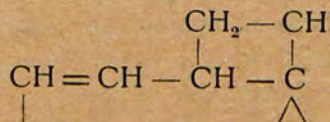


Kazimierz Sławiński

W sprawie budowy terpenów dwupierścieniowych.

G. Dupont¹⁾ poruszył sprawę budowy terpenów dwupierścieniowych i podał dwie hipotezy, które mają tłumaczyć zmienność tych związków i wielokierunkowość ich reakcji. Ponieważ na Zjeździe Chemików Polskich w Warszawie²⁾ poruszałem tu sprawę, nie znając pracy G. Duponta, przeto uważam za właściwe ponowne omówienie tego ważnego zagadnienia i zestawienie jego poglądów i moich na te przyczyny, które mają decydować o tem niezwykłym zachowaniu się tych, tak pozornie prostych związków.

G. Dupont stoi na stanowisku, że jakkolwiek układ cząsteczek terpenów dwupierścieniowych, podany przez Wagnera, jest słuszny, dotychczasowe jednak wzory nie wyrażają ich funkcji należycie i tak samo jak ja przypuszcza, że przyczyną nienormalności tych związków leży w położeniu wiązania mostkowego, związanego z węglem sąsiadującym z wiązaniem etylenowym, np. w pinenie:



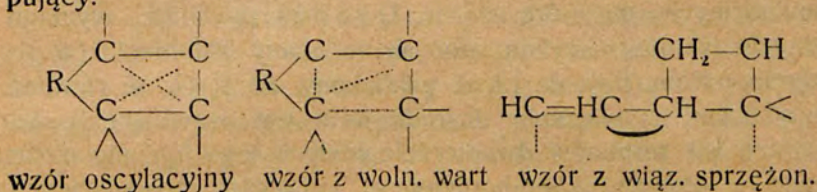
Gdy jednak taki pogląd doprowadził mnie do wniosku, że układ ten należy uważać, jako układ sprzężony zmodyfikowany w ten sposób, że pierścień w nim może odgrywać rolę analogiczną do tej roli, jaką odgrywa wiązanie etylenowe; po-

1) Bul. Soc. Chem. France 4^série t. XXXI—XXXII 9—897.

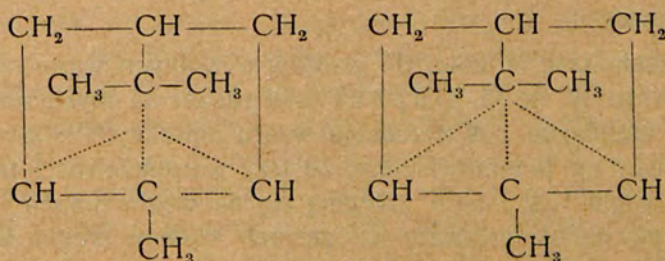
2) Wydawnictwo Zjazdu 3—6 kwietnia. Rocznik Chemji t. 3.

nieważ wiązanie etylenowe jest najprostszym pierścieniem i w ten sposób starałem się wytłumaczyć wszelkie trudności. G. Dupont w tym celu podał dwie hipotezy: oscylacyjną i wolnych wartościowości.

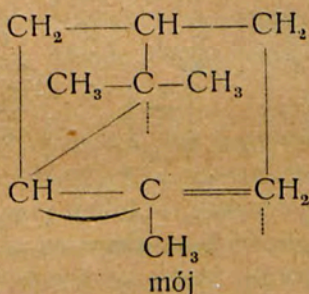
Ideje nasze graficznie przedstawiają się w sposób następujący:



Wzór zaś np. pinenu:



G. Dupont'a

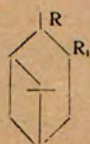


G. Dupont, wskazując dwa schematy, nie zdecydował się ostatecznie na żaden. Gdy bowiem w ciągu całej swej rozprawy, posiłkuje się wzorami o wolnych wartościowościach, w końcu wraca do teorii wiązań oscylacyjnych i stara się wykazać pewne podobieństwo między wzorami benzolu, pirydyny i innych, a wzorami terpenów dwupierścieniowych.

