

Kazimierz Sławiński.

## O nienormalnych zjawiskach w grupie związków terpenowych w świetle rozszerzonej teorii Thielego \*).

Sur les phénomènes anormales dans le groupe des terpènes.

Terpeny mają opinię związków nietrwałych, zmiennych, łatwo przekształcających się wzajemnie, jednym słowem trudnych do badań strukturalnych. Opinia ta nie jest zupełnie słuszna. Szereg terpenów daje normalne produkty rozbudowy, nadające się całkowicie do ustalenia wzorów strukturalnych. Taką złą opinię wyrobiły terpenom głównie dwa związki: kamfen i pinen—ten najpospolitszy z terpenów.

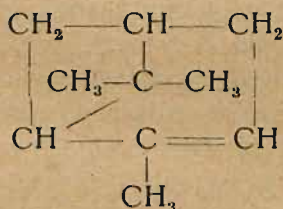
Pinen i kamfen mają za sobą olbrzymi materiał doświadczalny, spletany wzajemnymi przejściami w jeden węzeł, nie dający się przez długie lata rozwikłać. Dopiero P. Wagner, w okresie lat 1894—1902, na podstawie materiału doświadczalnego innych badaczy i wyników prac własnych, uporządkował cały materiał i, ustalając wzory dla najważniejszych terpenów, ustalił również wzory kamfenu i pinenu.

Wzory Wagnerowskie pinenu i kamfenu, jakkolwiek nie usprawiedliwiają powstawania licznych bardzo ważnych pochodnych, przetrwały 25 lat i dziś są również uważane za jedynie słuszne. Z tego co powiedzieliśmy należałoby wnioskować, że wzory podane przez Wagnera są niedostatecznie unotywowane, a więc nieusprawiedliwione. Taki wniosek byłby jednak zupełnie błędny. Wzór kamfenu, a zwłaszcza wzór pinenu jest

---

\*) Wykład wygłoszony na I-ym Zjeździe Chemików Polskich w dniu 4-ym kwietnia 1923 r.

całkowicie udowodniony i oparty na pełnym materiale, w którego łańcuchu nie brak ani jednego ogniwa. Pinen utlenia się na glikol, kwas  $\alpha$ -pinonowy, pinoilomrówkowy, pinowy i pinononowy, wreszcie nopinowy-dwumetyloczterometylenodwukarboksyłowy. Jest to cykl całkowity, z którego wynika, że w pinenie mamy kombinację jednometylowanego pierścienia sześciometylenowego o jednym wiązaniu etylenowym z dwumetyloczterometylenowym pierścieniem. Zgodnie z naszymi pojęciami o zdolnościach reagowania, najpierw przyłączają się dwie grupy OH do nienasyconego pierścienia sześciometylenowego i powstaje glikol, który następnie utlenia się i następuje stopniowa rozbudowa pierścienia sześciometylenowego, pierścień zaś czterometylenowy pozostaje do końca bez zmiany. Prócz jednak tego typu pochodnych bezsprzecznie dowodzących ustalonej przez P. Wagnera budowy pinenu

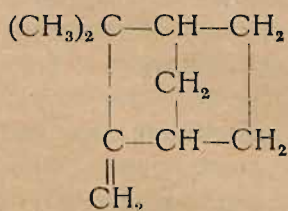


znamy jeszcze inne, których powstawania wzór P. Wagnera zupełnie nie usprawiedliwia. Do nich np. należy: sobrerol, terpineol, reprezentujące typ pochodnych, powstających jakoby kosztem pierścienia czterometylenowego (2:8) z zachowaniem wiązania etylenowego 1:6; chlorek bornylu, bromek pinenu, które zdaniem G. Wagnera<sup>1)</sup> mają powstawać w ten sam sposób tylko z tem dopełnieniem, że pierwotne produkty ulegają dalszemu wewnętrznemu przekształceniu. Dlaczego jednak tak się dzieje, co usprawiedliwia, że w tych wypadkach pierścień czterometylenowy jest czynniejszy, niż wiązanie etylenowe, które dopiero w drugiej fazie nabiera zdolności do reagowania, na te pytania odpowiedzi nie mamy.

