury i d — ciężar właściwy przy 20°.

M. R. znaleziono 25,6

obliczono dla podanego wzoru 25,55.

CHLOROBEZWODNIK KWASU IZOWALERJANOWEGO.



Kwas izowalerjanowy osuszono trzymając przez 24 godziny

⁸⁾ A. — 161, 179.

⁹⁾ Landolt — Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen (1923).

nad pięciotlenkiem fosforu i poddano destylacji zbierając frakcję wrzącą w 176° — 177° przy ciśnieniu normalnem.

51 g kwasu zmieszano z 35 g trójchlorku fosforu (2 cząsteczki kwasu na jedną cząsteczkę trójchlorku fosforu) i ogrzewano na kąpeli olejowej o temperaturze od 80° do 100° w kolbce opatrzonej chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z chlorkiem wapnia przez 8 godzin.

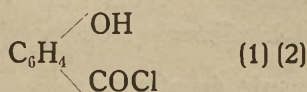
Po ostudzeniu zlano ciecz z nad osadu i przedestylowano, zbierając frakcję główną wrzącą w $114,5^{\circ}$ — $115,5^{\circ}$ ¹⁰⁾ przy ciśnieniu 752 mm.

$$n_{\frac{20}{D}} - 1,4166 \quad d_{20} - 0,99685$$

Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono — 30,35

Obliczono dla podanego wzoru — 30,2

CHLOROBEZWODNIK KWASU SALICYLOWEGO.



Wobec braku w literaturze ścisłych danych co do własności fizycznych chlorobezwodnika kwasu salicylowego, jak również dokładnej metody przygotowania go, otrzymanie tego związku nastąpiło sporo trudności.

Wolffenstein¹¹⁾ podaje następujący przepis na otrzymywanie chlorobezwodnika kwasu salicylowego: 62 wagowe części 40% benzenowego roztworu chlorku tionylu ogrzewa na łaźni olejowej do 90° — 95° i do tego roztworu wprowadza 28 części wagowych kwasu salicylowego w 9 porcjach. Po dwóch godzinach ogrzewania oddestylowuje benzen i chlorek tionylu przy ciśnieniu 15 mm. Pozostały chlorek kwasu salicylowego ma wrzeć przy 92° pod ciśnieniem 15 mm.

¹⁰⁾ Bruhl A. 203.24 podaje p. wrzenia 113.5 — 114.5 przy p = 725.7 mm.

¹¹⁾ D. R. P. — 284—161.

Przygotowany podług powyższego przepisu przez mnie chlorek kw. salicylowego, po oddestylowaniu przy ciśnieniu 10 mm. benzenu, oraz resztek chlorku tionylu, przedstawiał żółty, mało ruchliwy płyn. Destylowany z kąpieli olejowej pod ciśnieniem 10 mm, przy t. 80° wydzielił chlorowódór i cała ciecz w kolbie destylacyjnej skrzepła na szklistą masę salicylidów.

K o p e t s c h n i i K a r c z a g ¹²⁾ otrzymywali chlorobezwodnik salicylowy przez zmieszanie oziębionego lodem chlorku tionylu z salicylanem sodu. Tworzy się przy tem galaretowata masa, która po odpędzeniu SO₂ i SOCl₂ z obojętnymi dla chlorku kw. salicylowego rozczynnikami jak ligroina lub benzen, tworzy zawiesinę nie dającą się sączyć, oddzielenie więc koloidalnego chlorku sodowego jest bardzo trudne.

Autorzy poddawali destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem wspomnianą galaretę, lecz otrzymywali zbyt małą wydajność, radzą przeto używać tę mieszaninę jako surowy chlorek kwasu salicylowego, wobec czego metoda ich nie zasługuje na uwagę.

A. K i r p a l ¹³⁾ wprowadza chlorek glinowy bezwodny, jako katalizator. Podług jego przepisu 10 g kwasu salicylowego zmieszane z roztworem 0,02 g bezwodnego chlorku glinowego w 7 g chlorku tionylu już po 1½ godzinnem ogrzewaniu do temp. 45° — 50° daje ciecz klarowną, która po odpędzeniu SO₂ i HCl oziębiona lodem krzepnie na masę krystaliczną. Masy tej w następstwie nie oczyszcza.

Stosując się ściśle do podanego przepisu przy zachowaniu temperatury ogrzewania tej mieszaniny (50°) nawet po 5 godzinach otrzymywałem sporo jeszcze krystalicznego kwasu salicylowego, który nie wszedł do reakcji. Ciecz zlaną z nad osadu niezmienionego kwasu, po odpędzeniu SO₂ i HCl, krzepnie na masę krystaliczną, która po przedestylowaniu daje do 30% wydajności czystego chlorobezwodnika.

Najlepsze wyniki otrzymuje się wprowadzając kwas salicylowy do nadmiaru chlorku tionylu rozpuszczonego w wysuszonym benzynie, ogrzewając na kąpieli olejowej i utrzymując temperaturę kąpieli nie wyższą od 75°.

45 g chlorku tionylu rozpuszczono w 60 g benzenu wysuszonego wyżarzonym siarczanem sodowym w kolbie 200 cm³ zao-

¹²⁾ B. 47 (1914) str. 235.

¹³⁾ B. 67 (1930) str. 3190.

patrzonej w chłodnicę zwrotną. Roztwór umieszczono na kąpeli olejowej o temperaturze 65° do 75°. 51 g kwasu salicylowego drobno utartego wprowadzano do powyższego roztworu porcjami po 4—5 g w ten sposób, że każdą następną porcję wprowadzono po całkowitem rozpuszczeniu się poprzedniej porcji.

Kiedy już całkowita ilość kwasu została wprowadzona, mieszaninę ogrzewano w kąpeli olejowej jeszcze 3 godziny, aż do zaprzestania wydzielania się pęcherzyków gazu. Następnie oddestylowano benzen i nadmiar chlorku tionylu przy użyciu pompy wodnej (10 mm. ciśnienia) z kąpeli olejowej, ogrzewając stopniowo do 65°. Pozostałą ciecz ruchliwą, żółtawo zabarwioną poddano destylacji (z kąpeli olejowej), przy 4 mm. ciśnienia.

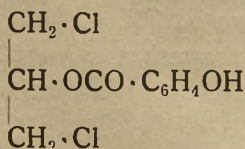
Prawie całkowita ilość przeszła w t° 62° przy temp. kąpeli 70° — 72°. W kolbie destylacyjnej pozostała nieznaczna ilość syropowatej cieczy, krzepnącej do ostudzenia.

Otrzymano 46 g destylatu co wynosi około 80% wydajności. Przygotowany w ten sposób chlorek kw. salicylowego, poddany powtórnej destylacji, destylował przy tem samym ciśnieniu i w tej samej temperaturze, a w kolbie destylacyjnej pozostała mała ilość ciągnącej się masy. Chlorek kwasu salicylowego jest cieczą ruchliwą, bezbarwną, silnie łamiącą i rozszczepiającą światło; po oziębieniu zastyga na masę krystaliczną o punkcie topliwości 18°.

$$d_{20} - 1.3112 \quad n_{\frac{20}{D}} - 1.5812$$

Woda rozkłada go powoli. W temperaturze niższej od p. t. (18°) daje się przechowywać w szczelnie zamkniętem naczyniu całemi miesiącami, natomiast w stanie ciekłym już po kilkunastu dniach rozkłada się z wydzieleniem chlorowodoru i wytworzeniem salicylidów.

β SALICYLAN α, α DWUChLOROHyDRYNY.



Związek ten po raz pierwszy otrzymali równocześnie, a nieza-

leżnie od siebie, P. Fritsch¹⁴⁾ oraz Ch. Goettig¹⁵⁾. Doświadczenia ich powtórzył Bądzyński¹⁶⁾ a następnie Humnicki¹⁷⁾.

Związek ten otrzymałem podług przepisu Fritscha. Przez ogrzany na kąpeli wodnej nasycony roztwór kwasu salicylowego w wysuszonej przy 180° glicerynie (100 g gliceryny i 38 g kwasu salicylowego) przepuszczałem prąd suchego chlorowodoru do stałej wagi (przez 26 godzin). Przy tem z roztworu wydziela się ciężki olej na dnie naczynia.

Zawartość naczynia wylałem do wody ciepłej i otrzymany olej przemywałem wodą ciepłą do zaniku kwaśnej reakcji. Olej ten po ostudzeniu krzepnie na żółtawą masę krystaliczną, dobrze rozpuszczalną w gorącym 90% alkoholu, z którego po ostudzeniu krystalizuje.

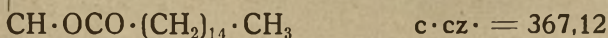
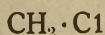
Po trójkratnej krystalizacji z alkoholu etylowego związek ten wykazywał stały punkt topliwości 50° i nie dawał reakcji na kwas salicylowy. (Stopiony z wodą nie dawał zabarwienia z chlorkiem żelazowym).

Oznaczenie zawartości chloru metodą Cariusa

L. p.	Odważono substancji	Otrzymano AgCl	Znaleziono % chloru	Średnia zawar. chloru
1	0,2846 g	0,3256	28,3	28,25%
2	0,3045 g	0,3471	28,19	

Obliczono dla podanego wzoru — 28,47%.

β PALMITAN α, α DWUCLOROHYDRYNY.



W 200 g gliceryny wysuszonej w temp. 170° rozpuszczono 50 g

14) l. c.

15) l. c.

16) l. c.

17) Roczniki chemj: 1929 r. str. 391.

kwasu palmitowego o p. topnienia $62,2^{\circ}$ ¹⁸⁾. Przez roztwór ten, ogrzany na kąpeli wodnej, przepuszczano strumień suchego chlorowodoru do stałej wagi (80 godzin), przyczem ciecz rozdziela się na dwie warstwy. Zawartość kolby wylano do wody ciepłej i zebrany na dnie naczynia olej przemywano wodą ciepłą, aż do zaniku kwaśnej reakcji. Po ostudzeniu lodem warstwa oleista krzepła na masę stałą, którą przekryształizowano z alkoholu etylowego. Alkoholowy roztwór, przyrządzony na gorąco, po ostudzeniu krzepnie na przeświecającą galaretowatą masę, wobec czego do gorącego roztworu w 95% alkoholu dolewano dwukrotną ilość zimnego alkoholu i pozostawiano do krystalizacji, dodając pod koniec kroplami wodę. Otrzymano kryształy pod postacią drobnych igieł o jedwabistym połysku. Po trójkratnej krystalizacji, związek ten, wysuszony przez 24 godziny nad kwasem siarkowym, wykazywał stały p. topnienia 32° .

G. S. Whitby¹⁹⁾, który otrzymał powyższy związek działaniem chlorobezwodnika kwasu palmitowego na α dwuchlorohydrynę, podaje dla niego p. topnienia $34,4^{\circ}$.

Oznaczenie zawartości chloru metodą Cariusa.

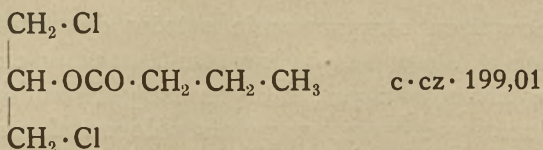
L. p.	Odważono substancji	Otrzymano AgCl	% zawartości chloru	Średnia zawar. chloru
1	0,1780 g	0,1385	19,26	19,20%
2	0,1441 g	0,1115	19,15	

Obliczona zawartość chloru dla podanego wzoru wynosi $19,30\%$.

¹⁸⁾ Przy użyciu kwasu palmitowego o niższym punkcie topnienia otrzymuje się masę, która nie daje się przekryształizować z alkoholu, a wypada pod postacią oleju krzepnącego po oziębieniu.

Ilość chloru w powyższym związku wynosi stale około 18,3 proc., co dałoby się wytłumaczyć obecnością kwasu stearowego w kwasie palmitowym wziętym do doświadczenia.

¹⁹⁾ Bull Soc. Chim. 40. (1926). 1049.

β MAŚLAN: α , α DWUCHLOROHYDRYNY.

40 g świeżo przedestylowanego n. kwasu masłowego o p. wrzenia 162° rozpuszczono w 100 g wysuszonej gliceryny. Przez roztwór ten w temperaturze łaźni wodnej przepuszczano suchy chlorowódor do stałej wagi (48 godzin). Ciecz pozostawała do końca jednolitą, tylko objętość jej wzrosła dwukrotnie. Produkt reakcji wiano do wody i wydzielony olej rozpuszczono w eterze. Roztwór eterowy przemyto trzykrotnie przez wytrząsanie z 2% roztworem kwaśnego węgla sodowego, następnie wodą destylowaną.

Po przemyciu, warstwę eterową wysuszono świeżo wyżarzonym siarczanem sodowym i, po odsączeniu siarczanu sodowego, odparowano eter. Pozostały olej żółto zabarwiony w ilości 40 g poddano destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem (10 mm.), ponieważ przy zwykłym ciśnieniu ulegał rozkładowi. Ciecz przechodziła w granicach od 70° do 160° . Najbogatszą w chlor była pierwsza frakcja wrząca od 70° do 85° i zawierała 42,56% chloru, następna frakcja od 85° do 95° zawierała już 32,48%, frakcja wrząca od 95° do 105° zawierała 31,6%, frakcja od 105° do 120° — 28,76% chloru, dalej wyższe frakcje były jeszcze uboższe w chlor, podczas gdy teoria dla maślanu dwuchlorohydryny wymaga 35,63% chloru. Frakcję drugą i trzecią wrzące w granicach 85° do 105° , jako najbardziej zbliżone zawartością chloru do maślanu dwuchlorohydryny, zebrano razem (12 g) i poddano ponownie destylacji. Oznaczenie chloru we frakcji wrzącej od 90° do 100° dało 32,26% chloru. Doświadczenie powyższe powtórzono z tą różnicą, że wysycano roztwór kwasu w glicerynie przez 65 godzin, a następnie, po rozłożeniu produktu reakcji wodą, wytworzony olej przemywano dalej wodą do zaniku kwaśnej reakcji. Pozostały nierozpuszczalny w wodzie olej rozpuszczono w eterze i, po wysuszeniu roztworu bezwodnym siarczanem sodowym, odparowano eter i przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (10 mm.). Określenie zawartości chloru dało wyniki zbliżone z poprzednim doświadczeniem, je-

dynie pierwsza frakcja była uboższa w chlor, niż w pierwszym doświadczeniu i zawierała 32,55% chloru.

Metoda powyższa otrzymywania estrów dwuchlorohydryny nadaje się dobrze dla wyższych kwasów tłuszczowych, jak również kwasów aromatycznych, których estry dwuchlorohydryny wypadają z roztworu, przy wysycaniu chlorowodorem roztworu kwasu w glicerynie, pod postacią oleju krzepnącego.

Otrzymane stałe estry w następstwie dają się drogą krystalizacji należycie oczyścić. Przy niższych natomiast kwasach tłuszczowych, kiedy masa reakcyjna przez cały czas wysycania chlorowodorem pozostaje jednolitą, reakcje przebiegają głównie w kierunku tworzenia się dwuchlorohydryny, jednochlorohydryny, powstający zaś ester ciekły dwuchlorohydryny w ilościach niezbyt dużych zanieczyszczony bywa związkami uboższymi w chlor i oczyścić go drogą destylacji jest niezmiernie trudno.

