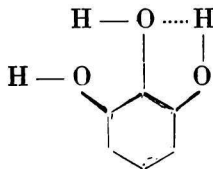


## K štruktúre trihydroxybenzénov

NAĎA LIŠKOVÁ

R. Wulf, U. Liddel a S. B. Hendricks<sup>1</sup> pozorovali infračervené spektrá niektorých fenolov v roztoku chloridu uhličitého (obr. 1.). Absorpcia rezorcínu pri  $7050\text{ cm}^{-1}$  je charakteristická pre hydroxylové skupiny. Naproti tomu pyrokatechín absorbuje v dvoch rovnako intenzívnych čiarach pri  $7050$  a  $6960\text{ cm}^{-1}$ . Druhá čiara s menšou frekvenciou ukazuje, že jeden z dvoch hydroxylov je zatvorený do chelátového kruhu. Taktiež pyrogallol absorbuje v dvoch čiarach. Absorpcia pri  $6960\text{ cm}^{-1}$  je dva razy intenzívnejšia ako pri  $7050\text{ cm}^{-1}$ . To nasvedčuje štruktúre s dvoma chelátovými kruhmi.



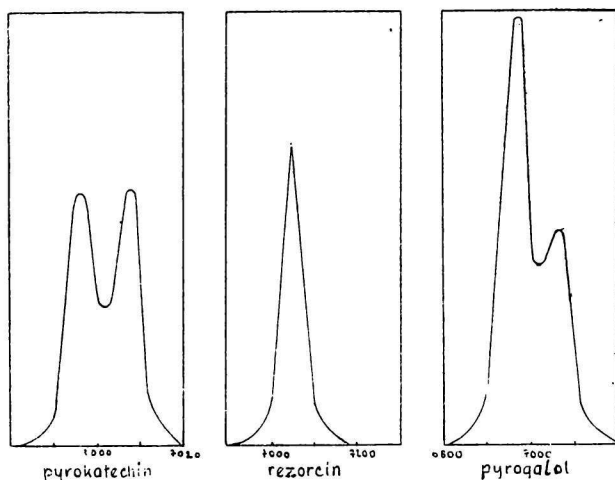
Keď B. Stehlik<sup>2)</sup> zistil, že chelátový kruh v pyrokatechíne sa dá dokázať osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany, preskúmaly sa teraz týmto spôsobom trihydroxybenzény

*Floroglucín.*

Vo floroglucíne niet priestorových podmienok pre vytvorenie chelátových kruhov. V súhlase s tým boli nájdené trstinové čísla, ktoré sú násobkom 3 : 3 pre butanol, 6 pre propanol, 9 pre etanol a 9 pre metanol. Čísla vyhovujú vzťahu  $x = 3 \cdot (k - 1)$ , kde  $k$  je koordinačné číslo.

*Oxyhydrochinon.*

V oxyhydrochinone možno očakávať podobný chelátový kruh, aký sa vyskytuje v pyrokatechíne. Meranie to aj potvrdzuje. Trstinové čísla oxyhydrochinonu sú uvedené v tabuľke I pod trstinovými číslami pyrokatechínu a polovičnými hodnotami trstinových čísel rezorcínu. Vidno, že súčet prvých dvoch sa vždy rovná tre-



Obr. č. 1.

tiemu. V oxyhydrochinone sa chovajú vodíky dvoch hydroxylov tak, ako v pyrokatechíne: jeden z nich je zatvorený do chelátového kruhu a zosiluje kyslosť druhého. Tretí hydroxyl, ktorý je vzdialenejší, aduje alkoholy tak ako hydroxyl rezorcínu. Keď uvedieme vodíky v spomenutom poradí funkčných významov, dajú sa trstinové čísla oxyhydrochinonu rozložiť podľa všeobecnej rovnice

$$x = \sum h_i (k_i - b_i),$$

kde  $h_i$  je počet vodíkových atómov  $i$ -tého funkčného významu,  $k_i$  koordinačné číslo a  $b_i$  počet atómov, ku ktorým je vodík vo vnútri molekuly koordinovaný:

$$3 = 1(2-2) + 1(3-1) + 1(2-1),$$

$$4 = 1(2-2) + 1(3-1) + 1(3-1),$$

$$5 = 1(2-2) + 1(4-1) + 1(3-1)$$

Tabuľka I.

	m	e	p	b
pyrokatechín	3	2	2	2
$\frac{1}{2}$ rezorcín	2	2	1	1
oxyhydrochinon	5	4	3	3

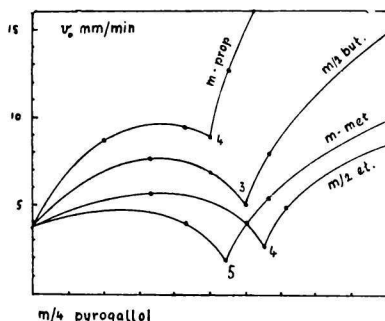
### Pyrogalol.