Ponieważ G. Dupont w swej rozprawie nie stosował

wzorów oscylacyjnych, ograniczę się przeto do ogólnej uwagi, że analogja, wskazana przez niego, ani pod względem formalnym, ani istotnym wystarczającą nie jest. Gdyby analogja ta istniała, związki dwu tych grup musiałyby mieć własności analogiczne, co jak wiadomo, niema miejsca. Budowa wzorów oscylacyjnych, na które się p. Dupont powołuje, wymaga pełnych układów oscylujących, jak to mamy w benzolu (w pirydynie, pyrolu, tiofenie i t. d. zakładamy, że S, O, N, również biorą udział w wiązaniu dośrodkowym ew. oscylującym), we wzorach zaś terpenów dwupierscieniowych tego być nie może nawet w pinenie, a tembardziej w związkach posiadających wiązanie etylenowe w łańcuchu bocznym, w których w najlepszym razie możemy w sferę oscylacji wprowadzić tylko trzy wartościowości.

Przechodząc z kolei do wzorów o wolnych wartościowościach, widzimy, że G. Dupont miał raczej na myśli wartościowości ułamkowe, coś w rodzaju wzoru naftaliny Thielego. Ze schematu np. pinenu widzimy, że trzy wartościowości trzech atomów węgla 1, 2 i 6-go zbiegają się na węglu 8-mym i mają tworzyć układ nietrwały z czterech atomów węgla, który, zdaniem G. Duponta, powinien dawać pięć typów reakcji:



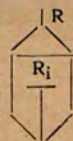
1. Typ
pinanu



2. Typ
kamfanu



3. Typ
sobrerolu



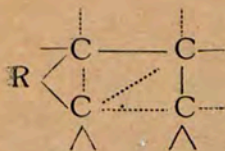
4. Typ?



5. Typ
mentanu

Typy te mają tłumaczyć nie tylko postawianie znanych pochodnych pinenu, ale nawet wskazywać nowe np. nieznaną typ 4-ty.

Jeżeli zgodzimy się nawet na zupełnie dowolne założenie G. Dupont'a, że trzy wartościowości trzech atomów węgla w pinenie zbiegają się na węglu 8-ym (dlaczego właśnie na 8-ym), to i tak nie możemy się zgodzić ani na uschematyzowanie, ani dalszy bieg jego myśli. Podany schemat jest nie



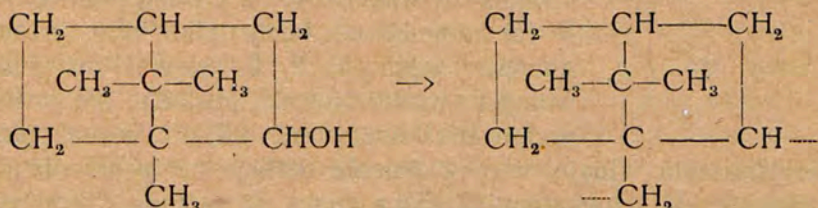
wystarczający. Z treści bowiem założenia wynika, że winien być: t. j. wolne wartościowości (ułankowe) będą tylko przy trzech atomach węgla (1, 2, 6), węgiel zaś 8-my wolnych wartościowości posiadać nie może, przeto nie może brać udziału w reakcjach przyłączania. Gdyby więc w pinenie reakcje miały przebiegać zgodnie ze schematem G. Dupont'a, to te typy, które wytwarzają się przy udziale węgla 8-go powstawałyby nie mogły t. j. nie mogłyby powstawać te pochodne pinenu, które daje najłatwiej, a mianowicie: sobrerol, terpineol, terpina i inne (Typ 3 i 5). Z pozostałych typów 4-ty nie istnieje, pierwszy nie wymaga żadnych uzasadnień, pozostaje przeto typ 2-gi bornylenowy (niesłusznie zwany kamfanowym). Mechanizm powstawania związków tego typu, według schematu G. Dupont'a, niczem nie różni się od mechanizmu powstawania normalnych pochodnych pinenu (typ pinanowy) ponieważ węgle 1 : 2 = 2 : 6. Czy jednak takie stanowisko jest słuszne? Już Wagner¹⁾ wypowiedział przypuszczenie, że powstawanie tych związków jest procesem wtórnym, wtedy jednak było rzeczą niezrozumiałą, dlaczego reakcja wtórna ma miejsce. Jeżeli jednak zgodzimy się na to, że w pinenie mamy układ sprzężony, przegrupowujący się podczas przyłączania do atomów węgla 2 : 8, to powstawanie układu bornylenowego będzie dla nas zupełnie zrozumiałe.