Wobec czego maślan dwuchlorohydryny otrzymałem działaniem chlorobezwodnika kwasu masłowego na α dwuchlorohydrynę.

Do 25 g świeżo przedestylowanej o p. wrzenia 174° dwuchlorohydryny oziębionej lodem wkroplono z rozdzielacza 22 g chlorobezwodnika masłowego przy częstym mieszaniu.

Mieszaninę pozostawiono na 12 godzin w pokojowej temperaturze w otwartym naczyniu, następnie ogrzano na kąpeli wodnej, aby usunąć wytworzony w reakcji chlorowodór. Masę oleistą rozpuszczono w eterze i roztwór ten przemyto trójrotnie 2% roztworem kwaśnego węgla sodowego, następnie destylowaną wodą.

Po wysuszeniu roztworu eterowego bezwodnym siarczanem sodowym i przesączeniu, odparowano eter.

Pozostała oleista ciecz destylowana pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm.) ze stopu Wooda wre w temperaturze 102° — 103° bez rozkładu. Pod ciśnieniem normalnym wre w temp. 221° do 222° ulegając częściowo rozkładowi. G. S. Whitby²⁰⁾, który w międzyczasie otrzymał ten związek w sposób analogiczny, podaje dla niego p. wrzenia 223° .

²⁰⁾ l. c.

Maślan dwuchlorohydryny jest cieczą bezbarwną ruchliwą o przyjemnym eterycznym zapachu, smaku gorzkim, w wodzie nie rozpuszcza się, natomiast łatwo w alkoholu, eterze, chloroformie i benzenie.

$$n_{\frac{20}{D}} = 1,4526 \quad d_{20} = 1,1751$$

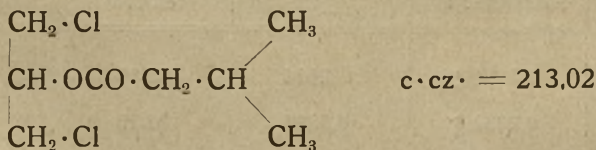
Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono — 45,74
obliczono — 45,91

Oznaczenie zawartości chloru metodą Cariusa.

L. p.	Odważono substancji	Znaleziono AgCl	% zawartość chloru	Średnia zawar. chloru
1	0,2253 g	0,3251	35,70	35,56%
2	0,2035 g	0,2915	35,43	

podczas gdy teoria wymaga 35,63%.

β IZOWALERJANIAN α, α DWUCHLOROHDYDRYNY.



Związek ten otrzymał W. Humnicki²¹⁾ sądzą jednak, że w stanie zanieczyszczonym na co wskazywałaby zawartość chloru (32,67% zamiast 33,30%) jak również rozciągły p. wrzenia (127° — 140° przy p. = 36 mm.).

Przeze mnie został otrzymany analogicznie do maślanu dwuchlorohydryny działaniem chlorobezwodnika izowalerjanowego na α, α dwuchlorohydrynę.

Do 25 g oziębianej lodem dwuchlorohydryny wkroplono 25 g chlorobezwodnika przy częstem mieszaniu. Mieszaninę pozo-

²¹⁾ l. c.

stawiono w pokojowej temperaturze przez 6 godzin, następnie ogrzano na kąpeli wodnej, aby usunąć powstały chlorowódor. Pozostałą ciecz rozpuszczono w eterze i roztwór ten przemyto 2% roztworem kwaśnego węgla sodowego, następnie wodą destylowaną.

Po wysuszeniu roztworu eterowego bezwodnym siarczanem sodowym i przesączeniu, odparowano eter. Pozostałą ciecz oleistą poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (8 mm.). Całość przechodzi w granicach od 100° do 106°. Główna frakcja wrząca w t° 104° — 106° zawierała poszukiwany ester. Jest to ciecz gorzka o eterycznym zapachu, w wodzie nierozpuszczalna, łatwo rozpuszcza się w alkoholu, eterze i w innych rozczynnikach organicznych.

$$n_{\frac{20}{D}} - 1,451 \quad d_{20} - 1,13501$$

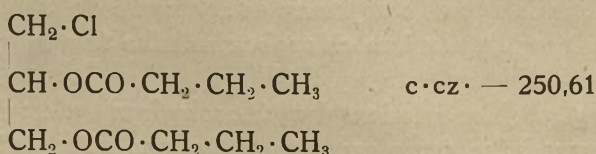
Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono 50,52
obliczono 50,53

Oznaczenie zawartości chloru metodą Cariusa.

L. p.	Waga substancji	Otrzymano AgCl	% zawartość chloru	Średnia zawar. chloru
1	0,2164 g	0,2904	33,19	33,22%
2	0,2852 g	0,3834	33,25	

podczas gdy teoria wymaga 33,30%.

α , β DWUMAŚLAN α MONOCHLOROHYDRYNY.



Związek ten nie był dotąd znany, można otrzymać go działaniem chlorobezwodnika kwasu masłowego na α monochloro-

hydrynę. 100 g α monochlorohydryny „Merck'a”, która wykazywała odczyn kwaśny, oczyszczono przez rozpuszczenie w wodzie i zobojętnienie po oziębieniu $\frac{1}{2}$ N wodorotlenkiem potasowym.

Z roztworu powyższego wyciągnięto przez wstrząsanie z eterem α monochlorohydrynę. Po wysuszeniu roztworu eterowego bezwodnym siarczanem sodowym i przesączeniu, odparowano eter, a pozostałą ciecz poddano frakcjonowanej destylacji przy 10 mm. ciśnienia i zebrano zaledwie 10 gramów α monochlorohydryny wrzącej w 113° — 114° .

Wobec czego α monochlorohydrynę przyrządziłem z epichlorohydryny metodą opisaną przez E. Fischera i E. Pfählera²²⁾, a mianowicie: 100 g epichlorohydryny i 100 cc³ wody destylowanej gotowano z chłodnicą zwrotną przez 14 godzin. Otrzymaną w ten sposób żółtawą jednolitą i klarowną ciecz poddano destylacji pod ciśnieniem 10 mm., zbierając frakcję wrzącą w 113° — 114° .

Otrzymano w ten sposób 83 g α monochlorohydryny, co stanowi 70% wydajności. Po powtórnym przedestylowaniu oznaczono ciężar właściwy i współczynnik załamania światła.

$$n_{\frac{20}{D}} - 1,4798 \quad d_{20} - 1,3155$$

Ponieważ przez bezpośrednie działanie chlorobezwodnika kwasu masłowego (2 cząsteczki) na α monochlorohydrynę (1 cząsteczka) powstaje obok dwumaślanu α monochlorohydryny także β maślan α , α dwuchlorohydryny, powstający z reakcji chlorowódor wiazano pirydyną i reakcje przeprowadzono w roztworze chloroformowym.

W tym celu 44 g chlorobezwodnika masłowego rozpuszczono w 45 cm³, wysuszonego nad bezwodnym siarczanem sodowym, chloroformu; 22 g α monochlorohydryny w 60 cm³ wysuszonej pirydyny. Obydwa roztwory, oziębione lodem, zlewano małymi porcjami, aby nie rozgrzewały się.

Po 24-godzinnem staniu w pokojowej temperaturze ciecz, z której wykryształizował chlorowodorek pirydyny, wyciągnięto eterem. Roztwór eterowo-chloroformowy przemyto trójrotnie, oziębionym lodem $\frac{1}{2}$ N kwasem siarkowym od nad-

²²⁾ B. 53 (1920) str. 1608.

miaru pirydyny, następnie 2% roztworem kwaśnego węgla sodowego i na koniec wodą destylowaną.

Po wysuszeniu roztworu bezwodnym siarczanem sodowym i przesączeniu, oddestylowano eter i chloroform pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałą ciecz przedestylowano pod ciśnieniem 8 mm. Frakcja wrząca w 133° do 136° w ilości 50 g stanowiła α , β dwumaślan α chlorohydryny. Po dwukrotnej destylacji określono zawartość chloru, współczynnik załamania światła i ciężar właściwy.

$$n_{\frac{20}{D}} - 1,442 \quad d_{20} - 1,0837$$

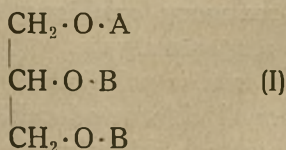
Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono 61,19
obliczono 61,17

Oznaczenie zawartości chloru metodą Cariusa

L. p.	Odważono substancji	Otrzymano AgCl	% zawartość chloru	Średnia zawar. chloru
1	0,2283 g	0,1317	14,26	14,24%
2	0,2213 g	0,1274	14,23	

z obliczenia dla podanego wzoru wypada 14,15%.

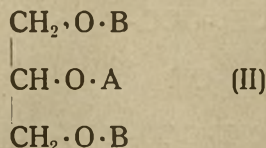
W nowszych czasach Emil Fischer i współpracownicy²³⁾ dokonali syntezy niektórych glicerydów mieszanych, kwasów szeregu aromatycznego jak i tłuszczowego. Glicerydy o jednakowych dwóch rodnikach kwasowych przy węglach α , β oraz innym rodniku kwasowym przy węglu α' np.



gdzie A i B oznaczają rodniki kwasowe.

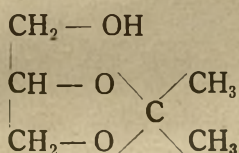
²³⁾ B. 53. (1920) str. 1589.

Jak również glicerydy o dwóch jednakowych rodnikach przy węglach α , α i różnym przy węglu β np.



Jako kwasy aromatyczne używali kwasów p. nitro-benzoowego i benzoowego, z szeregu tłuszczowego — kwas stearowy, palmitowy, octowy.

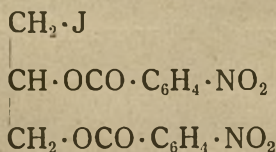
Przy otrzymywaniu glicerydów mieszanych podług wzoru (I) wychodzili z aceto--gliceryny o wzorze ²⁴⁾.



z której, przez działanie chlorkiem benzoilu, w obecności chinoliny otrzymywali ester benzoowy aceto-gliceryny, rozszczepiając go w niskiej temperaturze stężonym kwasem solnym otrzymywali α benzoilglicerynę. Działając na α benzoilo-glicerynę chlorobezwodnikiem kwasu p. nitrobenzoowego w obecności pirydyny, lub chinoliny otrzymywali gliceryd α benzoilo α β p. nitrobenzoowy podług wzoru (I).

Glicerydy mieszane o dwóch jednakowych [rodnikach kwasowych przy węglach α , α i różnym przy węglu β , otrzymywali wychodząc z α jodohydryny, która znajduje się w handlu pod nazwą „Alivalu”.

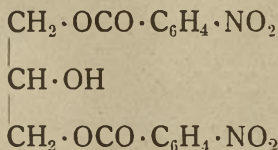
Przez działanie chlorobezwodnika kwasu p. nitro-benzoowego na α jodohydrynę w obecności pirydyny otrzymywali α , β p. nitro-benzoilo jodohydrynę,



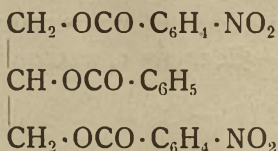
która przez godzinne gotowanie w alkoholowym roztworze

²⁴⁾ B. 28. (1895) str. 1869.

z azotynem srebrowym i wodą, jak to dowiódł Fischer²⁵⁾, przechodzi w α, α dwu p. nitro benzoilo glicerynę:

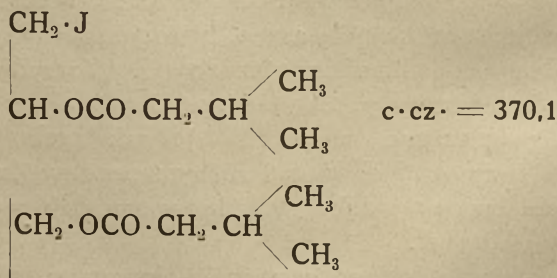


Działaniem chlorku benzoilu na powyższy związek otrzymywali gliceryd β benzoilo α, α dwu p. nitrobenzoesowy.



Powyższą metodę zastosowałem do otrzymania glicerydu β salicylo — α, α dwuizowalerjanowego.

DWUIZOWALERJANIAN α JODOHYDRYNY.



Związek ten dotąd nieznan otrzymałem przez działanie chlo-robezwodnika kwasu izowalerjanowego na α jodohydrynę. W tym celu 25 g α jodohydryny (1 cząsteczka) rozpuszczono w 23 g (więcej niż 2 cząst.)²⁶⁾ wysuszonej pirydyny. 30,2 g chlo-

²⁵⁾ B, 53. (1920) str. 1621.

²⁶⁾ Przy użyciu mniejszej ilości pirydyny, jak również przy ogrzewaniu się roztworu wskutek zlewania go większymi porcjami, wydziela się jod zabarwiający roztwór na brunatno, a preparat końcowy po przemyciu zawiera pewną ilość chloru.

robozwodnika izowalerjanowego (2 cząsteczki) rozpuszczono w 60 cm³ wysuszonego bezwodnym siarczanem sodowym chloroformu.

Oba roztwory oziębione lodem z solą kuchenną ($t = -10^{\circ}$) małemi porcjami, aby nie rozgrzewały się, zmieszano ze sobą. Mieszaninę pozostawiono w temp. pokojowej na 24 godziny, następnie wyciągnięto trzykrotnie eterem.

Roztwór eterowo-chloroformowy przemyto dwukrotnie, oziębionym lodem $\frac{1}{2}N$ kwasem siarkowym, następnie oziębionym 2% roztworem kwaśnego węglanu sodowego, $\frac{1}{10} N$ roztworem tiosiarczanu sodowego, do zaniku żółtego zabarwienia roztworu i nakoniec wodą destylowaną.

Tak przemyty roztwór eterowo-chloroformowy wysuszono bezwodnym siarczanem sodowym i po przesączeniu, oddestylowano eter i chloroform z kąpeli wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem (10 mm.). Pozostała ciecz oleista barwy żółtawej nierozpuszczalna w wodzie, łatwo rozpuszczalna w alkoholu, acetonie, chloroformie, eterze i benzenie, na powietrzu i świetle brunatnieje wskutek wydzielania jodu.

Poddana destylacji wre w temp. $153^{\circ} - 155^{\circ}$ pod ciśnieniem 4 mm. Po powtórnej destylacji oznaczono ciężar właściwy, współczynnik załamania światła i zawartość jodu.

$$n_{\frac{20}{D}} - 1,476 \quad d_{20} - 1,3327$$

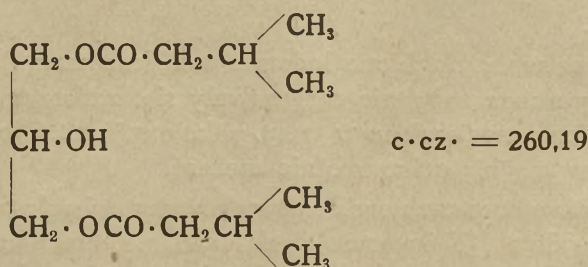
Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono — 78,30

obliczono — 78,34

Oznaczenie zawartości jodu metodą Cariusa.

L. p.	Odważono substancji	Otrzymano AgJ	% zawartość jodu	Średnia zawar. jodu
1	0,3225 g	0,2041	34,20	34,25%
2	0,2548 g	0,1617	34,31	

Dla powyższego wzoru obliczono 34,29%.

