

KAZIMIERZ SŁAWIŃSKI i SAMUEL HOF SZAJN.

O powstawaniu cis, cis-trans-pochodnych w grupie związków terpenowych.

Sur la formation des dérivés cis, cis-trans dans le groupe de
terpènes.

(Otrzymano 16.X.29).

Sprawa powstawania różnych przestrzennych izomerów, podczas stosowania do związków terpenowych metod Wagnera lub Würtza, została oświetlona przez Wagnera¹⁾ na podstawie przesłanek, opartych głównie na pracach Wallacha²⁾ nad bromkiem terpineolu i sobrerolu i pracach Wagnera i Sławińskiego³⁾ nad chlorohydrydami pinenu. Na podstawie tych prac Wagner doszedł do wniosku, że chlorowce i kwasy podchlorawcawe, przyłączając się do terpenów, dają cis-pochodne, związki zaś, powstające przez wprowadzenie grup wodorotlenowych za pomocą nadmanganianu, są cis-trans-izomerami. A więc, bromek terpineolu, bromek sobrerolu, dwuchlorohydryna pinenu, glikol pinolowy Wallacha są cis-izomerami, sobreretryt i trójoksy-heksahydrocymol Ginzberga, glikol pinolu Sławińskiego są cis-trans-izomerami. Za potwierdzenie słuszności swego poglądu uważał Wagner również wyniki pracy Ginzberga⁴⁾ nad dehydratacją trójoksyheksahydrocymolu, otrzymanego przez utlenienie terpineolu nadmanganianem potasowym. Jak wiadomo, Ginzberg stwierdził brak sobrerolu w produktach tej

¹⁾ Wagner, Berl. Ber. 32, 2064.

²⁾ Wallach, Lieb. Annal. 291, 353.

³⁾ Wagner i Sławiński, Berl. Ber. 32, 2064.

⁴⁾ Ginzberg, Berl. Ber. 29, 1195.

reakcji. Późniejsza moja praca¹⁾ nad produktami przyłączenia kwasu podchlorawego do terpineolu była dalszem potwierdzeniem słuszności tezy Wagnera, okazało się bowiem, że otrzymane przezemnie produkty dawały pochodne pinolu, a powstała glicerynę, na podstawie jej własności fizycznych, należało zaliczyć do cis-pochodnych.

Pomiędzy licznymi zgodnymi dowodami, przemawiającymi za słusznością tezy Wagnera, brak specjalnie wykonanych w tym celu doświadczeń porównawczych, które jedynie mogłyby ostatecznie i niezbicie udowodnić słuszność jego poglądów. Jako materiał wyjściowy do przeprowadzenia takich doświadczeń porównawczych nadają się izomery trójoksyheksahydrocymolów, które podczas dehydratacji winny zachowywać się różnie i tylko z cis-izomeru można oczekiwać powstawania sobrerolu. Przeprowadzenie tego dowodu o tyle jest jeszcze łatwiejsze, że Ginzberg zbadał już produkty dehydratacji jednego izomeru, pozostają więc do zbadania produkty dehydratacji drugiego. Ponieważ sprawa powstawania przestrzennych izomerów, w zależności od zastosowania różnych metod, wypłynęła w swoim czasie w związku z pierwszą moją pracą nad glikolami pinolu, chodziło mi przeto i chodzi o ostateczne potwierdzenie hipotezy Wagnera i w tym celu zaproponowałem studentowi p. Hofszajnowi otrzymanie trójoksyheksahydrocymolu metodą Würtza i zbadanie jego produktów dehydratacji. Przystępując do tej pracy, zdawaliśmy sobie sprawę z tego, że może nie uda nam się otrzymać pożądaną glicerynę, lecz zamiast niej może powstać bezpośrednio sobrerol, który, oczywiście, byłby dla nas zupełnie wystarczającym potwierdzeniem słuszności hipotezy Wagnera. Zadanie więc naszej pracy polegało na:

1. *Przygotowaniu bromku terpineolu.*
2. *Zacetylowaniu go metodą Würtza i zbadaniu otrzymanych produktów.*
3. *Dehydratacji ew. otrzymanej gliceryny.*

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Na podstawie poprzednich prac, było rzeczą znaną, że bromek terpineolu w warunkach Würtza nie acetyluje się, lecz traci dwie cząsteczki bromowodoru i daje pinol. Chcąc więc z bromku terpineolu otrzymać glicerynę metodą Würtza, należało przedewszystkiem zabezpieczyć reakcję od możliwości powstawania pierścienia pinolowego t. j. terpineol zesteryfikować i następnie dopiero bromować.