To samo da się powiedzieć o zachowaniu się kamfenu, którego dwoistość zarysowuje się wyraźnie już przy utlenianiu. Daje on dwa glikole, dwa kwasy i łatwo przekształca się w po-

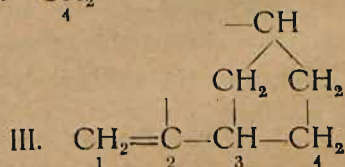
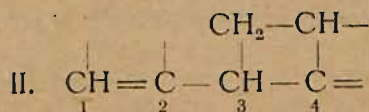
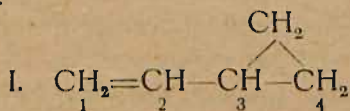
1) Ber. Ber. 32, str. 2523.

chodne bornyleny. Uwzględniając tylko jeden kierunek utleniania, Wagner nadal kamfenowi wzór, który ten szereg usprawiedliwia



powstawanie zaś drugiego kwasu, kwasu kamfenokamforowego ma się odbywać drogą złożonej izomeryzacji, której dany wzór nie usprawiedliwia.

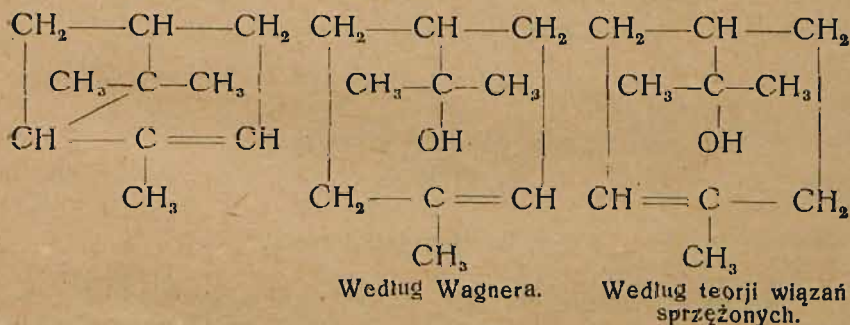
Wznawiając pracę w dziedzinie terpenów w nowozorganizowanej pracowni Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie, przystąpiłem do rewizji wzorów terpenowych i rozwiązania trudności, jakich nam te wzory nastroczą. Uznając wzory te za słuszne, trzeba było w samych wzorach szukać przyczyn, które usprawiedliwiałyby *dwoistość* zachowania się niektórych terpenów. Obserwacja wzorów naprowadziła mnie na przypuszczenie, że *dwoistość* tych związków uzależnia obecność układu, złożonego z pierścienia i wiązania etylenowego w położeniu sprzężonym. *Jeżeli założymy, że pierścień w układzie sprzężonym może odgrywać rolę analogiczną do wiązania etylenowego, to dwoistość takiego układu byłaby wprost koniecznością.* Mojem zdaniem, takie założenie jest zupełnie usprawiedliwione, ponieważ układ etylenowy jest niczem innym, jak najprostszym układem pierścieniowym. *Takie ujęcie sprawy nie wymaga żadnych sztucznych założeń, jest normalnem rozszerzeniem teorii Thielego i daje możliwość wytłumaczenia wielu tak zwanych zjawisk anormalnych nie tylko w szeregu terpenowym, lecz i w innych związkach posiadających układy sprzężone nowego typu:*



Układ I odpowiada winylotrójmetylenowi. Związek ten był otrzymany i badany przez G. Gustawsona<sup>1)</sup>. Okazało się, że przy utlenianiu dał produkty nienormalne; obok glikolu powstał kwas bursztynowy, glutarowy i  $\gamma$ -oksyglutarowy. Co do glikolu nie zostało ostatecznie ustalone, czy istotnie był to  $\alpha$ -glikol. Otrzymanie cyklopentanonu z bromku tego glikolu pod wpływem tlenku ołowiu i wody<sup>2)</sup>, przemawia raczej za następującą budową bromku, ew. glikolu:  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$ , czyli że glikol G. Gustawsona mógł być  $\gamma$ -glikolem. Nie wdając się w dalsze szczegóły powstawania nieoczekiwanych kwasów z winylometylenu stwierdzam, że związek ten *jest taksamo nienormalny jak pinen i kamfen i zda się potwierdzać słuszność mojego założenia co do istnienia układów sprzężonych, złożonych z wiązania etylenowego i pierścienia trójmetylenowego.*

Układ II odpowiada pinenowi. Mamy tu do czynienia z wiązaniem etylenowym i pierścieniem czterometylenowym. Wychodząc z naszego założenia np. terpineol nie powstawałby kosztem pierścienia czterometylenowego, który winien być trwalszy niż wiązania etylenowe, lecz kosztem sprzężonego wiązania.