GLICERYD α , α DWUIZOWALERJANOWY.

Do otrzymania tego związku rozpuszczono 30 g dwuizowalerjanianu α jodohydryny w 200 cm³ alkoholu etylowego 95% dodając 30 cm³ wody destylowanej (roztwór pozostaje jednolity i klarowny), oraz 45 g azotynu srebrowego. Mieszaninę gotowano z chłodnicą zwrotną tak długo, aż osad soli srebrowych zbije się w grudki, co osiąga się po godzinnem gotowaniu. Gorącą jeszcze ciecz przesączono i przesącz odparowano na kąpeli wodnej. Pozostały olej, zawierający jeszcze w osadzie połączenia srebrowe, wyciągnięto eterem, roztwór eterowy przesączono i osuszono bezwodnym siarczanem sodowym.

Po odparowaniu eteru, pozostały olej, niezawierający chlorowców, przedestylowano pod ciśnieniem 5 mm. w t^o 146^o — 150^o.

Po powtórnem przedestylowaniu oznaczono współczynnik załamania światła, ciężar właściwy, liczbę zmydlenia, oraz przeprowadzono analizę.

$$n \frac{20}{D} = 1,4404 \quad d_{20} = 1,01913$$

Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono — 67,34
obliczono — 67,07

Liczba zmydlenia: odważono 0,4722 g oleju rozpuszczono w 50 cm³ 1/10 N alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego, roztwór gotowano z chłodnicą zwrotną przez 1½ godziny.

Po ostudzeniu nadmiar wodorotlenku potasowego odmiareczkowano 1/10 N roztworem kwasu solnego wobec fenolftaleiny.

Do zmydlenia wyszło 36,5 cm³ 1/10 N wodorotlenku, kiedy z obliczenia wypada 36,32 cm³.

W drugim doświadczeniu na 1,0219 g oleju zużyto do zmydle-

nia $15,9 \text{ cm}^3 \frac{1}{2} \text{ N}$ wodorotlenku potasowego zamiast obliczonych $15,7 \text{ cm}^3$.

A n a l i z a.

Lp.	Odważono substancji	Otrzymano CO_2	Otrzymano H_2O	% C zawar.	% H zawar.	Średnia zawar.	
						C	H
1	0,3845 g	0,8464	0,3235	60,03	9,34	60,01%	9,37%
2	0,3056 g	0,6723	0,2586	59,99	9,41		

Obliczono dla wzoru $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_5$ C — $59,94\%$; H — $9,29\%$.

Chcąc w sposób analogiczny otrzymać α, α dwumaślan gliceryny z α, β dwumaślanu α monochlorohydryny rozpuszczono 25 g tego ostatniego w 200 cm^3 alkoholu 96% dodano 20 cm^3 wody destylowanej i 40 g azotynu srebra. Po godzinnem gotowaniu z chłodnicą zwrotną, wzięta próbka cieczy po odparowaniu alkoholu wykazywała zawartość chloru, wobec czego gotowano dalej jeszcze 3 godziny.

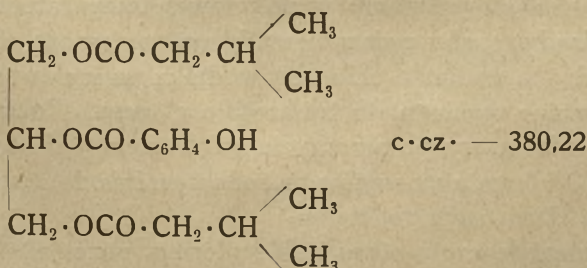
Ciepłą jeszcze ciecz przesączono i przesącz odparowano na kąpeli wodnej. Pozostałość wyciągnięto eterem i po osuszeniu bezwodnym siarczanem sodowym odparowano eter.

Pozostałą oleistą ciecz destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (8 mm.). Frakcja wrząca w granicach 132° do 136° w ilości około 15 gramów okazała się niezmienionym α, β dwumaślanem α monochlorohydryny.

Frakcja wyżej wrząca, ilościowo zresztą nieznaczna, wykazywała również zawartość chloru.

Chlor więc w powyższym związku jest znacznie silniej związany, niż jod w analogicznym i nie ulega tak łatwo jak jod wymianie.

GLICERYD β SALICYLOWO α, α DWUWIZOWALER- JANOWY — $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_7$



Został otrzymany przez działanie chlorobezwodnika kwasu

salicylowego na α, α dwuizowalerjanian gliceryny w roztworze chloroformowym.

13 g (1/20 cząst.) α, α dwuizowalerjanianu gliceryny rozpuszczono w 20 cm³ wysuszonego chloroformu z dodatkiem 6 cm³ suchej pirydyny. 8,5 g chlorobezwodnika salicylowego rozpuszczono w 25 cm³ wysuszonego chloroformu.

Oba powyższe roztwory oziębione lodem zmieszano, wkraplając roztwór chlorobezwodnika salicylowego, przy ciągłym mieszaniu, do roztworu α, α dwuizowalerjanianu gliceryny w pirydynie.

Po dwunastogodzinnem staniu w temp. pokojowej mieszaninę wyciągnięto eterem.

Wyciąg eterowo-chloroformowy, po przemyciu oziębionym 1/2N kwasem siarkowym, 2% roztworem kwaśnego węgla sodowego i na koniec wodą destylowaną, osuszono bezwodnym siarczanem sodowym.

Po oddestylowaniu eteru i chloroformu pod zmniejszonym ciśnieniem (10 mm.) pozostała ciecz przedestylowano ze stopu Wooda pod ciśnieniem 4 mm.

Destylował niezmieniony α, α dwuizowalerjanian gliceryny pozostawiając krystaliczny osad rozpuszczonego w nim bezwodnika salicylowego.

W tym wypadku pirydyna rozłożyła chlorobezwodnik kwasu salicylowego, związując chlorowódor i wytwarzając bezwodnik salicylowy. Wobec czego reakcję przeprowadzono bez dodawania pirydyny.

Do oziębionego roztworu 19,5 g α, α dwuizowalerjanianu gliceryny w 30 cm³ wysuszonego chloroformu wkroplono roztwór 13,5 g chlorobezwodnika kwasu salicylowego w 30 cm³ chloroformu, przy ustawicznym mieszaniu i oziębianiu lodem mieszaniny.

Po 24-godzinnem staniu w pokojowej temperaturze, dodano 5 cm³ pirydyny, aby związać resztki wytworzonego chlorowodoru i rozłożyć nadmiar chlorobezwodnika salicylowego.

Mieszaninę wyciągnięto trójrotnie eterem. Roztwór eterowo-chloroformowy, po przemyciu oziębionym 1/2N kwasem siarkowym, 2% kwaśnym węglanem sodowym i wodą, osuszono bezwodnym siarczanem sodowym.

Po oddestylowaniu eteru i chloroformu, pozostała ciecz oleistą przedestylowałem pod ciśnieniem 4 mm.

Po trójkratnej destylacji otrzymałem ciecz wrzącą w temp. 210° — 212° przy podanem wyżej ciśnieniu, o smaku gorzkim, nierozpuszczalną w wodzie, łatwo natomiast w rozpuszczalnikach dla tłuszczów.

$$n_{\frac{20}{D}} = 1,4866 \quad d_{20} = 1,1052$$

Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono — 98,82
obliczono — 97,45

Po 24-godzinnem suszeniu nad pięciotlenkiem fosforu, oznaczyłem liczbę zmydlenia, oraz zawartość węgla i wodoru.

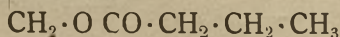
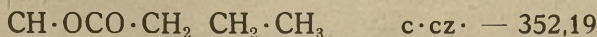
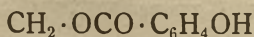
Liczba zmydlenia: 0,4386 g oleju rozpuściłem w 50 cm^3 1/10 N alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i gotowałem na kąpeli wodnej z chłodnicą zwrotną przez $1\frac{1}{2}$ godziny. Po ostudzeniu odmiareczkowałem nadmiar wodorotlenku 1/10 N kwasem solnym w obecności fenolftaleiny. Na zmydlenie wyszło $34,8 \text{ cm}^3$ 1/10 N roztworu wodorotlenku zamiast obliczonej ilości $34,61 \text{ cm}^3$. Powtórne oznaczenie liczby zmydlenia dało wyniki zupełnie podobne.

A n a l i z a

p. l.	Odważono substancji	Otrzymano CO_2	Otrzymano H_2O	% C zawar.	% H zawar.	Średnia zawar.	
						C	H
1	0,2856 g	0,6621	0,1902	63,22	7,39	63,24%	7,4%
2	0,2045 g	0,4744	0,1365	63,26	7,41		

Dla wzoru $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_7$ obliczono: C — 63,16%
H — 7,36%

GLICERYD α SALICYLO α , β DWUMASŁOWY.



Otrzymałem związek ten przez ogrzewanie α , β dwumasłanu

α monochlorohydryny z salicylanem srebra. W tym celu 24,5 g (1/10 cząst.) wysuszonego salicylanu srebra roztarłem dokładnie z 25 g (1/10 cząsteczki) α, β dwumaślanu α monochlorohydryny.

Mieszaninę ogrzewałem w rurze zatopionej przez 6 godzin w temp. 140° — 145°. Po ostudzeniu masę reakcyjną wytrawiłem eterem; roztwór eterowy dwukrotnie przemyłem 2% roztworem kwaśnego węglanu sodowego i następnie wodą destylowaną.

Po osuszeniu roztworu bezwodnym siarczanem sodowym odparowałem eter. Pozostały olej nie dawał reakcji na chlor (z miedzią), ani na kwas salicylowy (zmieszany z wodą nie barwił się od chlorku żelazowego). Po trójkratnej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (3 mm.) otrzymałem ciecz wrzącą w temp. 198° — 201°.

$$n_{\frac{20}{D}} - 1,4952 \quad d_{20} - 1,1446$$

Refrakcja cząsteczkowa: znaleziono — 89,71
obliczono — 88,2

Liczba zmydlenia: 0,8060 g oleju rozpuściłem w 25 cm³ 1/2 N wodorotlenku potasowego dodając 25 cm³ alkoholu. Roztwór gotowałem przez 1 1/2 godziny z chłodnicą odwróconą i po ostygnięciu odmiareczkowałem nadmiar wodorotlenku potasowego 1/2 N kwasem solnym w obecności fenoltaleiny. Na zmydlenie zużyłem 13,67 cm³ 1/2 N wodorotlenku, zamiast obliczonej ilości 13,72 cm³.

W innym doświadczeniu na zmydlenie 0,4056 g oleju zużyłem 34,4 cm³ 1/10 N wodorotlenku, zamiast obliczonej ilości 34,56 cm³.

Po wysuszeniu przez 24 godziny w eksikatorze nad pięciotlenkiem fosforu oznaczyłem zawartość węgla i wodoru.

A n a l i z a .

Lp.	Odważono substancji	Otrzymano CO ₂	Otrzymano H ₂ O	% C zawar.	% H zawar.	Średnia zawar.	
						C	H
1	0,3105 g	0,6967	0,1956	61,19	6,99	61,23%	6,91%
2	0,1261 g	0,2833	0,0777	61,27	6,84		

Obliczono dla podanego wzoru: C — 61,32% H — 6,86%

Glicerydy ciekłe, zawierające jeden rodnik kwasu salicylowego i dwa rodniki kwasu tłuszczowego, aczkolwiek w analizie elementarnej dają ilości węgla i wodoru zgodne prawie z teorią, jak również liczba zmydlenia ich nie pozostawia nic do życzenia, dają w refrakcji cząsteczkowej poważniejsze odchylenia.

I tak dla glicerydu β salicylowo α , α dwuizowalerjanowego zamiast obliczonej refrakcji cząsteczkowej 97,45 otrzymałem 98,82, a więc liczbę o 1,37 większą.

Dla glicerydu α salicylowo α β dwumasłowego zamiast 88,2 otrzymałem 89,71 t. j. liczbę o 1,51 większą.

Zachodzi pytanie czy ta nadwyżka refrakcji cząsteczkowej, która dla związków szeregu alifatycznego daje zupełnie zgodne wyniki z obliczeniem, dla estrów kwasu salicylowego nie wykazuje stałego odchylenia.

W tym celu oznaczyłem refrakcję cząsteczkową dla estrów dokładnie i wielokrotnie zbadanych, jak salicylan metylu i salicylan etylu.

Dla salicylanu metylu, którego współczynnik załamania światła wynosi $n \frac{20}{D} = 1,5365$ przy $d_{20} = 1,183$ znalazłem refrakcję cząsteczkową 40,09 zamiast obliczonej 38,72, a zatem liczbę o 1,37 większą.

Dla salicylanu etylu, którego $n \frac{20}{D} = 1,5222$ przy $d_{20} = 1,1286$ znalazłem refrakcję cząsteczkową 44,86 zamiast obliczonej 43,34 czyli liczbę o 1,52 większą.

Różnice te, jak widać, zarówno dla glicerydów, jak i estrów alkoholi jednowodorotlenowych kwasu salicylowego pokrywają się.

Przyczyna tej egzaltacji leży niewątpliwie w większej refrakcji wiązań podwójnych rdzenia benzenowego kwasu salicylowego, aniżeli podana refrakcja podwójnego wiązania dla szeregu alifatycznego.

GLICERYDY ZAWIERAJĄCE DWA RODNIKI KWASU SALICYLOWEGO W CZĄSTECZCE.

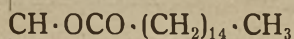
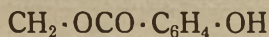
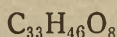
Otrzymałem te związki przez ogrzewanie w rurach zatopionych (co daje lepszą wydajność niż w naczyniach otwartych) dokładnie roztartej mieszaniny 1 cząsteczki odpowiedniego

estru dwuchlorohydryny z 2 cząsteczkami suchego salicylanu srebra w temp. 140° — 150° przez 7—8 godzin.

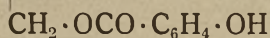
Po ostygnięciu masę reakcyjną wytrawiałem eterem i roztwór ten przemywałem 2% roztworem kwaśnego węglanu sodowego, (żeby usunąć nieznaczne ilości powstającego zawsze kwasu salicylowego) następnie wodą destylowaną.

Aby odbarwić roztwór eterowy pozostawiałem go na 24 godziny z węglem zwierzęcym. Po odsączeniu i odparowaniu eteru pozostawała oleista masa po dwóch lub trzech dniach zestalająca się na masę krystaliczną, którą następnie poddawałem krystalizacji.

GLICERYD β PALMITOWO α , α DWUSALICYLOWY:



c · cz · -- 570,36



Związek ten otrzymałem ogrzewając w rurze zatopionej mieszaninę 36,7 g β palmitanu α (dwuchlorohydryny z 49 g salicylanu srebra przez 8 godzin w temp. 145° — 150°.

Po wytrawieniu masy reakcyjnej eterem i odparowaniu eteru pozostał olej krzepnący na masę stałą, dosyć trudno rozpuszczalną w alkoholu etylowym, łatwo w acetonie, eterze i chloroformie.

Po trójrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny alkoholu etylowego i eteru (2 części alkoholu i 1 część eteru) oraz wysuszeniu nad kwasem siarkowym związek ten posiadał p. topnienia 44°.