Pyrogalol má trstinové číslo 3 pre butanol, 4 pre propanol a etanol, 5 pre metanol. Sú to tie isté čísla ako u oxyhydrochinonu, až na to, že trstinové číslo pyrogalolu pre propanol je rovnaké ako pre etanol, zatiaľ čo trstinové číslo oxyhydrochinonu pre propanol bolo rovnaké ako pre butanol. Pyrogalol obsahuje teda iba jeden chelátový kruh. Hydroxyl, ktorý sa nezúčastní na tvorbe chelátového kruhu, je v pyrogalole trochu polárnejší ako v oxyhydrochinone, čo zrejme súvisí s väčším nahromadením hydroxylův.

Keby boli v pyrogalole dva chelátové kruhy, bolo by tu iba jedno koordinačné centrum pre alkoholy. Táto možnosť je vylú-

Tabuľka II.

m	A	m	B	A : B	x
1	metanol	1/20	floroglucín	9 20	9
1	etanol	1/20	floroglucín	9 20	9
1/2	propanol	1/20	floroglucín	6 10	6
1/2	butanol	1/20	floroglucín	3 : 10	3
1	metanol	1/20	oxyhydrochinon	5 20	5
1/2	etanol	1/20	oxyhydrochinon	4 10	4
1/2	propanol	1/20	oxyhydrochinon	3 10	3
1/2	butanol	1/20	oxyhydrochinon	3 10	3
1	metanol	1/4	pyrogalol	5 4	5
1/2	etanol	1/4	pyrogalol	4 2	4
1	propanol	1/4	pyrogalol	4 4	4
1/2	butanol	1/4	pyrogalol	3 : 2	3



Obr. č. 2.

čená, lebo 4 nie je koordinačným číslom. Rozpor so spektroskopickým pozorovaním sa dá pochopiť ako vplyv rozpúšťadla. Keď vodíkový mostík vzniká elektrostatickým pôsobením dvoch opačne polárnych atómov, je táto sila v roztoku chloridu uhličitého, ktorý má dielektrickú konštantu 2,25, podstatne väčšia ako vo vode, ktorá má dielektrickú konštantu 80. Jeden z intramolekulových mostíkov, ktoré L. Pauling<sup>3)</sup> pokladá za slabé, rozvoľňuje sa vo vodnom roztoku azda aj preto, lebo sa ľahko nahradzuje mostíkom intermolekulovým, ktorý sa tvorí medzi rozpustenou látkou a vodou.

#### *Pokusná časť.*

V *tabuľke II* sú uvedené molarity použitých roztokov, ich objemový pomer, pri ktorom sa pretínajú krivky závislosti extrapolovanej počiatkovej rýchlosti osmózy na složení smesi, a napokon trstinové čísla  $x$ . Diagramy meraní s pyrogalolom ukazuje *obrázok 2*.

#### S ú h r n .

Osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany sa zistilo, že tak v pyrogalole, ako aj v hydrochinone je iba jeden chelátový kruh.

Došlo 22. decembra 1949.

*Ústav fyzikálnej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave.*

#### S u m m a r y .

*A contribution to the molecular structure of trihydroxybenzenes. By the osmometric method using a rush membrane one chelate ring in pyrogallol as well as in 1—2—4 trihydroxybenzene have been ascertained.*

Received December 22, 1949.

*Institute of Physical Chemistry,  
Slovak Technical University,  
Bratislava.*

#### L i t e r a t ú r a :

1. O. R. Wulf, U. Liddel, S. B. Hendricks, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2287. (1936). 57, 1468. (1935).
2. B. Stehlik, Chem. zvesti, 2, 81 (1948).
3. L. Pauling, The nature of the chemical bond. 2. vyd. N. York 1948 str. 320.