K. SŁAWIŃSKI, J. PILICZEWSKI i W. ZACHAREWICZ.

# O obojętnych produktach utlenienia pinenu.

## Sur les produits neutres de l'oxydation du pinène.

(Otrzymano 1.IX.1931).

Systematyczne badania obojętnych produktów utlenienia pinenu doprowadziły do wniosku, że, zależnie od środków utleniających i warunków utleniania, kierunek reakcji się zmienia i ostatecznie otrzymujemy pochodne jednego z dwóch następujących typów: a) albo utlenia się wiązanie podwójne i powstają pochodne o budowie pinenowej, b) albo też utlenia się wiązanie sprzężone [1]) i powstają pochodne terpenów jednopierścieniowych.

Do pierwszego typu należy zaliczyć prace: a) Wagnera [2]) (utlenianie nadmanganianem), b) Harriesa [3]) (utlenianie ozonem), c) Blumanna [4]) i Wienhausa [5]) (utlenianie tlenem powietrza); do drugiego: a) Sobrero [6]) (utlenianie na słońcu w obecności wody), b) Prileżajewa [7]) (utlenianie nadtlenkami organicznemi), c) Balbiano [8]) (utlenianie octanem rtęci), d) Hendersona [9]) (utlenianie chlorkiem chromylu).

Liczne te prace dały cenny i obfity materjał doświadczalny, który w znacznej mierze przyczynił się do ustalenia wzoru pinenu, poszczególne jednak ogniwa normalnego utlenienia dotąd dostatecznie opracowane nie zostały. Wprawdzie Wagner [10]) w ostatniej swej pracy opisał glikol pi-

---

[1]) K. Sławiński, Roczniki Chem. **3**, 200 (1923).
[2]) G. Wagner, Ber. **27**, 2270 (1894).
[3]) C. Harries, Ber. **41**, 38 (1908).
[4]) A. Blumann, Ber. **46**, 1178 (1913).
[5]) H. Wienhaus, Ann. **439**, 20 (1924).
[6]) I. Sobrero, Ann. **80**, 107 (1851).
[7]) N. Prileżajew, Ber. **42**, 4811 (1910).
[8]) L. Balbiano, Ber. **35**, 2994 (1902).
[9]) H. Henderson, Proc. Ch. Soc. **19**, 195.
[10]) l. c.

nenu i dalszy produkt jego utlenienia $C_{10}H_{16}O_2$, sam jednak zaznaczył, że pomimo dobrych analiz, obu tych związków nie uważa za ciała jednorodne.

Trudności, jakie spotykamy przy wyosobnianiu poszczególnych produktów utlenienia pinenu, stanowią wyjątek w grupie terpenowej, obojętne bowiem pochodne innych związków tej grupy zostały dokładnie zbadane przez Wagnera.

Ponieważ brak systematycznego opracowania obojętnych produktów utlenienia pinenu stanowi lukę w chemji terpenów, przeto postanowiliśmy ją wypełnić i w tym celu powtórzyliśmy pracę Wagnera, zmieniając warunki utlenienia w ten sposób, aby sobie zapewnić najrównomierniejszy przebieg reakcji i największą wydajność produktów obojętnych.