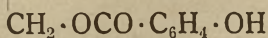
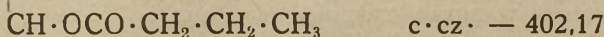
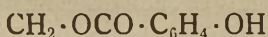
Liczba zmydlenia: 0,4252 g tego związku rozpuściłem w 50 cm³ 1/10 N wodorotlenku potasowego i gotowałem z chłodnicą zwrotną 1½ godziny; po ostudzeniu odmiareczkowałem nadmiar wodorotlenku 1/10N kwasem solnym. Na zmydlenie wyszło 22,5 cm³ 1/10 N wodorotlenku zamiast obliczonych 22,38 cm³.

A n a l i z a.

Lp.	Odważono substancji	Otrzymano CO ₂	Otrzymano H ₂ O	Znaleziono % C	Znaleziono % H	Średnia zawar.	
						C	H
1	0,1845 g	0,469	0,1345	69,33	8,10	69,3%	8,1%
2	0,2736 g	0,6951	0,1994	69,28	8,09		

Z obliczenia dla podanego wzoru wypadła: C — 69,42%; H — 8,12%.

GLICERYD β MASŁOWO α , α DWUSALICYLOWY
 $C_{21}H_{22}O_8$



Związek ten otrzymałem ogrzewając w rurze zatopionej przez 7 godz. w temp. 145° mieszaninę 20 g β maślanu α , α dwuchlorohydryny z 50 g salicylanu srebra.

Po wytrawieniu masy reakcyjnej eterem i odparowaniu eteru, pozostała gęsta oleista ciecz, krzepnąca po trzech dniach na krystaliczną masę, dobrze rozpuszczalną w gorącym alkoholu etylowym, trudniej w zimnym.

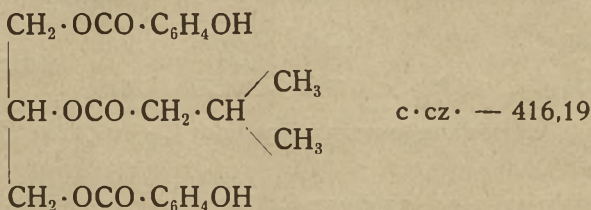
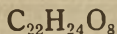
Po trójrotnym przekrystalizowaniu z gorącego alkoholu etylowego otrzymałem kryształy pod postacią igieł, które, po wysuszeniu w eksikatorze nad kwasem siarkowym, posiadały p. topnienia 51°.

Liczba zmydlenia: 0,4234 g substancji rozpuszczonej w 50 cm³ 1/10 N alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i gotowanej przez 1½ godziny zużyło na zmydlenie 31,7 cm³ wodorotlenku zamiast obliczonej ilości 31,59 cm³.

A n a l i z a.

Lp.	Odważono substancji	Otrzymano CO ₂	Otrzymano H ₂ O	% zawar. C	% zawar. H	Średnia zawar.	
						C	H
1	0,1947 g	0,4469	0,0973	62,60	5,55	62,57%	5,56%
2	0,2406 g	0,5517	0,1209	62,53	5,58		

Z obliczenia dla podanego wzoru wypadła: C — 62,68 H — 5,51.

GLICERYD β IZOWALERJANOWO α , α DWUSALICYLOWY

Związek ten otrzymałem przez ogrzewanie mieszaniny 21,3 g β izowalerjanianu α , α dwuchlorohydryny z 49 g salicylanu srebra w rurze zatopionej w temp. 145° — 150° przez 8 godzin.

Masa reakcyjna po wytrawieniu eterem i odparowaniu eteru przedstawiała gęsty lepki olej barwy żółtawej, po kilku dniach krzepnący na masę krystaliczną, łatwo rozpuszczalną w gorącym alkoholu etylowym, natomiast znacznie trudniej w zimnym.

Po trójrotnym przekrystalizowaniu z gorącego alkoholu etylowego otrzymałem białe kryształki w kształcie drobnych igieł, które po wysuszeniu nad kwasem siarkowym wykazywały stały p. topnienia 65° (dalsza krystalizacja nie zmieniała p. topnienia).

W. Humnicki i J. Łunkiewiczówna²⁷⁾, którzy ten związek otrzymali podają dla niego p. topnienia 52° — 53°.

Liczba zmydlenia: ²⁸⁾ 0,3846 g związku rozpuszczone w 50 cm³ 1/10 N alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i gotowane 1½ godziny z chłodnicą zwrotną zużyło na zmydlenie 27,9 cm³ roztworu wodorotlenku zamiast obliczonej ilości 27,72 cm³.

²⁷⁾ Roczniki chemji (1929) t. IX., str. 404.

²⁸⁾ Aczkolwiek liczbą zmydlenia przyjęto nazywać ilość mg. wodorotlenku potasowego zużywanego na zmydlenie 1 grama tłuszczu, w pracy niniejszej podaję rezultaty zmydlenia bezpośrednio w centymetrach wodorotlenku, dla większej przejrzystości tych rezultatów.

W innym doświadczeniu otrzymałem wyniki zupełnie podobne.

A n a l i z a.

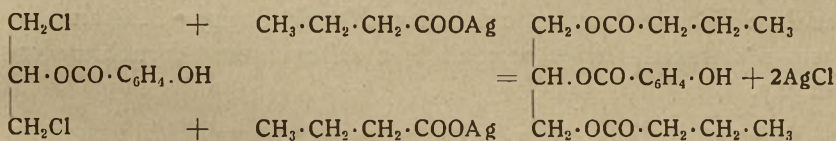
P. R.	Odważono substancji	Otrzymano CO ₂	Otrzymano H ₂ O	%, C zawar.	%, H zawar.	Średnia zawar.	
						C	H
1	0,1456 g	0,338	0,0767	63,31	5,85	63,35%	5,82%
2	0,1509 g	0,3507	0,0786	63,38	5,78		

Obliczono dla podanego wzoru:

C — 63,43%

H — 5,81%

Aby otrzymać gliceryd β salicylowo α, α dwumasłowy analogicznie do glicerydów zawierających dwa rodniki kwasu salicylowego, t. j. podług równania:



Ogrzewałem mieszaninę salicylanu α, α dwuchlorohydryny z maślanem srebra (2 cząsteczki maślanu srebra i 1 cząsteczka salicylanu dwuchlorohydryny) w zatopionej rurze. Po sześciu godzinach ogrzewania w temperaturze $90^\circ - 95^\circ$, reakcja nie nastąpiła (eter wytrawił salicylan dwuchlorohydryny, który nie uległ zmianie), przy temperaturze natomiast powyżej 100° następował rozkład maślanu srebra i cała masa reakcyjna czerniała od wydzielonego srebra metalicznego. W następnym więc doświadczeniu użyłem zamiast maślanu srebra — maślanu ołowiu, przypuszczając, że sole ołowiu tworzą równie łatwo, jak sole srebra, trudno rozpuszczalne chlorki, natomiast maślan ołowiu odporniejszy jest na działanie podwyższonej temperatury. Maślan ołowiu przyrządziłem, wprowadzając do ogrzanego 10% wodnego roztworu kwasu masłowego zasadowy węglan ołowiu

do nasycenia. Roztwór rozcieńczyłem pięciokrotnie wodą gorącą, aby powstały już na dnie naczynia maślan ołowiawy przeprowadzić do roztworu. Po przesączeniu od nadmiaru zasadowego węglanu ołowiu, roztwór zagęściłem na kąpeli wodnej do $1/6$ jego poprzedniej objętości, przyczem z roztworu wydzielił się maślan ołowiu, jako ciągnąca się lepka i przezroczysta masa. Po zlaniu z nad maślanu ołowiu warstwy wodnej, zawierającej jeszcze cokolwiek kwasu masłowego, wysuszyłem go w suszarce przy 100° , a następnie w eksikatorze nad kwasem siarkowym. Wysuszony maślan ołowiu roztarty na drobny proszek i zmieszany z salicylanem α, α -dwuchlorohydryny w stosunku ich ciężarów cząsteczkowych ogrzewałem w rurze zatopionej przez 6 godzin w temp. $140^{\circ} - 150^{\circ}$.

Po ostudzeniu mieszaninę wytrawiłem eterem, roztwór eterowy przemyłem 2% roztworem kwaśnego węglanu sodowego, a następnie wodą. Po osuszeniu roztworu bezwodnym siarczanem sodowym, odparowałem eter, pozostała gęsta oleista masa zawierająca chlor, pozostawiona na dwa dni w eksikatorze próżniowym, skryształizowała.

Po przekryształowaniu z gorącego alkoholu etylowego otrzymałem niezmieniony salicylan dwuchlorohydryny. Maślan ołowiu nie wszedł więc w reakcję z salicylanem dwuchlorohydryny.

Również reakcja nie przebiega w pożądanym kierunku przy ogrzewaniu β salicylanu α, α dwuchlorohydryny z maślanem potasowym w temp. 150° . Produkt reakcji wlany do wody wydzielił żółtawy olej, zawierający znaczne ilości chloru, woda natomiast wykazywała zawartość kwasu masłowego i salicylowego, powstałego z rozszczepienia salicylanu dwuchlorohydryny, a zakwaszona kwasem azotowym dawała zaledwie zmętnienie z azotanem srebra, co wskazywało na zbyt małą zawartość mającego powstać z reakcji chlorku potasu. Wydzielony olej, po osuszeniu, poddany destylacji przechodził w temperaturze $140^{\circ} - 200^{\circ}$ przy 8 mm. ciśnienia i wszystkie frakcje zawierały chlor, stanowił więc mieszaninę produktów rozkładu zarówno salicylanu dwuchlorohydryny, jak i maślanu potasu.

Reakcje więc, polegające na wymianie chloru w estrach dwuchlorohydryny na rodnik kwasu salicylowego, przeprowadzone drogą ogrzewania salicylanu srebra z temi estrami, przebiega-

ją bardzo gładko, natomiast wymiana taka chloru na rodnik kwasu tłuszczowego, jak to widać w doświadczeniach z solami kwasu masłowego, często nie daje się przeprowadzić.

Na zakończenie zaznaczam, że pracę nad otrzymywaniem glicerydów mieszanych kwasu salicylowego, oraz kwasów palmi-
towego, masłowego i izowalerjanowego podjąłem z inicjatywy
ś. p. Prof. Dr. Stanisława Bądryńskiego.

APOLINARY ŁUKASIAK.

**Sur les glycérides mixtes de l'acide salicylique
et des quelques acides gras.**

R É S U M É.

Pour obtenir des glycérides mixtes renfermant le radical d'un acide gras et deux radicaux de l'acide salicylique j'ai préparé des éthers de l' α -dichlorhydrine et des acides donnés. Ces éthers ont été ensuite transformés en glycérides en substituant à l'halogène le radical de l'acide salicylique.

Ether palmitique de l' α -dichlorhydrine a été obtenu en saturant au bain-marie jusqu'au poids constant la solution saturée de l'acide palmitique dans de la glycérine par le gaz chlorhydrique sec. L'huile qui se dépose au fond du récipient forme après le refroidissement une masse solide cristallisant de l'alcool éthylique sous forme d'aiguilles au P.F. 32°. La teneur en chlore de cette substance est conforme à la théorie.

Ether butyrique de l' α -dichlorhydrine est difficile à obtenir par la méthode qui vient d'être décrite par le fait que toute la substance réagissante reste homogène pendant la saturation par le gaz chlorhydrique et comme produits de la réaction on obtient principalement di- et monochlorhydrine. L'éther α -dichlorhydrique formé en petite quantité est

mélangé avec des produits moins riches en chlore. Il ne peut pas en être séparé par la distillation.

Je l'ai préparé par action de l'anhydride chloré de l'acide butyrique sur α -dichlorhydrine. Après un repos de 12 hrs. à la t^o ordinaire le mélange a été chauffé au bain-marie afin d'éliminer le gaz chlorhydrique, puis dissout dans de l'éther, lavé avec la solution du bicarbonate de soude, ensuite avec de l'eau. Après avoir séché la solution avec le sulfate de soude anhydre j'ai fait évaporer l'éther et j'ai distillé le produit obtenu. Son point d'ébullition est de 102^o—105^o (pression=12 mm

$$n_{\frac{20^{\circ}}{D}} = 1,4526; \quad d_{20} = 1,1751$$

R. M. = 45,74; calculée 45,91.

La quantité de chlore dans la substance conforme à la théorie.

L'ether β izovalérianique de α dichlorhydrine est préparé de la même manière. Point d'ébullition 104^o—106^o (pression = 8 mm).

$$n_{\frac{20^{\circ}}{D}} = 1,451; \quad d_{20} = 1,13501$$

R. M. 50,52; calculée 50,53.

La quantité de chlore dans la substance conforme à la théorie.

LES GLICÉRYDES RENFERMANT UN RADICAL DE L'ACIDE GRAS ET DEUX RADICAUX DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Ces éthers de dichlorhydrine ont été chauffés dans des tubes scellés pendant 8 hrs à la temp. de 145^o—150^o avec des quantités calculées de salicylate d'argent afin de remplacer le chlore de la molécule par le radical de l'acide salicylique. Après le refroidissement la masse fondue a été dissoute dans l'éther éthylique lavée avec une solution de bicarbonate de soude, ensuite avec de l'eau. Après la dessiccation avec le sulfate de soude anhydre l'éther éthylique a été évaporé et

l'éther glicérique obtenu — recristallisé dans de l'alcool éthylique ou dans un mélange d'alcool éthylique et d'éther.

Le glycéride β palmitique α -di-salicylique a été recristallisé trois fois dans un mélange d'alcool éthylique et d'éther. Son point de fusion est de 44° . Sa saponification et l'analyse élémentaire sont conformes à la théorie.

Le glycéride β -butyrique α -di-salicylique cristallisé dans de l'alcool présente le point de fusion de 51° . La saponification et l'analyse élémentaire — conformes à la théorie,

Le glycéride β -izovalerianique α -di-salicylique cristallisé dans de l'alcool éthylique. Le point de fusion 65° .

La saponification et l'analyse élémentaire conformes à la théorie.

LES GLYCÉRIDES RENFERMANT UN RADICAL DE L'ACIDE SALICYLIQUE ET DEUX RADICAUX DES ACIDES GRAS.

En chauffant le β -salicylate de α -di-chlorhydrine avec le butyrate d'argent, butyrate de plomb, ainsi qu'avec le butyrate de potasse on ne peut pas obtenir le glycéride di-butyro-salicylique désiré. Pour les obtenir j'ai préparé des di-éthers de α monochlorhydrine ou de α monoiodhydrine dans lesquels le halogène a été remplacé par le radical de l'acide salicylique.

α β di-butyrate de α chlorhydrine a été préparé par action de l'anhydride butyrique chloré sur α -monochlorhydrine en solution dans du chloroforme et en présence de pyridine pour absorber le gaz chlorhydrique formé pendant la réaction. Pendant la réaction les solutions ont été refroidies avec de la glace ensuite laissées pendant 24 hrs. à la t° ordinaire. Le mélange est épuisé par l'éther éthylique. La solution préparé dans un mélange de chloroforme et d'éther après le lavage avec de l'acide sulfurique dilué et froid pour éliminer l'excès de pyridine est lavée avec une solution de bicarbonate

de soude et finalement avec de l'eau. Après avoir séché cette solution avec le sulfate de soude anhydre on élimine l'éther et le chloroforme par la distillation. L'huile qui reste distille à la t^0 de $133^0 - 136^0$ (pression = 8 mm)

$$n_{\frac{20^0}{D}} - 1442; \quad d_{20} - 1.0837$$

R. M. = 61.19 calculé 61.17. La teneur en chlore est conforme à la théorie.

α - β -di-izovalérianate de α -iodhydrine préparé de la manière analogue distille à la t^0 de $153^0 - 155^0$ (pression = 4 mm)..

$$n_{\frac{20^0}{D}} 1,476, \quad d_{20} - 1,3327,$$

R. M. = 78,30, calculée 78,34.

Teneur en iode conforme à la théorie.

