

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 7.

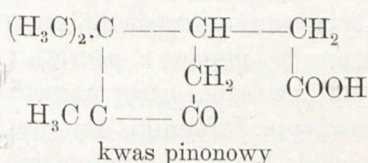
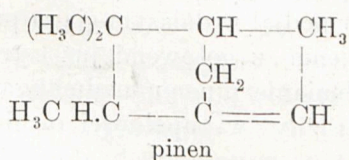
17 (5) lutego 1904 r.

Rok IV

Przyczynek do reakcyi utlenienia pinenu i kwasu α -pinonowego.

Przez Ludwika Szperla.

W r. 1895 Tiemann i Semmler ¹⁾, utleniając pinen nadmanganianem potasowym, pomiędzy produktami otrzymanymi w tej reakcyi znaleźli ketokwas $C_{10}H_{16}O_3$ i nazwali go kwasem pinonowym, a racjonalnie, na podstawie danego przez siebie wzoru dla pinenu, kwasem metyldwumetylocyklopentanonetylowym ²⁾.



Podług badań tych uczonych kwas pinonowy jest to ciecz, wraca w temp. 193—195° C pod ciśnieniem 22 mm i w 310—315° pod ciśnieniem zwyczajnem; pod działaniem alkalicznego roztworu bromu nie rozpada się na bromoform i kwas dwuzasadowy, posiadający o jeden atom węgla mniej. Ketokwas Tiemanna i Semmlera może tworzyć dwa oksymy: jeden z nich topi się w 125° C, drugi w 160° C.

W rok po ogłoszeniu pracy Tiemanna i Semmlera ukazał się artykuł Baeyera ³⁾, w którym ten uczony podaje, że przez utlenianie pinenu nadmanganianem otrzymuje się ketokwas $C_{10}H_{16}O_3$, jako produkt kwaśny reakcyi. Bayer nazwał kwas ten α -pinonowym, chociaż z kwasem, opisanym przez Tiemanna i Semmlera, posiada niewiele cech identycznych. A mianowicie ten sam tylko punkt wrzenia i ten sam punkt topliwości jednego z oksymów, gdy drugi topi się w 150° C. Kwas Baeyera jest to ciało stałe, krystaliczne, z punktem topliwości 103°—104,5°; pod działaniem alkalicznego roztworu bromu z łatwością wydziela bromoform, tworząc kwas pinowy.

¹⁾ Ber. B. 28, 1344.

²⁾ Ber. B. 28, 2173.

³⁾ Ber. B. 29, 3.

Wszystkie te własności doskonale zgadzały się ze wzorem pinenu, wyprowadzonym przez Wagnera ¹⁾. Na tej podstawie Baeyer ²⁾ zaproponował dla kwasu α -pinonowego wzór następujący:

Pomimo repliki Tiemann'a ³⁾, starającego się obalić dowodzenia Baeyera, wzory pinenu i kwasu pinonowego, wyprowadzone przez Tiemann'a i Semmlera, pozostały w nauce, jako pamiątka historyczna początkowego stadium rozwoju tego zajmującego pytania.

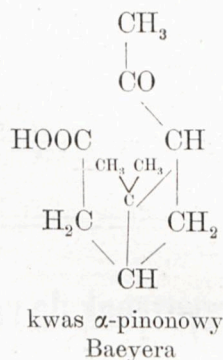
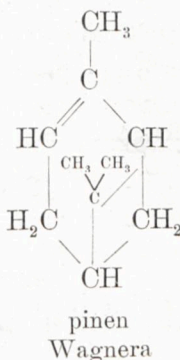
Jeden z następnych w tym przedmiocie artykułów Tiemann'a i Semmlera ⁴⁾ jest dosyć ważny, gdyż w nim spotykamy się ze znaczną zmianą poglądów autorów na charakter i własności kwasu pinonowego.