Acetylowanie terpineolu. Aby uniknąć dehydratacji, tak łatwej podczas esteryfikacji alkoholów trzeciorzędowych, do acetylowania terpineolu

¹⁾ K. Sławiński, Chemik Polski 1918 r. str. 108.

zastosowaliśmy metodę Einhorn'a i Hollada. Doświadczenie wykonaliśmy w następujący sposób. Do oziębionego lodem roztworu terpineolu (16 g) w mieszaninie pirydyny (16 g) i chloroformu (10 g) wkraplaliśmy mieszaninę chlorobezwodnika kwasu octowego (8 g) i chloroformu (10 g). Początkowo reakcja przebiegała bardzo burzliwie, każda dolana kropla powodowała silne rozgrzewanie i wydzielanie obfitego osadu, pod koniec reakcji przebieg stawał się spokojniejszy. W ten sposób przerobiliśmy trzysta g terpineolu. Produkt reakcji pozostawialiśmy na kilka dni w temperaturze pokojowej, następnie przemywaliśmy wodą, potem 5% kwasem siarkowym, wreszcie ługowaliśmy eterem. Wyciągi zobojętnialiśmy kwaśnym węglanem sodu, suszyliśmy na bezwodnym siarczanie sodowym i po odpędzeniu eteru i chloroformu, destylowaliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem. Trzecia destylacja (ciśn. 24 mm) dała następujące frakcje: 1. 80°—100° (24 g), 2. 100°—114,5° (8 g), 3. 114,5°—117° (b. mała) 4. 117°—119° (b. mała), 5. 119°—122° (101 g), 6. 122°—125° (60 g), 7. 125°—130° (b. mała), 8. 130°—132° (b. mała). W kolbie pozostała niewielka ilość substancji żywicowatej, która podczas dalszego ogrzewania ulegała rozkładowi. Wyniki frakcjonowania wskazują nam, że pomimo bardzo umiarkowanych warunków (w temperaturze zera) esteryfikacji, terpineol częściowo uległ dehydratacji (dwie pierwsze frakcje), częściowo nie uległ zmianie (3 i 4 frakcja) i tylko około 40% terpineolu uległo esteryfikacji (5 i 6 frakcja). Ogółem otrzymaliśmy 161 g octanu terpineolu, wrzącego w granicach 119°—125° pod ciśnieniem 24 mm.

Bromowanie octanu terpineolu. Otrzymany octan terpineolu bromowaliśmy w następujący sposób. Do oziębionego lodem roztworu 25 g octanu terpineolu w 25 g bezwodnego kwasu octowego wkraplaliśmy roztwór 21 g bromu w 24 g bezwodnego kwasu octowego. Otrzymany w ten sposób roztwór bromku octanu terpineolu w kwasie octowym acetylowaliśmy bezpośrednio.

Acetylowanie bromku octanu terpineolu staraliśmy się przeprowadzić w warunkach możliwie umiarkowanych. Całą ilość bromku octanu terpineolu przerobiliśmy porcjami w następujący sposób. Mieszaninę bromku 91 g, bezwodnego kwasu octowego 91 g i świeżo stopionego octanu sodowego 84 g umieszczaliśmy w kolbie kulistej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, i ogrzewaliśmy na kąpieli wodnej w ciągu 44-ch godzin. Po upływie tego czasu, zawartość kolby zadawaliśmy wodą, zobojętnialiśmy sodą i produkty acetylowania ługowaliśmy eterem. W ten sposób otrzymaliśmy dwa roztwory: 1. Eterowy, zawierający produkty acetylowania. 2. Wodny, zawierający octan i bromek sodowy. Dalsze badania otrzymanych produktów prowadziliśmy w ten sposób, że jedną porcję, odpowiadającą 94 g bromku, badaliśmy oddzielnie, pozostałe zaś, odpowiadające 200 g, badaliśmy łącznie.