Le glycéride α -salicylique α - β -dibutyrique obtenu en chauffant α - β -dibutyrate de α monochlorhydrine avec le salicylate d'argent est un liquide bouillant à la t^0 198—201 0 (pression = 3 mm).

$$n_{\frac{20^0}{D}} - 1,4952; \quad d_{20} - 1,1446;$$

R. M. = 89,71, calculé 88,2.

Quoique l'analyse élémentaire et la saponification sont conformes à la théorie la réfraction moléculaire présente une exaltation de 1,51.

Le glycéride α - α -di-izovalérianique a été obtenu à partir de di-izovalérianate- α -iodhydrine en chauffant au bain-marie pendant une heure sa solution alcoolique avec de l'eau et le nitrite d'argent. En remplaçant l'iode par le groupement hydroxyle on pourrait s'attendre à la formation du glycéride α - β -di-izovalérianique, toutefois, comme l'a démontré Emil Fischer il se forme toujours des glycérides α

bisubstitués. C'est un liquide incolore et presque inodore, sa t° d'ébullition est de 146° — 150° (pression = 5 mm).

$$n \frac{20^{\circ}}{D} = 1,4404, \quad d_{20} = 1,01913;$$

R. M. = 67,34, calculée 67,07, L'analyse élémentaire et la saponification sont conformes à la théorie.

Le glycéride β - salicylique - α - di-izovalérianique, a été obtenu par action de l'anhydride salicylique chloré sur le glycéride α - di - izovalérianique en solution dans le chloroforme. Pendant la réaction le mélange est refroidi avec la glace. Après un repos de 24 hrs. à la t° ordinaire l'excès de l'anhydride salicylique chloré est décomposé par addition de quelques c. c. de pyridine. Le mélange est épuisé par l'éther et la solution, après les lavages avec de l'acide sulfurique dilué et froid, la solution de bicarbonate de soude et de l'eau, est séchée avec le sulfate de soude anhydre. Après l'élimination de l'éther et de chloroforme l'huile qui reste bout à la t° de 210° — 212° (pression = 4 mm).

$$n \frac{20^{\circ}}{D} = 1,4866, \quad d_{20} = 1,1052,$$

R. M. = 98,82; calculée 97,45.

L'analyse élémentaire et la saponification sont conformes à la théorie, par contre la réfraction moléculaire présente une exaltation de 1,37. Cette exaltation se manifeste toujours dans le cas des éthers de l'acide salicylique. C'est ainsi que la réfraction moléculaire des éthers bien étudiés comme p. ex. le salicylate de méthyle et le salicylate d'éthyle a été trouvée de 1,37 pour le premier et de 1,52 pour le second.

Le présent travail a été entrepris sur l'initiative du très regretté prof. Dr. Stanislas Bądryński.

KAZIMIERZ LINDENFELD.

O badaniu analitycznym i ocenie dobroci preparatów inozytofosforowych.

(Otrzymano 25.V.1934).

Sole kwasów inozytofosforowych — inozytofosforany — są od wielu lat z powodzeniem stosowane jako leki fosforowe naprz. przy ogólnem osłabieniu, niedokrwistości, krzywicy u dzieci.

Gdy przed paru laty pojawiły się nowe przetwory, bądź produkcji krajowej jak „Phosphit“ i „Phytonal“, bądź też sowieckiej i niemieckiej, wówczas na pierwszy plan wysunęła się sprawa metod analitycznego badania i oceny dobroci preparatów inozytofosforowych. Analizowałem różne inozytofosforany i obecnie komunikuję moje spostrzeżenia.

WSTĘP.

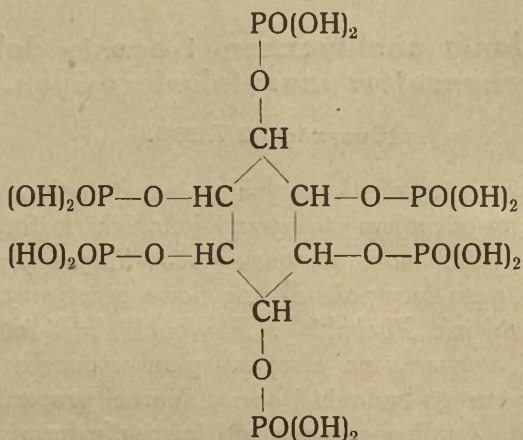
Kwasy inozytofosforowe są to estry fosforowe optycznie nieczynnego inozytu, alkoholu sześciowodorotlenowego. Zależnie od ilości cząsteczek kwasu fosforowego związanych z cząsteczką inozytu odróżnia się kwasy inozytojedno, inozytodwu... i inozytosześciofosforowe. Sole wapniowe i magnezowe kwasu inozytosześciofosforowego, zwanego także kwasem fitynowym, znajdują się w roślinach, przyczem specjalnie bogate są w ten związek nasiona oleiste ¹⁾.

Według Andersona ²⁾ kwasowi fitynowemu odpowiada

¹⁾ Nieustalono dotychczas czy w roślinach są obecne także i niższe kw. inozytofosforowe. W tych wypadkach, kiedy je otrzymano, okazywało się często w doświadczeniach późniejszych, że powstawały one z kw. fitynowego wskutek nieprzestrzegania pewnych warunków przy wyodrębnianiu. Por. Anderson. J. Biol. Chem. 18, 441 (1914), 20, 463, 475, 483, 493 (1915), 43, 469 (1920). Według H. P. Averill i C. G. King. (J. Americ. Chem Soc. 48, 724 (1926) w otrębach pszennych znajduje się fityny 4,5%, w siemieniu konopnem — 2,7%, w rzepaku — 2,6%. Według E. Arbenza (cytow. wedł. Chem. Zentr. 1922, IV, 67) otręby pszenne zaw. 5,1% fityny, otoczki ryżowe — 4,2%, nasiona kakao — 2,2%.

²⁾ J. Biol. Chem. 17, 141, 151, 165, 171 (1914), 20, 493 (1915).

wzór sumaryczny $C_6H_{18}O_{24}P_6$, natomiast według Posternacka³⁾ z cząsteczką kwasu fitynowego związane są trzy cząsteczki wody, których nie można usunąć bez rozkładu związku. Dla kwasu fitynowego ogólnie przyjęto wzór strukturalny Suzuki i Ioshimura⁴⁾.



Kwasu fitynowego nie otrzymano dotychczas w stanie krystalicznym; jest to gęsty syrop, bez zapachu, o wybitnie kwaśnym smaku, łatwo rozpuszczalny w wodzie, trudno w alkoholu, nierozpuszczalny w eterze.

Kwas fitynowy jest związkiem nietrwałym. Już podczas dłuższego przechowywania żółknie, a następnie brunatnieje, czemu towarzyszy odszczepianie się wolnego kwasu fosforowego i powstawanie kwasów inozytofosforowych uboższych w fosfor⁵⁾. Kwas fitynowy rozkłada się również podczas suszenia w temp. 100°. Kwas fitynowy w wyższej temperaturze pod wpływem kwasów, a nawet wody, łatwo hydrolizuje się na kwas fosforowy i inozyt⁶⁾. Kwas fitynowy rozkłada także ferment fitaza,

3) Compt. rend. 169, 37 (1919) Helv. Chim. A. 4, 151 (1921).

4) Bull. College of. Agr. Tokio 7, 495 (1907).

5) Anderson. J. Biol. Chem. 17, 171 (1914).

6) Według Wintersteina (Ber. 30, 2299 (1897) i Contardi (Atti dei Lincei I. 64 (1909) kwas fitynowy trudno hydrolizuje się pod wpływem zasad. Winterstein ogrzewał go z 20% roztworem ługu sodowego w temp. 220 — 230°, Contardi z 30% roztw. wodorotlenku baru w temp. 180 — 200° w ciągu 24 godzin. Nie ulega wątpliwości, że w jednym i drugim wypadku mała wydajność inozytu spowodowana została przez jego rozkład wskutek wysokiej temperatury i długiego ogrzewania.

odkryty przez Suzuki, Ioshimura i Takaiishi⁷⁾. Anderson stwierdził, że fitaza najłatwiej hydrolizuje kwas fitynowy w roztworze kwasu octowego lub 0,2% kwasu solnego; 1% roztwór kwasu solnego lub wrzący 0,2% zabijają fitazę⁸⁾. Kwas fitynowy jest kwasem dwunastozasadowym. Fityniany sodu i potasu łatwo rozpuszczają się w wodzie. Fityniany metali ciężkich i baru w wodzie są nierozpuszczalne. Obojętne fityniany wapnia i magnezu nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast łatwo rozpuszczają się w rozcieńczonych roztworach kwasów nieorganicznych, jak mrówkowy, octowy, winowy, cytrynowy; po zalkalizowaniu tych kwaśnych roztworów wodorotlenkiem sodowym lub potasowym albo amonjakiem wydziela się osad fitynianów wapnia i magnezu. Z roztworów fitynianów wapnia i magnezu w rozcieńczonym kwasie octowym, po ogrzaniu ich, wydziela się osad obojętnych fitynianów, który rozpuszcza się po ostygnięciu płynu.

Sole kwaśne wapniowe i magnezowe kwasu fitynowego łatwo rozpuszczają się w zimnej wodzie, trudno w gorącej.

Po dodaniu molibdenianu amonu do roztworu kwasu fitynowego lub jego soli w rozcieńczonym kwasie azotowym wydziela się biały osad rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika⁹⁾. Właściwości innych kwasów inozytofosforowych są bardzo podobne do właściwości kwasu fitynowego.

Preparaty inozytofosforowe otrzymuje się z nasion. W tym celu rozdrobnione nasiona, uprzednio odtłuszczone, jeżeli były to nasiona oleiste lub pozostałość po wytłoczeniu oleju t. zw. makuchy, wytrawia się rozcieńczonymi kwasami octowym lub solnym. Wyciągi alkalizuje się, najczęściej amonjakiem, a wydzielony osad odsącza i wymywa wodą. Surowy produkt oczyszcza się przez rozpuszczenie w rozcieńczonym kwasie i strącenie amonjakiem, przyczem zabieg ten powtarza się kilkakrotnie; często korzysta się z własności wydzielania się fitynianów wapnia i magnezu z roztworu w rozcieńczonym kwasie octowym po zagotowaniu¹⁰⁾. Otrzymane w ten sposób preparaty inozytofosforowe są obojętnymi solami wapnia i magnezu; są to białe prosz-

7) Bull. College of Agr. Tokio 7, 495 (1907).

8) J. Biol. Chem. 20, 483 (1915).

9) Seligson. Arch. u. Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 268, 147 (1930).

10) Posternak. D. R. P. 147968, 147969, 155798, 159749. Clarke. J. Chem. Soc 105, 535 (1914).

ki bez zapachu i smaku, w wodzie nierozpuszczalne. Takimi preparatami były przed kilku laty „Phosphit” i „Phytonal”.

Preparaty inozytofosforowe rozpuszczalne w wodzie są kwaśnymi solami wapnia i magnezu; są to białe proszki bez zapachu, o kwaśnym smaku. Otrzymuje się je przez strącenie alkoholem z roztworów obojętnych inozytofosforanów wapnia i magnezu w rozcieńczonym kwasie solnym, wskutek czego wydziela się osad kwaśnych soli¹¹⁾. Takimi preparatami są „Phytina”¹²⁾, „Phosphit”¹³⁾, „Phytonal”¹⁴⁾.

Prócz inozytofosforanów wapnia i magnezu w leczeniu stosuje się także sól sodową pod nazwą „fityny rozpuszczalnej”, sól żelazową, a także sól chininową.

BADANIE ANALITYCZNE.

REAKCJE TOŻSAMOŚCI.

Kwasy inozytofosforowe nie dają żadnych charakterystycznych reakcyj osadowych lub barwnych. Wyżej opisane własności kwasów inozytofosforowych, jak trudna rozpuszczalność w wodzie ich soli metali ciężkich i wapniowców lub wydzielanie się osadów po ogrzaniu roztworów inozytofosforanów wapnia i magnezu, nie wystarczają do wykrywania kwasów inozytofosforowych, bowiem podobnie zachowują się i inne kwasy naprz. cytrynowy, glicerynofosforowy.

Dla stwierdzenia więc tożsamości związków inozytofosforowych wykrywa się przede wszystkim kwas fosforowy, a następnie otrzymuje inozyt.

Kwas fosforowy wykrywa się w następujący sposób: nieco substancji gotuje się przez minutę z niewielką ilością stęż. kwasu azotowego; płyn rozcieńcza wodą, dodaje roztworu molibdenianu amonu i ogrzewa ponownie: powinien wydzielić się żółty osad fosfomolibdenianu amonowego.

O otrzymywaniu inozytu i jego własnościach będzie mowa niżej.

¹¹⁾ Posternak. D. R. P. 164298.

¹²⁾ Fabryka „Ciba” w Bazylei. Pabjanickie Zakłady Chemiczne.

¹³⁾ L. Spiess i Syn w Warszawie.

¹⁴⁾ Fr. Karpiński w Warszawie.

CZYSTOŚĆ PREPARATÓW.

Preparat powinien być białym proszkiem bez zapachu. Nie powinien zawierać soli amonowych: przy ogrzewaniu substancji z ługiem, sodowym lub potasowym, nie powinien wywiązywać się amonjak. Roztwór (1 : 2,5) w rozcieńczonym kwasie solnym lub octowym powinien być zupełnie przezroczysty, bezbarwny lub co najwyżej lekko żółtawy; nie powinien się pienić, co wskazywałoby na zanieczyszczenie preparatu ciałami białkowymi. Substancja zwilżona roztworem azotanu srebra nie powinna zabarwiać się na żółto, co wskazywałoby na zanieczyszczenia znacznie większymi ilościami soli kwasu fosforowego nieorganicznego (powyżej 1,3—1,8% P). Preparaty nie powinny zawierać soli metali ciężkich; do badania na obecność metali ciężkich substancję rozkłada się przez ogrzewanie z możliwie najmniejszą ilością stęż. kwasu azotowego, następnie płyn rozcieńcza wodą i bada w zwykły sposób zapomocą siarkowodoru i siarczku amonu. Preparaty inozytofosforowe często bywają zanieczyszczone niewielkimi ilościami soli żelaza, a czasem i manganu. Należy zaznaczyć, że preparaty inozytofosforowe zawsze zawierają pewne zanieczyszczenia organiczne; będzie o tem mowa przy oznaczaniu zawartości węgla.

OZNACZANIE WILGOCI.

Oznaczanie wilgoci substancyj wykonywa się najczęściej przez oznaczenie straty na wadze przy suszeniu do stałego ciężaru w temp. 100 — 105°. Przy suszeniu preparatów inozytofosforowych nie udaje się jednak osiągnąć stałego ciężaru, nawet po wielogodzinnem suszeniu.