W pierwszym wypadku cząsteczka wody przylączałaby się do węgli: 2 i 8 w drugim do 6 i 8.

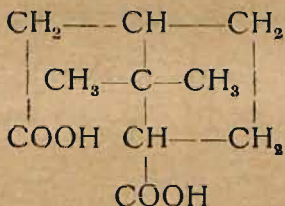
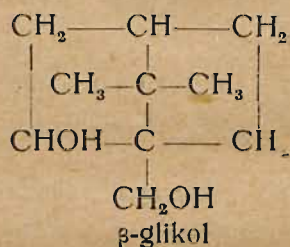
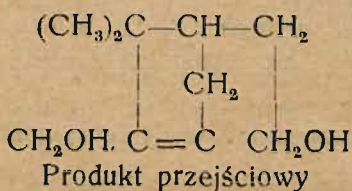
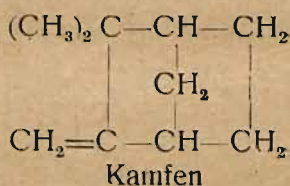
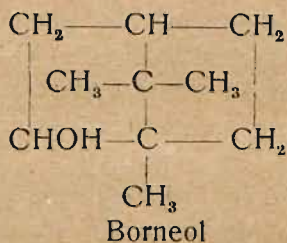
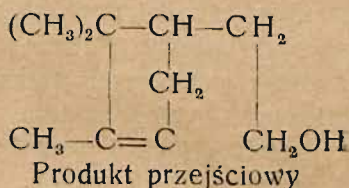
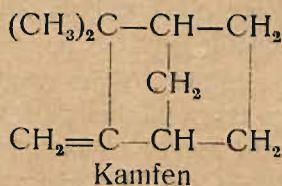


Układ III odpowiada kamfenowi. Jest to zestawienie wiązania etylenowego z pierścieniem pięciometylenowym. Powstawanie związków typu nienormalnego odbywałoby się kosztem wiązania sprzężonego w położeniu 1:4.

1) Journal f. Prakt. Chemie 44. 296—298.

2) Journal. f. Prakt. Chemie 56. 93—94.

W ten sposób powstałby z kamfenu borneol, kwas kamfenokamforowy i inne pochodne typu:



Kwas kamfenokamforowy.

Na razie ograniczymy się do tych kilku przykładów, zaznaczamy jednak, że w dziedzinie mniej pospolitych terpenów mamy prawdopodobnie takie same układy w fenchenie, sobinie i innych związkach, które wymagają zarówno doświadczonego opracowania, jak też i specjalnego omówienia. Pracownia nasza będzie się starała opracować te zagadnienia z punktu widzenia rozszerzonej teorii wiązań sprzężonych Thielego.

### Resumé.

La structure des hydro-carbures terpéniques  $C_{10}H_{16}$  est stabilisée en vertu de gigantesque matériel expérimental et on peut la considérer absolument juste.

Mais les terpènes, le plus commun: pinène et camphène, démontrent une certaine anomalie. A côté des dérivés normaux on reçoit aussi des dérivés dont leurs formation n'est pas possible de justifier et on ne les peut pas réconcilier avec les formules maternelles.

Par exemple il n'est pas justifié le rompement du noyau tetracarbonique dans le pinène, lorsque la liaison éthylenique reste intacte: sobrérol, terpinéol et autres. Le mécanisme de la formation du chlorure de bornyl du pinène n'est pas aussi satisfaisant expliqué.

On peut dire la même chose de la formation du bornéol et de l'acide camphène-camphorique du camphène.

On obtient entièrement une explication des phénomènes anormales, si on introduit une conception élargée des liaisons conjuguées de Thiele dans ce sens, que les noyaux réunis avec liaisons conjuguées donnent le même effet comme deux liaisons conjuguées éthyléniques.