## UTLENIENIE PINENU.

Do utlenienia braliśmy pinen o następujących stałych fizycznych: t. wrz. 156—157°, $\alpha_D = -16°24'$, $D_4^0 = 0{,}8758$, $n_D^{22} = 1{,}4647$. Powtarzając pracę Wagnera[1]) zmieniliśmy jego metodę utleniania w następujący sposób. Zamiast butli z lodem, braliśmy kolbę o pojemności 750 $cm^3$ i oziębialiśmy ją lodem z zewnątrz. W ten sposób unikaliśmy wprowadzania nadmiernej ilości wody do produktów reakcji. Zamiast skłócania na maszynie, zastosowaliśmy mieszadło, umocowane na korku w szyjce kolby i poruszane motorem elektrycznym. Pinen braliśmy w 10% roztworze acetonowym, aby zapewnić sobie lepsze zetknięcie się pinenu z 5% roztworem nadmanganianu, który stopniowo wkraplaliśmy zapomocą rozdzielacza, biorąc na gramocząsteczkę pinenu gramoatom tlenu. Na jedno utlenienie braliśmy 15 g pinenu; utlenienie trwało $1\frac{1}{2}$ godziny. W ten sposób przerobiliśmy 92 porcje t. j. 1380 g pinenu. Dalsza przeróbka otrzymanych produktów utlenienia polegała na oddzieleniu produktów nierozpuszczalnych w rozczynie wodnoacetonowym od rozpuszczalnych i badaniu każdego z nich zosobna.

*Badanie produktów nierozpuszczalnych.* Zebrane na filtrze produkty nierozpuszczalne poddaliśmy destylacji z parą wodną. W destylacie otrzymaliśmy dwie warstwy: dolną wodną i górną oleistą. Po usunięciu wody, górną warstwę wysuszyliśmy na potażu i przefrakcjonowaliśmy pod zwykłem ciśnieniem. Otrzymaliśmy następujące frakcje: 1. do 150 (3 g), 2. 150 — 160 (480 g), 3. 160 — 180° (45 g). Wyniki tego frakcjonowania wskazują dowodnie, że głównym i prawie jedynym nierozpuszczalnym produktem jest pinen, ponieważ frakcja 160 — 180° składa się również prawie wyłącznie z niezmienionego pinenu, którego w naszych warunkach utlenienia pozostało około 500 g, co stanowi 36%. Wynik ten należy uważać za bardzo pomyślny, ponieważ w warunkach Wagnera nie-

[1]) l. c.

zmienionych węglowodorów pozostawało zwykle znacznie więcej, co oczywiście odbijało się ujemnie na wydajności produktów utleniania.

*Badanie rozpuszczalnych produktów reakcji.* Wodnoacetonowy roztwór produktów utleniania zobojętniliśmy siarczanem magnezu, osad wodorotlenku odfiltrowaliśmy i z otrzymanego przesączu, w t. 60°, porcjami oddestylowaliśmy aceton. Pozostały, po odpędzeniu acetonu, wodny roztwór produktów utlenienia nasycaliśmy chlorkiem sodu (250 g na 1 L) i czterokrotnie ługowaliśmy eterem. Wyciągi eterowe suszyliśmy siarczanem sodu i następnie odpędzaliśmy eter. W kolbach zostawały obojętne produkty pod postacią gęstego, oleistego płynu, o barwie ciemno-żółtej i słabej charakterystycznej woni; dawały one reakcję z kwasem fuksynosiarkawym i amonjakalnym roztworem tlenku srebra. Ogólna ilość obojętnych produktów wynosiła 500 g.

Wyosobniwszy w ten sposób produkty obojętne, zajęliśmy się produktami kwaśnemi. W celu ich otrzymania, wodny roztwór soli, pozostały po wyosobnieniu produktów obojętnych, zadaliśmy kwasem solnym (100 g kwasu na 1 L.) i trzykrotnie wyługowaliśmy eterem, wyciągi wysuszyliśmy siarczanem sodowym i następnie eter oddestylowaliśmy. Pozostałe w kolbach kwasy posiadały jasno bronzową barwę i wyraźny zapach kwasu octowego. Ogólna ilość otrzymanych kwasów wynosiła około 100 g. Otrzymawszy w ten sposób surowe produkty utlenienia, przystąpiliśmy przedewszystkiem do systematycznego badania produktów obojętnych, które stanowią główny cel niniejszej pracy.