Czas suszenia w min.:		30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Strata na wadze w mg. przy suszeniu 1 g substan.	Prep. A	57,9	66,5	70,1	71,6	72,7	73,5	74,8	76,1	77,2	78,3
	Prep. B	75,3	83,4	87,0	90,2	91,3	92,3	93,3	94,3	95,2	96,0
	Prep. C	61,1	69,2	73,3	75,6	76,8	78,7	79,7	80,7	81,5	82,4

Jak widać z powyższych liczb, po 2—3 godzinach suszenia straty na wadze przypadające przy dalszem suszeniu na 30-minutowy okres są mniej więcej stałe, około 1 mg; jednocześnie substancja zaczyna żółknąć. Takie zachowanie się substancji wskazuje, iż po 2—3-godzinnem suszeniu prawdopodobnie rozpoczyna

się już rozkład i wskutek tego nie można ściśle oznaczyć na tej drodze wilgotności preparatów inozytofosforowych. Jednakowoż z powyższych liczb wynika, że oznacza się wilgoć w preparatach inozytofosforowych z dokładnością wystarczającą dla celów praktycznych analizy, jeżeli suszyć w temp. 100—105° około 2,5 godzin.

OZNACZANIE KWASU FOSFOROWEGO ¹⁵⁾.

Preparaty inozytofosforowe nader trudno całkowicie uwolnić od zanieczyszczeń solami kwasu fosforowego nieorganicznego i dlatego one zawsze znajdują się w tych preparatach; idzie tylko o to, aby ilość tych zanieczyszczeń nie przekraczała paru dziesiątych procentu.

Jak trudno związki inozytofosforowe oczyścić od soli kwasu fosforowego nieorganicznego wskazuje następujący przykład. 8 g substancji rozpuszczono w mieszaninie 50 cm³ stęż. kw. azotowego i 300 cm³ wody i roztwór zmieszano z roztworem 85 g azotanu amonu i 30 g molibdenianu amonu w 600 cm³ wody. Po upływie doby odsączono od wydzielonego fosfomolibdenianu amonu i do przesączu dodano amonjaku w nadmiarze. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i rozpuszczono na sączku w rozc. kw. solnym. Roztwór rozcieńczono wodą, dodano 20 cm³ 10% roztworu chlorku wapnia i amonjaku w nadmiarze. Odsączony osad wymyto wodą, następnie alkoholem i wysuszono w „próżni” nad stęż. H₂SO₄ i KOH.

Preparat zawierał 0,028% kw. fosforowego nieorganicznego obl. jako P.

Zatem na ogólny kwas fosforowy, zawarty w tych preparatach, składają się: kwas fosforowy fitynowy, t. j. część kwasu fosforowego związana estrowo, i kwas fosforowy nieorganiczny.

Oznaczanie kwasu fosforowego fitynowego.

Nie posiadamy dotychczas metody, która pozwalałaby na bezpośrednio oznaczenie kwasu fosforowego fitynowego z całą dokładnością. Heubner i Stadler opracowali wprawdzie metodę dla oznaczania kwasu fosforowego fitynowego w preparatach inozytofosforowych, jednakże wyniki otrzymywane według tego sposobu nie są dokładne. Z tego powodu kwas fosforowy fitynowy oznacza się w preparatach inozytofosforowych pośrednio, a mianowicie oblicza,

¹⁵⁾ Por. Lindenfeld. Roczniki Chemji 13, 57 (1933).

odejmując od zawartości kwasu fosforowego ogólnego zawartość kwasu fosforowego nieorganicznego. Natomiast wtedy, gdy chodzi głównie o łatwe i szybkie wykonanie oznaczenia, a nie o dużą dokładność, metoda Heubnera i Stadlera jest bardzo pożyteczna.

Oznaczenie kwasu fosforowego fitynowego metodą Heubnera i Stadlera¹⁶⁾.

Sposób ten polega na miareczkowaniu roztworów preparatów inozytofosforowych w bardzo rozcieńczonym kwasie solnym roztworem chlorku żelazowego w obecności rodanku amonu. Kwasy inozytofosforowe w tych warunkach strącają się pod postacią trudno rozpuszczalnych soli żelazowych, gdy kwas fosforowy mineralny pozostaje w roztworze; płyn w końcu miareczkowania zabarwia się na różowo. Bardzo często trudno jest zauważyć koniec miareczkowania, ponieważ barwa różowa nie występuje od razu, a zjawia się stopniowo poprzedzona barwą żółtawą.

Odczynniki.

I. Mianowany roztwór chlorku żelazowego w 0,6% kwasie solnym zawiera 0,15 — 0,20% Fe¹⁷⁾.

II. 6% kwas solny.

III. 0,3% wodny roztwór rodanku amonu.

Wykonanie oznaczenia.

0,2 — 0,3 g, substancji, dokładnie odważonej rozpuszcza się w 10 cm³ 6% kwasu solnego, dodaje 10 cm³ roztworu rodanku amonu i 80 cm³ wody i miareczkuje roztworem chlorku żelazowego. Chlorek żelazowy początkowo dodaje się w ilości po 1—2 cm³; powstające czerwone zabarwienie znika po zmieszaniu płynu. Pod koniec miareczkowania zaczyna się strącać kłaczkowaty osad. Odtąd dodaje się po 3—4 krople roztworu chlorku żelazowego i bada zabarwienie płynu (białe tło) ponad osadem. Miareczkowanie jest skończone, gdy płyn przybiera zabarwienie

¹⁶⁾ Biochem. Z. 64, 422 (1914).

¹⁷⁾ Przygotowując roztwór, najłatwiej oznaczać jego stężenie na drodze jodometrycznej.

blado-różowe, utrzymujące się w ciągu pięciu minut. 1 mg *Fe* odpowiada dość dokładnie 1,20 mg *P* (fosforu) fitynowego¹⁸⁾.

Oznaczanie kwasu fosforowego ogólnego.

Odczynniki.

- I. Kwas siarkowy stężony.
- II. Kwas azotowy dymiący.
- III. 30% roztwór H_2O_2 , chemicznie czysty.
- IV. Mieszanina kwasu azotowego i siarkowego. Miesza się 583 cm³ wody, 416 cm³ stężonego kwasu azotowego (c. wł. 1,4) i 30 cm³ stężonego kwasu siarkowego (c. wł. 1,84).
- V. Roztwór molibdenianu amonu. Rozpuszcza się 150 g molibdenianu amonu w 400 cm³ wrzącej wody i roztwór, po ochłodzeniu wlewa, mieszając, do roztworu 50 g siarczanu amonu w 500 cm³ kwasu azotowego o c. wł. 1,36, następnie dodaje wody do objętości 1 litra. Po kilku dniach roztwór przesącza się i przechowuje w chłodnym miejscu w naczyniu z ciemnego szkła.
- VI. 2% roztwór azotanu amonu, słabo zakwaszony kwasem azotowym.
- VII. Alkohol 95%, powinien mieć obojętny odczyn i ulatniać się bez pozostałości.
- VIII. Aceton „pro analysi”. Powinien mieć obojętny odczyn, ulatniać się bez pozostałości poniżej 60°, nie zawierać aldehydów i wody (bezwodny $CuSO_4$, skłócany z acetonem, nie powinien zabarwiać się na niebiesko).

Wykonanie oznaczenia.

Około 0,2 g substancji, dokładnie odważonej, ogrzewa się w kolbie Kjeldahla z 12 — 13 cm³ stęż. kwasu siarkowego. Gdy płyn czernieje dodaje się kilkanaście kropeł dymiącego kwasu azotowego i dalej ogrzewa aż do pojawienia się białych dymów SO_3 . Wtedy przestaje się ogrzewać i, gdy płyn nieco ostygnie, dodaje kilkanaście kropeł 30% roztworu H_2O_2 i ogrzewa znowu do pojawienia się białych dymów. Dodawanie kw. azotowego i H_2O_2 po-

¹⁸⁾ Według Heubnera i Stadlera 1 mg *Fe* odpowiada 1,19 mg *P* fitynowego. Stosując przy obliczeniach mnożnik 1,20, otrzymuje się wyniki bardziej zbliżone do rzeczywistej zawartości fosforu fitynowego w preparatach inozytofosforowych. Lindentfeld. Roczniki Chemji. Tom, 13, 57 (1933).

wtarza się jeszcze 3 — 4 razy, wreszcie bezbarwny płyn rozcieńcza się wodą, przelewa do kolby i dodaje wody do kreski.

Odmierza się pipetą 10 cm³ tego roztworu do małej zlewki lub lepiej do dużej próbówki (średnica ok. 3 cm, wysokość ok. 15 cm), dodaje 2 cm³ odczynnika IV i 3 cm³ wody, i naczynie, w celu ogrzania roztworu, wstawia na kilkanaście minut do wrzącej wody. Następnie do gorącego płynu dodaje się, mieszając, 15 cm³ świeżo przesączonego roztworu molibdenianu amonu; po upływie trzech minut miesza się jeszcze przez pół minuty.

Po upływie kilku godzin odsąca się wydzielony fosforomolibdenian amonu, przemywa go roztworem (VI) azotanu amonu, następnie 2—3 razy alkoholem, w końcu 3—4 krotnie acetonem i suszy w „próżni” przez pół godziny w eksikatorze niezawierającym środków suszących, wreszcie waży na wadze analitycznej (czułość 0,1 mg).

Ilość kwasu fosforowego, obliczonego jako *P*, znajduje się, mnożąc ciężar fosforomolibdenianu amonu przez 0,01454.

Do odsączania osadu używa się porcelanowych tygielków z porowatym dnem¹⁹⁾; bardzo łatwo odsąca się i zbiera osady według sposobu opisanego przez *P r e g l a*²⁰⁾. Tygle, w których osad ma być zebrany, starannie przemywa się ciepłym kw. azotowym, wodą, alkoholem i acetonem, następnie suszy w „próżni”, jak wyżej opisano, i waży. Jeżeli w tyglach pozostał fosforomolibdenian amonu z poprzednich analiz, to rozpuszcza się go w ciepłym amonjaku.

*Oznaczanie kwasu fosforowego nieorganicznego*²¹⁾.

Oznaczenie to opiera się na spostrzeżeniu *Z e l i g s o n a*²²⁾, że jeżeli do roztworu preparatu inozytofosforowego w rozcieńczonym kwasie azotowym dodać duży nadmiar molibdenianu amonu, to kwas fosforowy nieorganiczny strąca się jako fosforomolibdenian amonowy, podczas gdy połączenia kwasów inozytofosforowych z kwasem molibdenowym, łatwo rozpuszczające się w nadmiarze odczynnika, pozostają w roztworze. Strącanie wykonywa się

¹⁹⁾ Porzellan Filtriertiegel. Model A. 2. Wyrób: Staatliche Porzellan Manufaktur. Berlin.

²⁰⁾ *P r e g l*. Die quantitative organische Mikroanalyse. 3 wydanie. Str. 140 i 148.

²¹⁾ *Por. L i n d e n f e l d*. Roczniki Chemji 13, 57 (1933).

²²⁾ O fitynie i metodach jego izsledowania. Moskwa. Str. 35 i 36 (1930).

w temperaturze pokojowej, pod wpływem bowiem ciepłego kwaśnego roztworu molibdenianu amonu odłącza się od kwasów inozytofosforowych wolny kwas fosforowy.

Odczynniki.

I. 10% Kwas azotowy.

II. Roztwór azotanu amonu, który zawiera 250 g soli w litrze roztworu,

III. Roztwór molibdenianu amonu.

Ob. czynnik V dla oznaczenia kwasu fosforowego ogólnego.

IV. 2% roztwór azotanu amonu, słabo zakwaszony kwasem azotowym.

V i VI Alkohol 95° i Aceton. Ob. odczynniki VII i VIII do oznaczania kwasu fosforowego ogólnego.

Wykonanie oznaczenia.

0,1 — 0,3 g substancji, dokładnie odważonej, rozpuszcza się w 3 cm³ 10% kw. azotowego, dodaje 20 cm³ 25% roztworu azotanu amonu i 11 cm³ wody, następnie wlewa do zimnego płynu 6 cm³ świeżo przesączonego roztworu (III) molibdenianu amonu i płyn miesza przez pół minuty. Gdyby roztwór substancji w kw. azotowym był mętny, rozcieńcza się go 5 cm³ roztworu azotanu amonu III, przesącza, naczynie i sącdek przemywa pozostałymi 15 cm³ tegoż roztworu i 11 cm³ wody.

Po upływie 3 — 4 godzin odsącza się wydzielony fosfomolibdenian amonu, przemywa go roztworem IV, następnie 2 — 3 razy alkoholem, w końcu 3 — 4-krotnie acetonem i suszy w „próżni“ przez pół godziny w eksikatorze niezawierającym środków suszących, wreszcie waży na wadze analitycznej (czułość 0,1 mg).

Ilość kwasu fosforowego, obliczonego jako P , znajduje się, mnożąc ciężar fosfomolibdenianu amonu przez 0,01525.

Należy podkreślić, że przy obliczaniu zawartości kwasu fosforowego nieorganicznego, jak to często bywa polecane, z różnicy: zawartość kwasu fosforowego ogólnego mniej zawartość kwasu fosforowego fitynowego, oznaczonego według metody Heubnera i Stadlera, otrzymuje się wyniki najzupełniej błędne.

OZNACZANIE WAPNIA I MAGNEZU.

Około 0,5 g substancji, dokładnie odważonej, ogrzewa się w małej kolbie Kjeldahla z 3 — 5 cm³ stęż. kw. siarkowego. Gdy płyn czernieje dodaje się 1 cm³ dymiącego kwasu azotowego i dalej ogrzewa aż do pojawienia się białych dymów SO₃. Wtedy przestaje się ogrzewać i, gdy płyn ostygnie, dodaje kilkanaście kropel 30% roztworu H₂O₂ i ogrzewa znowu do pojawienia się białych dymów. Dodawanie kw. azotowego i H₂O, powtarza się jeszcze 3 — 4-krotnie, wreszcie bezbarwny płyn spłókuje się wodą do zlewki 0,5-litrowej. Płyn rozcieńczony wodą do objętości około 150 cm³ ogrzewa się prawie do wrzenia, dodaje około 60 cm³ roztworu molibdenianu amonu (ob. oznaczenie kw. fosforow. ogóln.) i mieszaninę ogrzewa na kąpeli wodnej przez kwadrans. Po upływie dwóch godzin odsącza się osad fosfomolibdenianu amonu, zlewkę i sączek przemywa wodą i w przesączu oznacza wapń i magnez według zwykłych przepisów.

Z zawartości kwasu fosforowego, wapnia i magnez oblicza się stosunek $\frac{\text{Ilość równoważników zasadowych,}}{\text{Ilość równoważników kwasowych}}$ będą go ozna-

czał $\frac{Z}{K}$ który jest miarą *stopnia kwasowości* preparatu, bowiem wskazuje czy dany preparat jest solą obojętną, czy też kwaśną.

Dla soli obojętnych stosunek $\frac{Z}{K}$ równa się jedności, dla soli kwaśnych jest od jedności mniejszy.