A więc, otrzymany przez nich ciekły kwas pinonowy składa się z mieszaniny kwasów optycznie czynnych: lewego krystalicznego α -pinonowego kwasu Baeyera i prawego ciekłego. Błąd swój, co do działania alkalicznego roztworu bromu na kwas pinonowy, starają się wytłumaczyć trudnością, z jaką ich kwas reagował z bromem; twierdzą także, że w tej reakcyi zachodzą procesy izomeryzacyi.

W tym samym czasie J. Jerczykowskij ⁵⁾ podjął w dalszym ciągu pracę N. Maryucy ⁶⁾, mając z początku do czynienia z gotowymi już estrami metylowemi kwasów, otrzymanych przez utlenianie pinenu nadmanganianem potasowym. Wyniki tej pracy potwierdziły w zupełności rezultaty Baeyera, co do kwasu α -pinonowego. Oprócz tego zostało wtedy dowiedzione, że kwas ten nie jest jedynym głównym produktem utlenienia pinenu, a że równolegle z kwasem α -pinonowym tworzą się większe lub mniejsze ilości innych ketokwasów, z których jeden, $C_9H_{14}O_3$, był wszechstronnie zbadany i nazwany kwasem pinononowym ⁷⁾. Oprócz tego otrzymano jeszcze bardzo nieznaczne ilości ketokwasu, który według badań Jerczykowskiego topił się w 59° i tworzył oksym krystaliczny z punktem topliwości, leżącym około $120^\circ C$.

Baeyer, otrzymawszy razem z kwasem α -pinonowym i kwas pinoylo-mrówkowy, uważa ten ostatni, na zasadzie wzorów podanych przez siebie dla kwasu α -pinonowego i pinowego, za normalny produkt przejściowy utlenienia pierwszego na drugi.

Rozpoczynając pracę niniejszą pod kierunkiem prof. Wagnera, dąży-



¹⁾ *Ż.* **26**, 348; *Ibid.* **28** 494.

²⁾ *Ber. B.* **29**, 14.

³⁾ *Ber. B.* **29** 119.

⁴⁾ *Ber. B.* **29**, 259.

⁵⁾ *Ż.* **28**, 484.

⁶⁾ *Ż.* **26** 327.

⁷⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}-\text{CO}$

$\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ \text{COOH} \text{CH}-\text{CH}_2 \text{CH}_3. \end{array}$

łem do otrzymania kwasu pinonowego i zbadania produktów utlenienia tego ostatniego. Jednakże pomiędzy ciałami powstałymi przez utlenianie pinenu w warunkach niżej podanych nie udało mi się zupełnie znaleźć kwasu pinonowego. Wobec tego głównie zwróciłem uwagę na jeden z mało zbadanych ketokwasów i zarazem określiłem raz jeszcze ¹⁾ związek pomiędzy kwasem α -pinonowym i pinowym.

Roztwór ²⁾ 350 g nadmanganianu potasowego w 8 l wody był ogrzewany do 30° C; do niego wlewano odrazu 150 g pinenu, otrzymanego z terpentyny francuskiej (temp. wrzenia 154—157°; 758—762 mm ciśnienia) i następnie silnie klócono, posiłkując się motorem. Utlenienie trwało 1½ godziny; w trakcie tego temperatura podnosiła się do 42° i 48°, wobec czego trzeba było ochładzać butlę mokremi płótnami. W ten sposób utleniłem 750 g pinenu.