*Obojętne produkty utlenienia pinenu.* Ponieważ obojętne produkty posiadały własności aldehydowe, a ich wyosobnienie trwało dość długo, nic też dziwnego, że się nieco na powietrzu utleniły. Zanim więc przystąpiliśmy do frakcjonowania, przemyliśmy je ługiem. W tym celu rozpuściliśmy je w 2 L. eteru i skłócaliśmy w ciągu 4 godz. z 2½ L. 4% roztworu ługu. Po oddzieleniu warstwy eterowej, wodny rozczyn ługu nasyciliśmy $CO_2$, następnie potażem i ługowaliśmy alkoholem. Wyciągi alkoholowe oddestylowaliśmy, otrzymane sole rozłożyliśmy 25% kwasem siarkowym i wolne kwasy wyciągnęliśmy eterem. Okazało się jednak, że po odpędzeniu eteru pozostało bardzo mało ciekłych kwasów, których nie można było zbadać.

*Frakcjonowanie produktów obojętnych.* Pierwsza destylacja pod ciś. 3 mm dała następujące frakcje: 1. 44 — 100, 2. 100 — 110, 3. 110 — 120, 4. 120 — 130, 5. 130 — 140, 6. 140 — 150°, wyżej 150° następował rozkład; w kolbie pozostało bardzo mało produktu. Frakcje od drugiej do czwartej włącznie częściowo zakrystalizowały, wszystkie jednak usiłowania odsączenia kryształów pozostały bez skutku. Zjawisko to obserwował Wagner [1]), który fakt ten tłumaczył hygroskopijnością kryształów, okazało się

[1]) l. c.

jednak, że w miarę dalszego frakcjonowania wydzielały się kryształy, dające się doskonale odsączyć. Nastąpiło to po szóstej destylacji, która pod ciśnieniem 3 mm dała następujące frakcje: 1. 45—90, 2. 90—100, 3. 100—110, 4. 110—114, 5. 114—119, 6. 119—124, 7. 124—133, 8. 133—138, 9. 138—148, 10. 148—153°. Frakcje od 4-ej do 7-ej włącznie były krystaliczne i wyosobnienie z nich kryształów nie nastręczało żadnych trudności. Ponieważ czas pierwszych sześciu destylacyj trwał dość długo i produkty nasze znowu nieco się utleniły, przeto musieliśmy je przemyć ługiem [1]). I tym razem otrzymaliśmy minimalne ilości ciekłych kwasów, których zbadać nie mogliśmy.

Przemyte produkty frakcjonowaliśmy dalej pod ciśnieniem 2 mm. Frakcjonowanie 7, 8, 9 i 10 dały znaczne ilości krystalicznego produktu, w następnem — 11-em dał się zauważyć znaczny spadek, a w dwunastem już tylko w trzech frakcjach mieliśmy niewiele kryształów, pozostałe zaś były ciekłe. Frakcjonowanie 12-te: 1. 37—88, 2. 88—90, 3. 90—92, 4. 92—97, 5. 97—102, 6. 102—107, 7. 107—110, 8. 110—113, 9. 113—116, 10. 116—121, 11. 121—127, 12. 127—130, 13. 130—133, 14. 133—139, 15. 139—149°.

Ponieważ w miarę frakcjonowania środkowe frakcje znikały (kryształy wycofywaliśmy), a początkowe i końcowe stosunkowo wzrastały, przeto należało się spodziewać, że prócz produktu krystalicznego mamy jeszcze we frakcjach niższych i wyższych dalsze produkty reakcji utleniania. Aby je tem łatwiej wyosobnić, wszystkie frakcje rozdzieliliśmy na trzy grupy: pierwsza obejmowała pięć niższych frakcyj, druga cztery środkowe, trzecia sześć wyższych; każdą z tych grup postanowiliśmy zbadać oddzielnie, dołączając oczywiście do grupy drugiej wyosobnione uprzednio kryształy.