Najlepiej wyjaśni to przykład. „Phytina” zawiera: 21,6% P fitynow., co odpowiada 1,39 równoważnikom kwasowym (1% P fitynow. — 0,0645 równow. kw.), 0,4% P nieorg. — 0,04 równoważników kwasowych (1% P nieorg. — 0,097 równow. kw.), 14,9% CaO — 0,530 równoważników zasadowych (1% CaO — 0,36 równow. zasad), 2,4% MgO — 0,12 równoważników zasadowych (1% MgO — 0,05 równow. zasad.). Stosunek $\frac{Z}{K}$ wyraża się więc liczbą

$$\frac{0,580 + 0,120}{1,32 + 0,04} = 0,47. \text{ Oznacza to, że „Phytina” jest kwaśnym inozytofosfo-}$$

ranem, w którym połowa kwasu jest zobojętniona przez zasady.

OZNACZANIE I WŁASNOŚCI INOZYTU.

Własności inozytu. Inozyt jest ciałem krystalicznym, białym, bez zapachu, słodkim. Ogrzany topi się w temp. 225° (bezwodny), a następnie zwęglą, przyczem wywiązują się gazy o zapa-

chu karmeluru. Inozyt bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudno w alkoholu, jest nierozpuszczalny w eterze; nie redukuje odczynnika Fehlinga. Inozyt daje kilka reakcyj barwnych; polegają one na powstawaniu z inozytu pod wpływem środków utleniających kwasu rodizonowego ($C_6O_4(OH)_2$), którego sole są barwne.

Reakcja Seidel'a ²³⁾. Nieco inozytu odparowuje się na kąpieli wodnej z 1 — 2 kroplami 10% kwasu azotowego. Suchą pozostałość zwilża się kroplą amonjaku i kroplą roztworu chloruku baru i odparowuje ponownie do sucha: występuje czerwone o-c-e-g-l-a-s-t-e zabarwienie.

Reakcja Gallois ²⁴⁾. Nieco inozytu rozpuszcza się w kropli roztworu azotanu rtęciowego i plyn odparowuje do sucha, rozprawdzając go na dużej powierzchni. Żółtawa, sucha pozostałość, ostrożnie ogrzewana, czerwienie je.

Oznaczanie inozytu. Wyżej wspomniano, że z kwasu inozytosześćiofosforowego pod wpływem różnych czynników łatwo odszczepia się kwas fosforowy, wskutek czego powstają kwasy inozytofosforowe uboższe w fosfor. Taki rozpad kwasu fitynowego może zachodzić podczas fabrykacji preparatów inozytofosforowych i nie ulega wątpliwości, że preparaty inozytofosforowe są zazwyczaj mieszaninami soli różnych kwasów inozytofosforowych. Udowodnił to *Zeligson* ²⁵⁾ dla preparatów produkcji sowieckiej, stosując frakcjonowaną krystalizację soli barowych. *Anderson* wyodrębnił z „Phytiny” kwas fitynowy w postaci soli barowej z wydajnością 50% w stosunku do użytej „Phytiny” ²⁶⁾; i tu nasuwa się pytanie, czym jest druga połowa substancji. Oczywiście, że przy odpowiednio ostrożnej fabrykacji ów rozpad kwasu fitynowego będzie minimalny i takie preparaty będą prawie czystymi fitynianami.

W solach kwasu inozytosześćiofosforowego — fitynianach — na jedną cząsteczkę inozytu przypada sześć atomów fosforu, stosunek więc $\frac{\text{ilość atomów fosforu,}}{\text{ilość cząsteczek inozytu}}$ będą go oznaczał $\frac{P}{I}$ wyraża się liczbą 6, dla inozytopięćciofosforanów wynosi odpowiednio

²³⁾ Chem. Ztg. 316 i 676 (1887).

²⁴⁾ Ztschr. f. anal. Chemie. 4, 264 (1865).

²⁵⁾ loc. cit. str. 50.

²⁶⁾ J. Biol. Chem. 17, 171 (1914).

5 i t. d. $\frac{P}{I}$ łatwo obliczyć dla każdego preparatu inozytofosforowego z zawartości w nim inozytu i kwasu fosforowego fitynowego według wzoru $\frac{\% \text{ kw. fosfor. fitynow. obl. jako } P}{\% \text{ inozytu}} \times 5,8$.

Dla preparatów składających się wyłącznie z fitynianów $\frac{P}{I}$ oczywiście będzie się równało 6, natomiast dla zawierających domieszkę innych kwasów inozytofosforowych będzie od 6 mniejsze i to tem mniejsze im więcej znajduje się tych niższych kwasów.

Mało zajmowano się dotychczas sprawą oznaczania inozytu w preparatach inozytofosforowych. Z e l i g s o n ²⁷⁾ po wykonaniu wielu doświadczeń uznał oznaczenie to za niemożliwe do wykonania, bowiem otrzymywał inozytu od 66 — 89% ilości obliczonej z zawartości węgla w preparacie inozytofosforowym. Z e l i g s o n hydrolizował inozytofosforany, ogrzewając je najczęściej z wodą od 6 — 32 godzin w temp. 160—170°. Otrzymał on inozytu 89% wydajności teoretycznej przy 12-godzinnem ogrzewaniu substancji z 5% kwasem siarkowym w temp. 160°; należy zaznaczyć, że nie podano w tym wypadku ani temp. topnienia surowego inozytu, ani zawartości w nim popiołu.

O t o l s k i ²⁸⁾ hydrolizuje inozytofosforany, ogrzewając je w ciągu 10 godzin z 10% kw. solnym w temp. 140 — 160°, przy czem nie podano wydajności z jaką otrzymuje się inozyt, ograniczając się tylko do uwagi, że „określenie wagowe nie jest ścisłe, choć jest dość bliskie rzeczywistości”.

Muszę zaznaczyć, że nie udało mi się oznaczyć inozytu według metody O t o l s k i e g o, przynajmniej w preparatach kwaśnych inozytofosforanów; naprz. z „Phytiny” otrzymałem inozytu 85% rzeczywistej zawartości, zawierał on przytem 8% popiołu i był zanieczyszczony chlorkami i fosforanami wapnia i magnezu.

Ze względu na znaczenie jakie ma dla analizy preparatów inozytofosforowych sprawa oznaczania inozytu, zajęłem się zbadaaniem, z jaką wydajnością można otrzymywać inozyt z tych preparatów.

²⁷⁾ loc. cit. str. 72.

²⁸⁾ Związki inozytofosforowe str. 71 i 72. Wydawn. Polsk. Tow. Chem. Nr. 2 (1931).

Właściwe doświadczenia nad hydrolizą kwasów inozytofosforowych poprzedzono zbadaniem działania na inozyt rozcieńczonych kwasów i wody. Według Maquenna²⁹⁾ inozyt jest odporny na działanie dymiącego kwasu solnego nawet w temp. 200°, tymczasem niżej opisane doświadczenia dowodzą, że inozyt rozkłada się nie tylko pod wpływem 25% kw. solnego w temp. 193°, ale częściowo również nawet przy ogrzewaniu z wodą. Łatwo rozkłada inozyt także kwas siarkowy, dotychczas przeważnie stosowany do otrzymania inozytu z inozytofosforanów, gdyż można go bez trudu oddzielić za pomocą wodorotlenku baru.

Działanie na inozyt rozcieńczonych kwasów i wody.

I. Ustalono przedewszystkiem, po wykonaniu kilku doświadczeń, że inozyt w następujących warunkach wykrystalizowuje ilościowo z roztworu wodnego: 1 g inozytu rozpuszczono w 5 cm³ gorącej wody, dodano 80 cm³ gorącego 96°-wego alkoholu i, po ostygnięciu, 80 cm³ eteru. Po pływie paru godzin kryształy odsączono, przemyto eterem, wysuszono w „próżni” nad stęż. H₂SO₄ i KOH. Otrzymano 0,99 g, t. j. 99%.

II. Działanie kwasu solnego. A. 1 g inozytu odparowano do sucha z 40 cm³ 25% kw. solnego i pozostałość przekrystalizowano według I. Otrzymano 0,98 g, t. j. 98%.

B. 1 g inozytu ogrzewano z 40 cm³ 25% kw. solnego w temp. 145 — 150° w ciągu 3 godzin. Żółty płyn odparowano do sucha i pozostałość przekrystalizowano według I. Otrzymano 0,95 g t. j. 95%.

C. 1 g inozytu ogrzewano z 40 cm³ 25% kw. solnego w temp. 193° w ciągu 2 godzin. Płyn czarny, obfity osad czarnej, zwęglonej substancji, silny zapach przyswędkowy.

III. Działanie kwasu siarkowego. 1 g inozytu ogrzewano z 40 cm³ 5-n H₂SO₄ w temp. 150 — 160° w ciągu 3 godzin; są to warunki w jakich Anderson hydrolizował inozytofosforany³⁰⁾. Z jasno-żółtego, rozcieńczonego wodą płynu strącono kw. siarkowy za pomocą wodorotlenku baru, przesączono, przesącz wysycono dwutlenkiem węgla, odsączono od węglanu baru i przesącz odparowano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość wytrawiono gorącą wodą, przesączony wyciąg odparowano do sucha. Krystaliczną pozostałość rozpuszczono w wodzie i, po przesączeniu, odparowano do obj. 5 cm³, poczem wyodrębniono inozyt według I. Otrzymano 0,87 g t. j. 87%.

IV. Działanie wody. Inozyt w próbkach po 1 g ogrzewano w zatopionej rurze z 40 cm³ wody, następnie płyn odparowywano do sucha na kąpieli wodnej i pozostałość przekrystalizowano według I.

²⁹⁾ Annales de Chimie et de Physique (6) 12, 108.

³⁰⁾ J. Biol. Chem. 17, 144 (1914).

Temperatura	Czas ogrzew.	Barwa pływu	Zapach pływu	Otrzymano inozytu
135—140°	3 godziny	Bezbarwny	—	0,99 g t. j. 99%
165—170°	3 „	sł. żółto-brunatny	—	0,95 g „ 95%
195—200	2 „	ciemno-brunatny	przyrzedkowy	0,93 g „ 93%

Najodpowiedniejszy do otrzymania inozytu z inozytofosforanów okazał się, niestosowany dotychczas w tym celu, kwas mrówkowy, bowiem nawet 25% kwas nie wywołuje większego rozkładu inozytu jak woda, a poza tem łatwo go usunąć, gdyż całkowicie ulatnia się przy kilkakrotnem odparowywaniu z wodą pod zmniejszonym ciśnieniem. Kwas solny nie daje się usunąć tak łatwo jak kwas mrówkowy i wskutek tego zazwyczaj otrzymuje się inozyt zanieczyszczony chlorkami.

V. Działanie kwasu mrówkowego na inozyt.

A. 1 g inozytu rozpuszczono w 45 cm³ 25% kw. mrówkowego i płyn odparowano do sucha na kąpeli wodnej, następnie dodano wody i odparowano powtórnie, wreszcie pozostałość przekrystalizowano według I. Otrzymano inozytu 0,98 g t. j. 98%.

B. Inozyt, w próbkach po 1 g, ogrzewano w zatopionej rurze z 45 cm³ 25% kw. mrówkowego, następnie płyn odparowywano do sucha na kąpeli wodnej i pozostałość przekrystalizowywano według I.

Temperatura	Czas ogrzew. w godzinach	Barwa pływu	Zapach pływu	Otrzymano inozytu
136°	5,5	Bezbarwny	sł. przyrzed.	0,93 g t. j. 93%
140-150°	3	„	kw. mrówkow.	0,97 g „ 97%
163°	3	żółtawy	„ „	0,95 g „ 95%
193	2,5	żółty	sł. przyrzed.	0,90 g „ 90%

Kwasy inozytofosforowe łatwo hydrolizują się. Dla zupełnej hydrolizy kwasów inozytofosforowych, jak wykazały doświadczenia, wystarcza dwugodzinne ogrzewanie z 20% kwasem mrówkowym w temp. 160 — 170°. Hydrolizując wodą w tych samych warunkach, otrzymano inozyt z wydajnością zaledwie o parę procent niższą od uzyskanej przy hydrolizie kwasem mrówkowym.

W doświadczeniach nad hydrolizą inozytofosforanów, poszukując warunków, aby otrzymywać inozyt czysty i w jak największej ilości, zmieniano odpowiednio temperaturę w jakiej ogrzewano, czas ogrzewania, rodzaj i stężenie kwasu. Pomijam tu szczegółowy opis tych wszystkich doświadczeń, ograniczając się do podania wyników tylko niektórych z nich. Do doświad-

czeń użyto „Phytiny”³¹⁾; ogrzewano ją próbkach po 5 g, z 40 — 50 cm³ kw. mrówkowego i inozyt wyodrębniano w sposób szczegółowo opisany poniżej.

Stężenie kwasu	Temperatura	Czas w godzinach	Wydajność inozytu w stos. do użytej „Ph tiny“	Barwa płynu po hydrolizie
50%	157°	1	Nic nie otrzymano	Intens. żółty
40%	157°	0,75	„ „	Żółtawy
33%	157°	1	„ „	„
25%	100°	2	„ „	„
25%	165—170°	1	16%	Żółty
25%	165—170°	3	17,6%	„
25%	165—170°	2	17,6%	„
20%	165—170°	2	17,6%	„
20%	150—160°	2	17,4%	„
15%	165—170°	2	17,4%	„

Inozyt otrzymuje się z inozytofosforanów z wydajnością średnio 91% rzeczywistej zawartości. Większej wydajności inozytu nie można osiągnąć z powodu rozkładu inozytu pod wpływem rozcieńczonych kwasów, o czym już wyżej była mowa. Podczas hydrolizy inozytofosforanów i przy wyodrębnianiu inozytu około 9% inozytu ulega rozkładowi.

Widać to także z następujących doświadczeń 1,04 g inozytu ogrzewano z 50 cm³ 20% kw. mrówkowego w temp. 165 — 170° w ciągu 2 godzin i w dalszym ciągu postępowano według niżej podanego opisu otrzymania inozytu z inozytofosforanów, z tą tylko różnicą, że dodano wodorotlenku baru zaledwie w ilości wystarczającej do wystąpienia alkalicznego odczynu. Otrzymano inozytu 0,96 g t. j. 92% ilości wyjściowej. W drugim doświadczeniu z 1,09 g inozytu odzyskano 1 g t. j. 91,7%.

Jeżeli przy hydrolizie ogrzewać przez krótszy czas lub w niższej temperaturze, to straty inozytu wskutek rozkładu są wprawdzie mniejsze, natomiast hydroliza kwasów inozytofosforowych jest niezupełna.

Otrzymywanie inozytu z inozytofosforanów.

Podaję dokładny opis otrzymywania inozytu z inozytofosforanów.