Tlenki manganowe zostały odessane; otrzymany roztwór, prawie zubożętniony rozcieńczonym kwasem siarkowym, odparowano na kąpieli wodnej do 1/70 objętości pierwotnej. Roztwór soli potasowych kwasów organicznych rozłożono słabym H₂SO₄ i kilkanaście razy wyklócono eterem. Z tej manipulacji otrzymano około 500 g produktu, składającego się z nielotnych kwaśnych i obojętnych produktów utlenienia. Z nich zapomocą niewielkiej ilości wody i nadmiaru węglanu sodowego kwaśnego usunięto nierozpuszczalną sól sodową kwasu nopinowego ³⁾, a następnie eterem wyciągnięto produkty obojętne. Ciała te przedstawiają się w postaci niezbyt gęstej cieczy o przyjemnym delikatnym zapachu. W skład ich, oprócz pinenoglikolu i innych, wchodzi także i aldehyd, redukujący tlenek srebrowy i dający odpowiednie zabarwienie z kwasem fuksynosiarkowym. Pragnąc wydzielić go z mieszaniny, musiałem utlenić go na kwas. W tym celu produkty obojętne zostały rozrobione w wodzie i pozostawione tak na 1½ roku. Przez ten czas mieszanina była kilka razy nasycana potażem i ekstrahowana eterem. W tych jednakże warunkach aldehyd nie utlenia się zupełnie.

Sole sodowe kwasów organicznych były następnie wyciągane spirytusem. Pierwsze 7 wyciągów były ciekłe; następne, od 8—30, krystaliczne. Wyciągi ciekłe częściowo rozłożono kwasem siarkowym (7 razy po 10 g H₂SO₄ + 20 g H₂O) i kwasy wolne wyciągano eterem; wyciągi początkowe w krótkim czasie wykrystalizowały się; odessany od kryształów syrop wysuszono nad Na₂SO₄ w roztworze eterowym i poddano destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym (14 mm); otrzymano dwie frakcje, które się z biegiem czasu wykrystalizowały:

1) 184°—188°, 2) 188—189°,

Pozostałe wyciągi eterowe podczas destylacji w próżni ulegały rozkładowi.

¹⁾ Jerczykowski: „O utlenianiu kwasu α -pinonowego i t. d.“. Ber. B. 29, 1907.

³⁾ Ber. B. 29, 25; Ibid. 29, 1213.

²⁾ Ber.

Kryształy zebrane zostały rozpostarte na płytkach glinianych; po zdjęciu z tych ostatnich topiły się w temp. około 70°C . Tak niski punkt topliwości kryształów dowiódł, że nie jest to czysty kwas α -pinonowy, ani też mieszanina tego ostatniego z kwasem pinonowym, gdyż temperatury topnienia tych kwasów są $103,5^{\circ}$ i 129° . Należało więc mniemać, że w skład mieszaniny oprócz obudwu lub jednego z wyżej wymienionych kwasów, wchodzi jakiś kwas o niskim punkcie topliwości. Wobec takich rozważań, w celu rozdzielenia mieszaniny, a ściślej mówiąc, w celu wydzielenia kwasu α -pinonowego, użyto estru azotawo-etylowego, w którym kwas α -pinonowy prawie się nie rozpuszcza. W rezultacie tego działania na sączku pozostał kwas α -pinonowy, a w przesączu, po wyparowaniu rozpuszczalnika, otrzymano kryształy w postaci dużych pryzmatów. Wyciśnięto je w bibule i oznaczono punkt topliwości 57° . Po wielokrotnej krystalizacyi z cieplej ligroiny temperatura topnienia podniosła się do $67,5$ — 68° .

Rozbiór kwasu dał następujące rezultaty:

0,189 g produktu dały		0,443 CO_2 i	0,1505 H_2O
0,1702 g " "		0,3992 CO_2 i	0,1332 H_2O
Znaleziono:		Obliczono:	
I	II	C	H
C = 63,92;	63,96	dla $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ —	65,21; 8,70
H = 8,85;	8,64.	" $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ —	63,23; 8,23.

Z ciepłego roztworu wodnego, po ochłodzeniu, kwas wydziela się w postaci oleju, który pomału krystalizuje się w duże pryzmaty. Dobrze rozpuszcza się w eterze, w estrze azotawo-etylowym, w wodzie gorącej (łatwiej niż kwas α -pinonowy), topiąc się przed rozpuszczeniem; prawie nie rozpuszcza się w zimnej ligroinie; z cieplej ligroiny dobrze się krystalizuje w postaci niewielkich cienkich pryzmatów.