*Badanie grupy pierwszej, wrzącej 37—102°, ciśn. 3 mm.* Frakcje grupy pierwszej, po przemyciu sodą i szeregu frakcjonowań, ostatecznie wrzały w następujących granicach: ciśn. 2 mm, 1. do 86 (kilka kropli), 2. 86—88, 3. 88—91, 4. 91—93, 5. 93—95, 6. 95—97, 7. 97—107°. Pomimo licznych destylacyj, nie udało się wyosobnić produktu o ostrych granicach wrzenia; począwszy od 88 mieliśmy równomierne podnoszenie się temperatury aż do 95. Widząc bezcelowość dalszego frakcjonowania, postanowiliśmy zanalizować, jako największą, frakcję 5-tą, wrzącą pod ciśn. 2 mm 93—95°. Frakcja ta posiadała następujące własności: $D_0^0 = 1{,}0652$, $D_0^{18{,}5} = 1{,}0529$, $\alpha_D - 28'$, $n_D^{22} = 1{,}4848$, redukowała amonjakalny roztwór tlenku srebra, barwiła kwas fuksynosiarkawy.

---

[1]) ob. str. poprzednia.

Analiza:

1. 0,2468 g subst. dało 0,6424 g $CO_2$ i 0,2119 g $H_2O$.
2. 0,2371 „ „ „ 0,6184 „ „ „ 0,2050 „ „

| Obliczono dla $C_{10}H_{16}O_2$: | Otrzymano: | |
|---|---|---|
| | 1. | 2. |
| C 71,43 | 70,99 | 71,13 |
| H 9,52 | 9,54 | 9,60 |

Po dłuższem staniu, z frakcji drugiej, trzeciej i czwartej wypadło nieco kryształów, które po odsączeniu i przekrystalizowaniu z eteru topniały w t. 124—125°. Analiza tych kryształów dała wyniki następujące:

0,1701 g subst. dało 0,4455 g $CO_2$ i 0,1428 g $H_2O$.
Obliczono dla $C_{10}H_{16}O_2$: C 71,43; H 9,52. Otrzymano: C 71,42; H 9,32.

Jak widzimy, wyniki analizy frakcji ciekłej, jak też i kryształów z niej otrzymanych, odpowiadają wzorowi $C_{10}H_{16}O_2$. Tutaj należy zaznaczyć, że te same produkty miał również Wagner z tą tylko różnicą, że jego kryształy topniały w t. 97°, gdy nasze w 124—125°. Z ciekłych produktów Wagner żadnych pochodnych nie zbadał; próby otrzymania uretanu dały wyniki ujemne, oksym powstał ciekły i zbadany nie został. Z produktów stałych Wagner otrzymał dwuoksym o t. topn. 130°. Na podstawie tych danych, przyszedł do wniosku, że jego produkt, wrzący w 130—132°, pod ciśn. 21 mm pomimo wąskich granic wrzenia, jest mieszaniną, co do składu której żadnej opinji nie wypowiedział.

Przechodząc do naszych niżej wrzących produktów, musimy je również uznać za mieszaninę, zarówno bowiem sposób wrzenia, jak też równomierna krystalizacja kilku kolejnych frakcyj świadczą o tem dowodnie. Zresztą powstanie takiej mieszaniny produktów, o składzie $C_{10}H_{16}O_2$, jest teoretycznie zupełnie prawdopodobne. Przecież pierwszym produktem utlenienia glikolu powinien być ketoalkohol, który drogą hydratacji może dać aldehyd kwasu α-pinonowego. Obydwa te związki posiadają jednakowy skład chemiczny, odpowiadający wzorowi $C_{10}H_{16}O_2$.

Ponieważ praca Wagnera nic nam nie mówi o chemicznym charakterze związków, stanowiących mieszaninę, i wiemy o nich tylko tyle, że wykazują one własności aldehydowe, przeto postanowiliśmy zbadać je bliżej i wykonać następujące doświadczenie: a) otrzymać pochodną, charakteryzującą grupę karbonilową, b) otrzymać pochodną, charakteryzującą grupę wodorotlenową, c) utlenić tlenkiem srebra i nadmanganianem.