5 g substancji (odważonej z dokł. do 0,01 g) rozpuszcza się w 50 cm³ ciepłego 20% kwasu mrówkowego i płyn ogrzewa w za-

³¹⁾ Składam w tem miejscu podziękowanie p. mag. St. Jezierskiemu za uprzejme zaofiarowanie mi materiału do badań.

topionej rurze w ciągu 2 godzin w temp. 165 — 170°. (Rura powinna być w $\frac{2}{3}$ wypełniona płynem; zauważono, że zawsze, gdy płynu było mniej, to zjawiały się w nim przy ogrzewaniu nader liczne, ciemno-zabarwione „łuski” — najprawdopodobniej produkty rozkładu inozytu — i przytem sam płyn przybierał ciemniejsze zabarwienie). Po otworzeniu rury, w której panuje zazwyczaj niewielkie ciśnienie, płyn wraz z krystalicznym osadem fosforanów spłókuje się wodą do 0,5-litrowej kolby, rozcieńcza do objętości około 250 cm³ i odparowuje do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, ogrzewając kolbę we wrzącej wodzie. Do pozostałości w kolbie dodaje się około 250 cm³ wody i ponownie odparowuje do sucha; odparowywanie z wodą powtarza się jeszcze 2 — 3 razy, co wystarcza do całkowitego usunięcia kw. mrowskiego. Suchą pozostałość w kolbie wytrawia się gorącą wodą, roztwór przesącza, kolbę i sączek przemywa jeszcze kilkakrotnie gorącą wodą. Do przesączu, rozcieńczonego do objętości 300—400 cm³ dodaje się roztwór 15 g wodorotlenku baru („Do analiz. Nie zawierający metali alkalicznych”) w 100 cm³ wody, odsącza od osadu fosforanu baru i osad na sączku wymywa wielokrotnie gorącą wodą. (Tak duży nadmiar wodorotlenku baru jest potrzebny dla zupełnego strącenia wodorotlenku magnezu, inaczej otrzymuje się inozyt zanieczyszczony solami magnezu). Przesącz nasycy się dwutlenkiem węgla, odsącza od wydzielonego węglanu baru, osad na sączku wymywa gorącą wodą. Przesącz odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, ogrzewając kolbę we wrzącej wodzie. Suchą pozostałość w kolbie wytrawia się gorącą wodą, wyciąg przesącza, kolbę i sączek przemywa wodą jeszcze kilka razy i wyciąg odparowuje do sucha na kąpeli wodnej. Krystaliczną pozostałość znowu rozpuszcza się w wodzie, sączy, sączek przemywa i do przesączu, odparowanego do objętości 5 cm³ i zakwaszonego kilkoma kroplami kwasu octowego, dodaje się 80 cm³ gorącego 96°-wego alkoholu, wskutek czego niebawem zaczyna krystalizować inozyt; po ostygnięciu płynu dolewa się jeszcze 80 cm³ eteru. Wydzielone kryształy odsącza się po kilku godzinach, przemywa eterem i suszy w „próżni” nad stęż. H₂SO₄ i KOH.

W celu zbadania, w jakim stosunku znajduje się ilość inozytu otrzymanego według powyższego sposobu do rzeczywistej zawartości inozytu w preparatach inozytofosforowych przygotowano krystaliczny inozytofosforan barowy, obliczono rzeczywistą zawartość inozytu w tym preparacie z zawartości w nim węgla,

wreszcie otrzymano inozyt z tego preparatu według wyżej opisanego sposobu.

Przygotowanie inozytofosforanu baru Do roztworu 100 g „Phytiny” w b. rozcieńczonym kw. solnym dodano roztworu wodorotlenku baru do słabo alkalicznej reakcji. Osad, odsączony i wymyty wodą, powtórnie rozpuszczono w kwasie solnym i strącono wodorotlenkiem baru. To samo powtórzono jeszcze trzeci raz, wreszcie osad wymyty wodą, wysuszono w „próżni” nad stęż. H_2SO_4 . Surowy inozytofosforan baru przekrystalizowano jak następuje: suchy proszek rozpuszczono w najmniejszej potrzebnej do tego ilości 30% kwasu solnego i do przesączonego roztworu dodano roztworu wodorotlenku baru do zjawienia się trwałego zmętnienia i 20 g chlorku baru. Po upływie kilku dni odsączono wydzielone kryształy inozytofosforanu baru, przemyto je wodą i, po wysuszeniu, przekrystalizowano powtórnie w taki sam sposób, tylko tym razem już bez dodatku chlorku baru. Odsączone kryształy przemywano wodą aż do zaniku reakcji na chlor w przesączu i wysuszono w „próżni” nad stęż. H_2SO_4 i KOH. Otrzymano ok. 40 g.

Oznaczenie węgla w inozytofosforanie baru. Substancję spalono zmieszana z $K_2Cr_2O_7$.

5,183 mg subst.: 1,23 mg CO_2 —6,47% C; 7,668 mg subst.: 1,82 mg CO_2 —6,47% C.

Otrzymanie inozytu. A. 6 g inozytofosforanu baru ogrzewano z 50 cm³ 20% kwasu mrówkowego w temp. 165 — 170° w ciągu 2 godzin. Płyn w rurze bezbarwny, osad fosforanu baru krystaliczny, lekko żółtawy. Inozyt wyodrębniono według opisu na str. 52. Otrzymano inozytu 0,89 g t. j. 14,8% w stosunku do inozytofosforanu baru. Bezbarwny. Topił się w temp. 225—226°. Popiół: 0,2%:

4,170 mg subst.: 6,14 mg CO_2 ; 2,59 mg H_2O .

B. Powtórzono dośw. A. Otrzymano inozytu 0,88 g t. j. 14,7%. Bezbarwny. Temp. topn.: 225—226°. Popiół 0,3%, 4,681 mg subst.: 6,88 mg CO_2 i 2,94 mg H_2O .

$C_6H_{12}O_6$	39,97% C	6,72% H
Prep. A	40,16 „	6,95 „
Prep. B	40,09 „	7,03 „

Inozytofosforan baru zawierał 6,47% C, czemu odpowiada 16,2% inozytu. Otrzymano inozytu średnio 14,75% t. j. 91% rzeczywistej zawartości.

Hydrolizując inozytofosforan baru wodą (6 g substancji, 50 cm³ wody, temp. 165 — 170° w ciągu 2 godzin) otrzymano 0,85 g inozytu t. j. 14,2% czyli 87,5% rzeczywistej zawartości. Otrzymany inozyt był bezbarwny; Temp. topn. — 226—227°; popiół — 0,15%.

Opisany tu sposób otrzymywania inozytu z preparatów inozytofosforowych może służyć do przybliżonego oznaczania inozytu w preparatach inozytofosforanów wapnia i magnezu ew. żelaza. Rzeczywistą zawartość inozytu w preparacie otrzymuje się mnożąc znaną ilość

inozytu przez 1,1; mnożnik 1,1 jest to empiryczna poprawka na straty inozytu wskutek rozkładu. Wyniki są dokładne w granicach $\pm 0,7\%$.

Sposób ten nie nadaje się do oznaczania inozytu w inozytofosforanach metali alkalicznych, bowiem otrzymuje się inozyt zanieczyszczony solami tych metali. Zanieczyszczenia inozytu mogą być spowodowane również obecnością w preparatach inozytofosforowych domieszek obcych substancyj organicznych i dlatego zawsze należy oznaczać temp. topn. otrzymanego inozytu, który powinien się topić w temp. około 225° , i określać w nim popiół, którego zawartość nie powinna przekraczać 0,2 — 0,3%.

Dla przykładu podaję własności inozytu, otrzymanego z kilku preparatów inozytofosforowych według tu opisanego sposobu.

Preparat	Barwa inozytu	Temperatura topnienia	S k ł a d		Zawart popiołu
„Phytina“	Kremowy	225—226 ^o	40,05% C	6,96% H	0,2%
„Phospit“	„	225—226 ^o	—	—	0,3%
„Phytional“	Żółtawy	225—226 ^o	39,99% C	6,84% H	0,35%
C ₆ H ₁₂ O ₆	—	225 ^o	39,97% C	6,72% H	—

OZNACZANIE WĘGLA.

Oznaczenie węgla w preparatach inozytofosforowych pozwala na ocenę stopnia zanieczyszczenia tych preparatów ubocznymi substancjami organicznymi. Już przy omawianiu czystości preparatów inozytofosforowych wspomniano, iż zawsze zawierają one pewne zanieczyszczenia organiczne. Wskazuje na to właśnie zawartość węgla w tych preparatach, zawsze większa od ilości węgla, obliczonego z zawartości inozytu. Naprzykład „Phytina“ zawiera 9,7% C i 21% inozytu, któremu odpowiada 8,4% węgla inozytowego.

Stosunek więc $\frac{\text{Węgiel ogólny}}{\text{Węgiel inozytowy}}$ będą go oznaczał $\frac{C_o}{C_i}$ wynosi 1,15, a byłby równy 1,0 gdyby „Phytina“ składała się wyłącznie z inozytofosforanów.

Inozytofosforany nader trudno spalają się. Zeligson³²⁾ oznacza węgiel w inozytofosforach zapomocą podwójnego spalania. Po pierwszym spalaniu pozostałość w łódeczce łąguje kwasem

³²⁾ loc. cit. str. 41.

solnym i niespaloną resztę spala ponownie. Przekonałem się, że otrzymuje się zupełnie zadowalające wyniki przy oznaczaniu węgla w inozytofosforanach, jeżeli substancję zmieszać na porcelanowej łódce z $K_2Cr_2O_7$.

Preparaty inozytofosforowe często zawierają alkohol i dlatego przed oznaczeniem węgla należy je suszyć około 30 minut, najlepiej w „próżni“, w temp. 100 — 105°; oczywiście trzeba przytem oznaczyć straty na wadze, aby móc przeliczyć otrzymane wyniki na pierwotną substancję. Obecność alkoholu stwierdziłem w „Phytynie“, „Phytonalu“ i „Phosphicie“, poddając je destylacji w sposób opisany przeze mnie w Roczn. Chemji 11, 541, (1931).

Z powyższego oczywiście wynika, że przy obliczaniu inozytu z zawartości węgla w preparatach inozytofosforowych, jak to czyni Zeligson, otrzymuje się błędne wyniki, prowadzące do fałszywych wniosków. Zeligson obliczył naprz. w ten sposób, że $\frac{P}{I}$ dla „Phytiny“ wynosi 5,2 i, co za tem idzie, wywnioskował, że „Phytina“ jest mieszaniną 20% inozytosześciofosforanów i 80% inozytopięćciofosforanów³³⁾ (należy tu przypominieć, że Anderson wyodrębnił z „Phytiny“ kwas inozytosześciofosforowy w postaci soli barowej w ilości 50% użytej substancji). Tymczasem w rzeczywistości $\frac{P}{I}$ dla „Phytiny“ wynosi 6, czyli, że składa się ona wyłącznie lub prawie wyłącznie z fitynianów.

Jako przykład zastosowania omówionych tu sposobów badania podaję wyniki analizy kilku preparatów inozytofosforowych.

	Wilgoć	Kwas fosforowy obl. jako P		CaO	MgO	Inozyt	Węgiel Ogólny	Z K	P I	Co Ci	
		Fitynowy	Nieorgan.								
„Phytina“	Prób. I	7,3%	21,6%	0,4%	14,9%	2,4%	21%	9,7%	0,47	6,0	1,15
	Prób. II	6,8%	21,7%	0,4%	—	—	—	—	—	—	—
„Phytonal“	Prób. I	9,7%	21,0%	0,4%	16,0%	3,2%	21%	9,7%	0,54	5,8	1,15
	Prób. II	6,8%	20,4%	1,1%	—	—	—	—	—	—	—
„Phosphit“	. . .	8,2%	21,0%	1,1%	—	—	20%	9,7%	—	6,1	1,21

Zawartość kwasu fosforowego, CaO, MgO, inozytu i węgla ogólnego podano w obliczeniu na suchą substancję.

³³⁾ loc. cit. str. 51.

Jak widać z powyższych danych, przetwory te, wbrew temu co mówiono i pisano, są nader do siebie podobne. Są to kwaśne sole wapnia i magnezu. Wartość $\frac{P}{I}$, bliska sześciu, wskazuje, iż składają się one prawie tylko z inozytosześćiofosforanów. Pewne drugorzędne i nieistotne różnice występują w rozpuszczalności preparatów. Jeżeli, mianowicie, skłócać 2 g substancji z 5 cm³ wody, to „Phytonal” i „Phosphit” zazwyczaj szybko rozpuszczają się, natomiast „Phytina” dopiero po upływie 30 minut. Po rozcieńczeniu roztworu 10 cm³ wody, z roztworu „Phytiny” zawsze wydziela się niebawem obfity, biały, kłaczkowaty osad. „Phytonal” i „Phosphit” różnie zachowują się: w roztworach pewnych próbek również tworzy się osad, roztwory innych pozostają przezroczyste.

KAZIMIERZ LINDENFELD.

Essai analytique et appréciation de la qualité des préparations inositolphosphoriques.

Résumé.

L'auteur décrit ses observations sur les méthodes d'un essai analytique des préparations contenant les inositolphosphates de chaux et de magnésie. Ces préparations sont employées depuis longtemps comme médicaments sous le nom des préparations phytiniques.

Pour identifier une préparation phytinique il est nécessaire de déceler avant tout l'acide phosphorique, puis il faut isoler l'inosite de la préparation examinée.

L'auteur fait le dosage de l'humidité par détermination de la diminution du poids de la substance en la séchant pendant 2,5 heures en température $100^{\circ} - 105^{\circ}$.

On a décrit l'essai de pureté des préparations phytiniques ainsi que le dosage de chaux et de magnésium.

On a présenté des méthodes du dosage de l'acide phosphorique. Celui-ci est dosé d'une façon indirecte en composition éthérique, nommée acide phosphorique phytinique; on prend, notamment, le contenu de l'acide phosphorique total et on soustrait le contenu de l'acide phosphorique minéral. S'il s'agit du dosage facile et rapide, et non de la grande exactitude, on peut appliquer la titration par une solution de chlorure ferrique d'après Heubner et Stadler. Pour doser l'acide phosphorique total on se sert de la décomposition de la substance par chauffage avec de l'acide sulfurique et l'acide nitrique, tous les deux concentrés et on dose l'acide phosphorique en pesant le précipité du phosphomolybdate d'ammonium. On dose l'acide phosphorique minéral par la méthode de Zeligson, modifiée par l'auteur et décrite autrefois (Lindenfeld, Roczniki chemji 13, 57 (1933) Bioch. Ztschr. 257, 8 (1933)). Cette méthode est basée sur le fait suivant: Si à la solution d'une préparation phytinique dans l'acide nitrique étendu on ajoute un grand excès du molybdate d'ammonium, l'acide phosphorique miné-

ral se précipite alors à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, tandis que les composés des acides inositophosphoriques avec de l'acide molybdique restent en solution.

L'auteur a élaboré une méthode de dosage approximatif de l'inosite dans les préparations phytiniques. On hydrolyse la substance en la chauffant avec de l'acide formique à 20% pendant deux heures en température de 165° à 170°. Puis on enlève l'acide formique par l'évaporation à plusieurs reprises de l'eau et on sépare l'acide phosphorique à l'aide d'hydrate de barium. On précipite enfin l'inosite de la solution aqueuse par l'alcool et l'éther. Ainsi on obtient en moyenne 91% du contenu réel de l'inosite dans la préparation examinée. Le reste de l'inosite, c'est à dire 9% environ, se décompose en train de l'hydrolyse et de l'isolation. On obtient le contenu réel de l'inosite dans la préparation en multipliant la quantité trouvée par 1,1. Ces résultats sont exacts aux limites de $\pm 0,7\%$.

Les préparations phytiniques sont habituellement impurifiées par les substances organiques casuelles. Cela est indiquée par le contenu de carbone qui est plus élevé, environ 1,5%, que celui calculé du pourcentage de l'inosite.

Institut de chimie pharmaceutique et toxicologique
de l'Université de Varsovie.