0,4 g kwasu ($67,5$ — 68°) rozpuszczono w 7,4 g alkoholu (99,8%); roztwór ten w rurce 10 cm skręcał płaszczyznę polaryzacyi na lewo o $3^{\circ}30'$.

Z kwasu tego otrzymano krystaliczny oksym następującym sposobem: 1,4 g chlorowodoru hydroksylaminu i 5 g octanu potasowego rozpuszczono w kwasie octowym, rozcieńczonym małą ilością wody; do tej mieszaniny dolano roztwór 2 g kwasu w kwasie octowym. W kilka godzin z roztworu osiadło mnóstwo cienkich igielkowatych kryształów oksymu.

Oksym ten doskonale rozpuszcza się w alkoholu metylowym, cokolwiek trudniej w eterze; w ligroinie jest prawie nierozpuszczalny; dobrze krystalizuje się z mieszaniny alkoholu metylowego z eterem; łatwo można go oczyścić zapomocą kilkakrotnej krystalizacyi ze słabego wodnego spiryтусu: po wyparowaniu tego ostatniego oksym wydziela się w postaci dużych blaszek o punkcie topliwości 123° — 124° .

Rozbiór oksymu dał następujące rezultaty:

0,2164 g produktu dały		0,015 g N
0,2272 g " "		0,4983 CO_2 i 0,1726 H_2O .

Znaleziono:

C = 59,81

H = 8,44

N = 6,93

Obliczono dla $C_{10}H_{17}O_3N$:

C = 60,30

H = 8,54

N = 7,03.

Temperatura topliwości ketokwasu przed oczyszczeniem go, temperatura topliwości oksymu, otrzymywanie kwasu w postaci oleju po wyparowaniu roztworów nasyconych, znalezienie go w tych samych frakcjach, co i α -pinonowy,—wszystko to zniewala do przypuszczenia, że wyżej wymienione ciało jest identyczne z ketokwasem, wspomnianym przez Jerczykowskiego ¹⁾. Różnicę w punkcie topliwości podanym przez tego ostatniego (59—60°) i zauważonym przeze mnie (67,5—68°), można objaśnić tem, że Jerczykowski otrzymał minimalną ilość tego ketokwasu, ja zaś posiadałem go tyle, że mogłem doprowadzić do tego stopnia czystości, że topił się w granicach połowy stopnia.

Jeżeli przypuszczenia co do tożsamości otrzymanego przeze mnie ketokwasu i wyżej wymienionych są zgodne z prawdą i jeżeli zwrócimy uwagę na wyniki rozbioru oksymu tego ketokwasu, to dojdziemy do wniosku, że ów ketokwas należy rozpatrywać, jako nowy izomeron kwasu α -pinonowego.

Z drugiej znów strony fakt, że pomiędzy produktami utlenienia pinenu nie udało mi się wynaleźć najmniejszych nawet śladów kwasu pinonowego i niezupełnie ściśle wyniki rozbiorów mojego ketokwasu nie pozwalają bezsprzecznie orzec, że ciało to posiada 10 atomów węgla w cząsteczce. Być może, że kwas badany, chociaż topił się w granicach półstopnia, nie był jednak ciałem jednorodnem. Nie bacząc na te trudności, mam nadzieję, że z czasem uda mi się oznaczyć skład i budowę tego ketokwasu.

Kwas α -pinonowy, po oddzieleniu go od wyżej opisanego ketokwasu i oczyszczeniu zapomocą krystalizacji, pod względem własności fizycznych zgadzał się w zupełności z kwasem opisanym przez Baeyera. A mianowicie: topił się w 103,3—104,5°, dał oksym krystaliczny o p. topl. 150° i był optycznie nieczynny.