*Przygotowanie semikarbazonu.* Semikarbazon przygotowaliśmy metodą zwykłą, przypuszczając jednak możliwość związku dwukarbonilowego, wzięliśmy na 1-ą gramocząsteczkę produktu dwie gramocząsteczki chlorowodorku semikarbazydu i odpowiednią ilość octanu sodu. Otrzymany w ten sposób semikarbazon miał początkowo konsystencję mazistą, po kilkakrotnem jednak przemyciu eterem i po przekrystalizowaniu z alkoholu metylowego, otrzymaliśmy piękne, jedwabiste kryształy, które rozkładały się w t. 204°.

Analiza:

1. 0,1454 g subst. dało 23,8 $cm^3$ N (t. 20°, ciśn. 738,25)
2. 0,2336 „ „ 0,5049 g $CO_2$ i 0,1789 g $H_2O$

Obliczono dla $C_{11}H_{19}ON_3$: C 58,67; H 8,44; N 18,67
Otrzymano: 58,94 8,59 18,53.

Wyniki analizy świadczą, że otrzymaliśmy mono-semikarbazon, nie przesądzają jednak sprawy, czy jest to pochodna związku jedno-, czy dwukarbonilowego. *Otrzymanie uretanu dało wyniki ujemne.*

*Utlenianie nadmanganianem* prowadziliśmy w tych samych warunkach, co i pinenu, t. j. 5% nadmanganianem w roztworze acetonowym; utlenialiśmy jednak trzema tlenami. Przebieg utlenienia był powolny. Jako jedyny produkt krystaliczny otrzymaliśmy kwas o t. top. 130—131°, a więc kwas pinononowy.

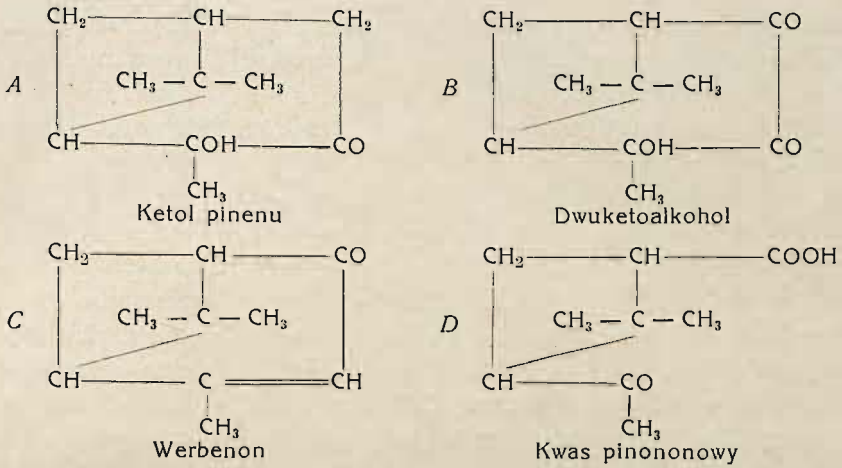
*Utlenianie tlenkiem srebra* trwało tydzień, z produktów utlenienia i tym razem otrzymaliśmy kwas o t. top. 130—131°.

Jak widzimy w obu wypadkach powstał kwas pinononowy, który Wagner [1]) otrzymał przez bezpośrednie utlenienie pinenu, a znacznie później Blumann [2]) przez utlenienie werbenonu. Powstanie kwasu pinononowego, jakkolwiek nie rozstrzyga pytania co do budowy składników naszej mieszaniny, świadczy jednak o tem, że pinen, wbrew opinji Fromma [3]), bezpośrednio utlenia się na kwas pinononowy. Fromm na podstawie własnych doświadczeń twierdzi, że w produktach utlenienia czystego pinenu niema kwasu pinononowego (przynajmniej on go nie otrzymał) [4]) i, że powstaje on kosztem zanieczyszczeń werbenonowych, t. j. związków zbliżonych budową do werbenonu. Twierdzenie swoje Fromm popiera jeszcze tem, że kwas α-pinonowy bardzo trudno się utlenia i, że nadmanganian na zimno go nie atakuje. Naszem zdaniem, twierdzenie to nie jest słuszne. Przedewszystkiem kwas pinononowy nie musi powstawać z kwasu α-pinonowego, lecz [5]) może powstać z normalnego produktu utlenienia ketolu pinenu — dwuketonoalkoholu, który może się utlenić zarówno na kwas α-pinononowy, jak też na kwas pinononowy, tak samo jak glikol pinolowy utlenia się na kwas terpenylowy i terebinowy.