Badania kontrolujące przebieg acetylowania. Aby zdać sobie sprawę z przebiegu reakcji, należało przynajmniej jakościowo zbadać produkty acetylowania i w wodnych roztworach oznaczyć zawartość bromu. Badania te wykazały, że produkty acetylowania zawierają znaczne ilości bromku, odbarwiają energicznie nadmanganian i posiadają przyjemny estrowy zapach.

Oznaczenie bromu w wodnych roztworach wykonaliśmy w następujący sposób. Objętość wodnego roztworu, otrzymanego z 94 g bromku, została doprowadzona do 1-go litra, objętość zaś z pozostałych 200 g do 2,1 litra. W obu tych roztworach oznaczyliśmy brom.

1.	a.	Wzięto 5 cm ³	roztworu	. .	Otrzymano 0,3651 g AgBr.
	b.	" 5 "	" "	" "	0,3624 g "
2.	a.	" 5 "	" "	. .	Otrzymano 0,3956 g "
	b.	" 5 "	" "	" "	0,3916 g "

Z oznaczeń tych wynika, że z 131 g bromu, zawartego w bromku octanu terpineolu, tylko 101,4 g przeszło do wodnego roztworu, co stanowi 76,9% ogólnej ilości bromu. Wobec takich wyników badań kontrolujących, postanowiliśmy powtórzyć acetylowanie w nieco odmiennych warunkach i zamiast octanu sodowego zastosowaliśmy octan srebra. W tym celu produkt acetylowania zadaliśmy w kolbie kulistej, zaopatrzonej chłodnicą zwrotną, 96 g octanu srebra, taką ilość kwasu octowego i ogrzewaliśmy na kąpieli wodnej w ciągu 34 godzin. Po upływie tego czasu, odsączyliśmy ciecz od osadu bromku i octanu srebra, przemyliśmy ją wodą, następnie zobojętniliśmy sodą i wysuszyliśmy na siarczanie sodowym. Wydzielony w ten sposób produkt acetylowania był płynny, posiadał przyjemny zapach estrowy, odbarwiał energicznie nadmanganian i zawierał jeszcze brom. Oznaczenie w nim bromu dało wyniki następujące:

- 0,6680 g produktu dało 0,1082 g AgBr, co stanowi 6,63% Br.
- 0,7420 g " " 0,1208 g " " " 6,66% Br.

Wobec wyników analizy, świadczących o małej zawartości bromu, przystąpiliśmy do frakcjonowania produktów acetylowania. Po szeregu destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, pod ciśnieniem 21 mm otrzymaliśmy ostatecznie następujące frakcje:

1. 75°—80°; 2. 80°—90°; 3. 90°—100°; 4. 100°—115,5°; 5. 115,5°—125°; 6. 125°—135°; 7. 135°—150°; 8. 150°—160°; 9. 160°—165° (9 g); 10. 165°—170° (23 g); 11. 170°—175° (27 g); 12. 175°—180° (7,7 g). Powyżej 180° pozostawało w kolbie niewiele olejistej cieczy.

Wszystkie otrzymane w ten sposób frakcje były płynne i z wyjątkiem pierwszych trzech zawierały nieco bromu. Trzy pierwsze frakcje

(75°—100°) były dość duże (około 30 g) i posiadały charakterystyczny zapach pinolu, następnie od 100° do 160° (pięć frakcji) były małe i widocznie były to frakcje przejściowe, ostatnie cztery frakcje, stanowiące główny produkt (około 75 g), posiadały wyraźny zapach estrowy. Na podstawie wyników frakcjonowania postanowiliśmy: 1. Pierwsze trzy frakcje 75°—100° badać łącznie. 2. Pięciu następnym 100—160 nie badać. 3. Cztery ostatnie 160°—180° zbadać każdą osobno.

Badanie frakcji 76—100° pod ciśn. 21 mm. Z frakcji tych wydzieliśmy główną o typowych własnościach pinolu, wrzącą pod ciśn. 30 mm. 84—88°. Aby ostatecznie ustalić jej chemiczny charakter, zbromowaliśmy ją i otrzymaliśmy charakterystyczne rombowe kryształy bromku pinolu, topniejące w 93°, nie ulegało więc wątpliwości, że niższe frakcje stanowiły pinol.