Schematy G. Dupont'a dla pozostałych terpenów dwupierścieniowych, posiadających wiązanie etylenowe w łańcuchu bocznym 1 : 7, jeszcze mniej są prawdopodobne, przewidują jeszcze większą ilość nieznanych pochodnych i nastroczają te same wątpliwości, o jakich mówiłem przy pinenie; to też omawiać ich szczegółowo nie będę i tylko zatrzymam się nieco dłużej na kamfenie.

W zastosowaniu do kamfenu G. Dupont nie rozwija całkowicie swej hipotezy i cały nacisk kładzie na powstawanie kamfenu z borneolu. Twierdzi on, że po odjęciu wody od borneolu (od atomów węgla 2 : 7) wiązanie między atomami węgla

1) Berl. Ber. 32, 3323.

1:6 znajduje się między dwoma węglami o wolnych wartościowościach i dlatego może oscylować.



Już na pierwszy rzut oka widzimy, że ani wzór borneolu ani przypuszczalny produkt przejściowy nie ma tych warunków, które zdaniem autora są niezbędne do wytworzenia zmiennego układu dwupierścieniowych terpenów, wiązanie zaś 1:6 leży nie między 2:7, jak tego chce autor, lecz między 2:7 ew. 5, z których ten ostatni (5) wolnej wartościowości nie posiada.

Na zakończenie chciałbym jeszcze zwrócić uwagę na twierdzenie G. Dupont'a, że jego hipotezy nie są nowe, że wielokrotnie były stosowane z powodzeniem w wypadkach, gdy zwykle wzory strukturalne zawodziły np. w grupie związków aromatycznych, heterocyklowych i t. d. Twierdzenie to nie jest słuszne. Obie teorie G. Dupont'a, w tej formie, w jakiej je stosuje do terpenów dwupierścieniowych, mają dużo cech nowych (układy oscylujące częściowo, zbieganie się trzech wartościowości trzech różnych atomów na jednym węglu), na które tem trudniej się zgodzić, że w istocie nie przyczyniają się zupełnie do wyjaśnienia tych zagadnień, dla których zostały powołane, a raczej samo zagadnienie komplikują, wprowadzając możliwość względnie konieczność powstawania jeszcze nowych i nieznanych typów pochodnych terpenów dwupierścieniowych. Mam to przeświadczenie, że zaproponowane przezemnie rozszerzone pojęcie wiązania sprzężonego, całkowicie zgodne z założeniem teoretycznym, przewidując tylko tyle rozwiązań, ile w istocie znamy, prościej tłumaczy wszystkie zawile przekształcenia terpenów dwupierścieniowych.

Zusammenfassung.

Zur Aufklärung sog. anormalen Erscheinungen in der Gruppe der bicyclischen Terpene, welche ich durch Vorhandensein von konjugierter Doppelbindung aus Aethylenbindung und eines Ringes erklären will, gibt G. Dupont zwei Hypothesen an: eine Oscillationshypothese und eine der freien Valenzen.

Diese beide Hypothesen — in der Form wie sie der Autor angibt — bieten gewisse theoretische Zweifel und sogar entwickelt, erklären sie nicht genügend das problem zu dessen Aufklärung sie berufen worden sind.

Die Oscillationshypothese stellt eine theoretische Sonderbarkeit vor, denn hier oscilliert nicht das ganze System, was man bei keinen anderen Gruppen begegnet. Die Hypothese der freien Valenzen wird durch Gruppierung von vier Kohlenstoffatome ausgedrückt wobei drei Valenzen von drei verschiedenen Kohlenstoffatomen auf dem vierten zusammentreffen. Praktische Auflösung der Angelegenheit der bicyclischen Terpene durch die Hypothese von G. Dupont führt zu dem Ergebnis, dass zahlreiche bekannte Derivate keine Rechtfertigung finden würden, dafür musste man neue bisher unbekannte Derivate erwarten. Meine Auslegung durch die modifizierte konjugirte Doppelbindung stimmt mit den theoretischen Voraussetzungen vollständigüberein und sieht nur die bekannte Zahl der Typen vor und erfüllt somit befriedigend die ihr angewiesene Rolle.