Utlenianie kwasu α -pinonowego na pinoylomrówkowy było prowadzone w warunkach, podanych przez Glücksmanna ²⁾ dla utleniania pinakolinu na kwas trójmetylopyrogronowy. Otrzymany z tej reakcji ciekły kwas pinoylomrówkowy został oczyszczony zapomocą połączenia go z $KHSO_3$ i następnego rozkładu tego związku krystalicznego; kryształy kwasu pinoylomrówkowego tworzą się, gdy do syropu, wstrząsając, dodamy kilka kropel wody. Przekrystalizowany z eteru i chloroformu posiadał p. topl. 73°—76°; nie zwracał płaszczyzny światła spolaryzowanego.

W celu przeprowadzenia kwasu terpinoylomrówkowego w homoterpi-

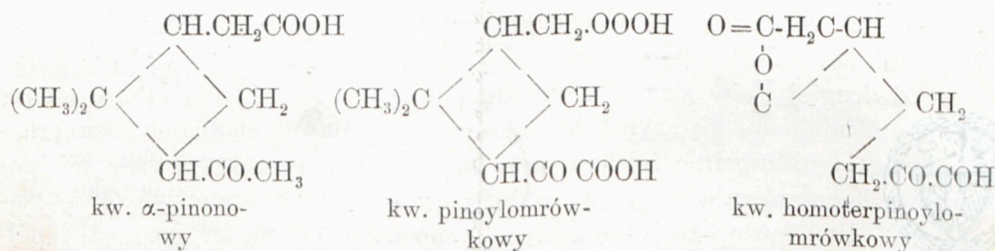
¹⁾ „Produkty kwaśne utleniania pinenu“ str. 10.
mie 10, 781.

²⁾ Monatshefte f. Che-

noylomrówkowy, gotowano pierwszy w przeciągu $\frac{1}{2}$ godziny z 10 częściami 10% kwasu siarkowego. Po nasyceniu wystygłego roztworu siarczanem amonowym, kwas homoterpinoylomrówkowy osiadł w postaci kryształów blaszkowatych. Odessano je, przemyto niewielką ilością wody i wysuszono. Z wodnego roztworu kwas homoterpinoylomrówkowy osiada w postaci pryzmatów.

Z końcowych (od 7 do 30) wyciągów spirytusowych kwasów organicznych, otrzymanych podczas utleniania pinenu, zwykłym sposobem wydzielono kwas, który wykrystalizował się po kilku miesiącach. Kwas ten okazał się zupełnie identycznym z wyżej opisanym kwasem pinoylomrówkowym, otrzymanym przez bezpośrednie utlenienie kwasu α -pinonowego: z KHSO_3 otrzymano charakterystyczny związek krystaliczny, z punktem topności około 75° ; przez hydratację otrzymano z niego kwas homoterpinoylomrówkowy.

Nie ulega tedy wątpliwości, że kwas pinoylomrówkowy jest pierwszym najbliższym produktem utlenienia kwasu α -pinonowego:



Ze wszystkiego wyżej powiedzianego wynika, że podczas utleniania pinenu zapomocą obojętnego nadmanganianu potasowego rozpada się pierścień sześciometylowy, gdy czterometylenowy pozostaje nienaruszony; ten ostatni nie rozpada się również i przez utlenianie kwasu α -pinonowego i dopiero działanie kwaśnego środowiska i wyższej temperatury sprowadza rozerwanie się pierścienia czterometylenowego, jak to widzimy podczas przejścia kwasu pinoylomrówkowego w kwas homoterpinoylomrówkowy.

Nowe środki lekarskie w r. 1902—1903.

Ubiegłe dwulecie znów dostarczyło nam sporej ilości środków lekarskich.

W dziedzinie środków przeciwgorączkowych przeważnie dążono do otrzymania preparatów chinowych, mających własności fizyologiczne chininy, bez gorzkiego jej smaku. Otrzymany przez elberfeldzkie fabryki farb ¹⁾ ester chinowy kwasu salicylowego $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{OC}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O} \end{array}$ odpowiada powyższym warunkom na równi z e u-

¹⁾ D. R. P. 137207