Badanie frakcji: 160—165°, 165—170°, 170—175°, 175—180°, (21 mm). Zarówno temperatury wrzenia tych frakcyj, jak również ich zapach świadczyły o tem, że są to frakcje estrowe i dlatego postanowiliśmy je zmydlić. W tym celu każdą z osobna ogrzewaliśmy w ciągu pięciu godzin z 10% roztworem wodorotlenku baru. Po upływie tego czasu we wszystkich porcjach pozostało nieco nierozpuszczonego w wodzie produktu, który oddzieliśmy zapomocą sączenia przez mokry filtr. Ze wszystkich porcji otrzymaliśmy tylko 3 g nierozpuszczalnego w wodzie produktu i dlatego postanowiliśmy go nie badać, wodne zaś roztwory badaliśmy w następujący sposób. Przedewszystkiem straciliśmy potażem bar, węglan baru odsączyliśmy na Büchnerze, przesącz nasyciliśmy potażem i wylugowaliśmy eterem. Po oddestylowaniu eteru ze wszystkich porcji otrzymaliśmy znaczne ilości kryształów, które po oczyszczeniu na płytce kaolinowej i przekryształowaniu z acetonu topniały w 130—130,5°. Analiza tego produktu dała wyniki zgodne ze składem chemicznym sobrerolu:

0,2374 g produktu dało : 0,6168 g CO₂ i 0,2253 g H₂O.

Obliczono dla C₁₀H₁₈O₂:

C 70,52%

H 10,66%

Otrzymano:

70,85%

10,61%

Następujące cechy świadczą jeszcze o tem, że istotnie mamy do czynienia z sobrerolem: 1. Nienasycony charakter związku. 2. Zdolność barwienia kwasu siarkowego na kolor malinowo-czerwony. Posiadając dostateczne wskazówki co do tego, że otrzymany przez nas związek jest istotnie sobrerolem, postanowiliśmy ostatecznie ustalić jego charakter zapomocą szeregu przemian, dążąc do otrzymania, jako ostatniego ogniwa, *cis-pinolglikolu*. W tym celu zbromowaliśmy 7 g naszego produktu i otrzymany bromek ogrzewaliśmy z nadmiarem 20% roztworu wodorotlenku potasowego w ciągu pięciu godzin. Po upływie tego czasu, pro-

dukt reakcji oddestylowaliśmy z parą wodną i otrzymaliśmy ciężki płyn oleisty o charakterystycznym zapachu tlenku pinolu. Zebrany destylat zadaliśmy 2% kwasem siarkowym i pozostawiliśmy na dwanaście godzin. Po upływie tego czasu płyn oleisty całkowicie się rozpuścił i zginął zapach tlenku pinolu. Otrzymany w ten sposób produkt reakcji nasyciliśmy potażem i wylugowaliśmy eterem. Po oddestylowaniu eteru otrzymaliśmy oczekiwane kryształy glikolu pinolu Wallacha o t. t. 123°.

Analiza tego produktu dała wyniki zgodne z wzorem glikolu:

0,2035 g produktu dało 0,4819 g CO₂ i 0,1762 g H₂O.

Obliczono dla C₁₀H₁₈O₃: Otrzymano:

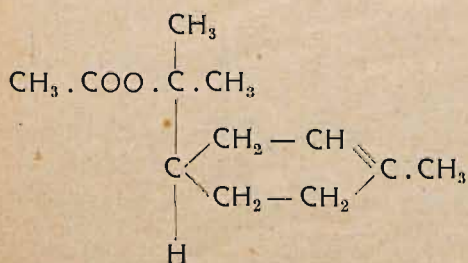
C 64,51% C 64,57%

H 9,67% H 9,63%

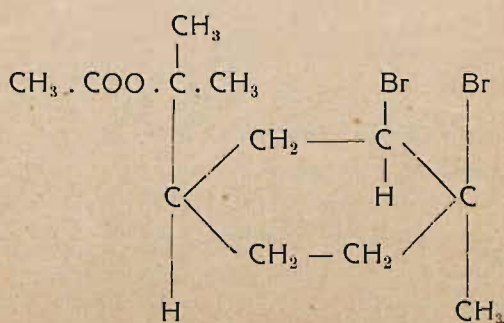
Cały przebieg tych reakcyj wymownie dowodzi, że otrzymany przez nas produkt bezpośredniego acetylowania bromku octanu terpineolu jest istotnie sobrerolem. Zarówno otrzymany bromek miał wszystkie cechy bromku sobrerolu, jak też otrzymany z niego tlenek był niewątpliwie tlenkiem pinolu, wreszcie produkt o t. top. 123°, ostatnie ogniwo tych przemian, był bezsprzecznie cis-glikolem Wallacha.

Ostateczne wyniki niniejszej pracy sprowadzają się do tego, że otrzymany przez nas sobrerol i pinol, w zestawieniu z wynikami pracy Ginzberga nad produktami dehydratacji trójksoheksahydrocymolu, otrzymanego przez utlenienie terpineolu nadmanganianem, stanowią dostateczny dowód słuszności tezy Wagnera, że metoda Würtza prowadzi do wprowadzenia nowych grup charakterystycznych w położenie cis, gdy bezpośrednie wprowadzenie grup wodorotlenowych metodą Wagnera daje cis-trans-pochodne.

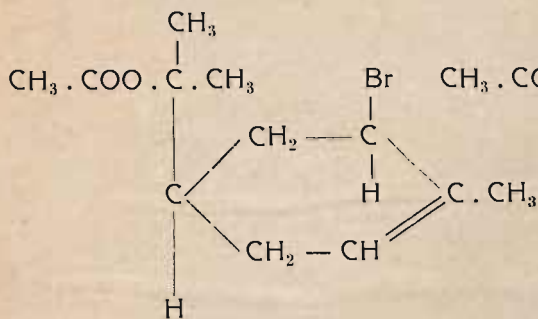
Przebieg naszych reakcyj przedstawiają następujące wzory przestrzenne:



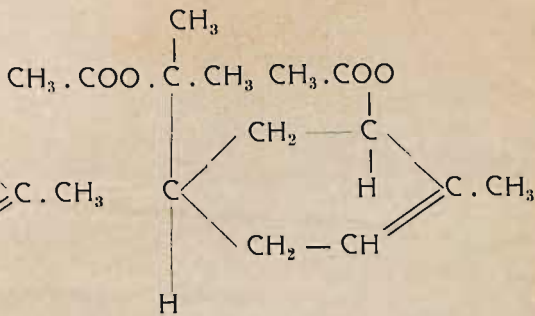
Octan α -terpineolu.



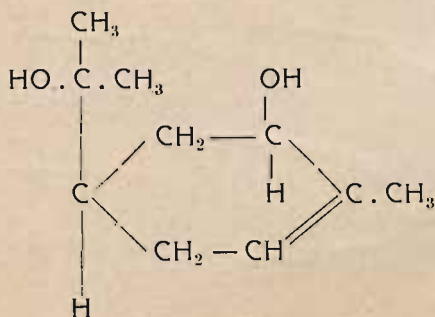
Cis-bromek octanu terpineolu.



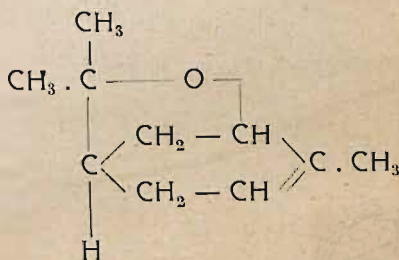
Produkt przejściowy.



Octan sobrerolu.



Sobrerol.



Pinol.

Zakład Chemji Organicznej Uniwersytetu
Stefana Batorego w Wilnie.

S u m m a r y.

We have shown, that the acetate of the bromide of the α -terpineol treated with sodium acetate is converted into sobrerol and pinol. That result put together with Ginsberg's research on the dehydration of tioxyhexahydrocymol, obtained by the oxydation (KMnO_4) of α -terpineol proves the right of the Wagner's thesis, that the Würtz's method for introduction the hydroxylgroups leads to the *cis*-derivatives, while the direct introduction of the above said groups by means of permanganate yields the *cis-trans*-isomerides.