Jak widzimy z załączonych wzorów, związek o wzorze *B* (normalny produkt utlenienia ketolu pinenu) posiada tak samo jak werbenon, grupę karbonilową przy węglu 5-ym i tak samo jak werbenon będzie się utleniał na kwas pinononowy.

---

[1]) G. Wagner, Ber. **29**, 881 (1896).
[2]) A. Blumann, Ber. **46**, 1178 (1913).
[3]) E. Fromm, Ann. **425**, 212 (1921).
[4]) W kwaśnych produktach, otrzymanych przez nas przy bezpośredniem utlenieniu pinenu w roztworze acetonowym, kwas pinononowy stanowi główny produkt.
[5]) G. Wagner, Ber. **29**, 884 (1896).




Jeżeli nasze założenie jest słuszne, to wynikałoby, że jednym ze składników naszej mieszaniny winien być ketol pinenu, którego jednak obecności doświadczalnie nie udowodniliśmy, próba zaś otrzymania uretanu, któraby to potwierdziła, zarówno w pracy Wagnera, jak i u nas, dała wyniki ujemne.

*Badanie produktów grupy drugiej.* Produkt krystaliczny, otrzymany z frakcyj środkowych, stanowił 70% ogólnej ilości (350 g) produktów obojętnych. Po przekrystalizowaniu z benzenu, otrzymaliśmy piękne kryształy glikolu o następujących stałych fizycznych: t. top. 56—57°, t. wrz. 101—102° (ciśn. 1 mm); był on optycznie nieczynny.

Analiza:

1. 0,2414 g subst. dało 0,6260 g $CO_2$ i 0,2320 g $H_2O$
2. 0,2111 g „ „ 0,5778 g „ 0,2023 g „

| Obliczono dla $C_{10}H_{18}O_2$: | Otrzymano: | |
|---|---|---|
| | 1. | 2. |
| C 70,59 | 70,72 | 70,77 |
| H 10,59 | 10,67 | 10,64 |

Wyniki analizy nie pozostawiają żadnej wątpliwości, że produkt o t. top. 56—57° jest glikolem. A więc glikol pinenu, jak i inne glikole terpenowe, jest ciałem stałem, wyjątkowo pięknie krystalizującem. Trudności wyosobnienia glikolu polegały na obecności obojętnych produktów oleistych, lepkich, o zbliżonej temperaturze wrzenia, które tylko przy starannem frakcjonowaniu pod bardzo niskiem ciśnieniem dało się oddzielić. W celu bliższego zapoznania się z chemicznemi własnościami nowego glikolu wykonaliśmy następujące doświadczenia.

*Działanie pięciochlorku fosforu na glikol pinenu.* Na glikol (1 mol) działaliśmy pięciochlorkiem fosforu (2 mole) w roztworze chloroformowym. Pomimo oziębiania lodem, reakcja przebiegała bardzo energicznie. Ponieważ wyosobnione produkty reakcji były ciekłe i nawet przy dłuż-

szem staniu nie zdradzały tendencji do krystalizowania, przeto przedestylowaliśmy je z parą wodną. Z kolby destylacyjnej wyosobniliśmy małą ilość nielotnego stałego produktu o t. top. 186—187°, którego bliżej nie zbadaliśmy, z destylatu otrzymaliśmy ciekły produkt, który pod ciśn. 15 mm wrzał: 1. 76—85, 2. 85—100, 3. 100—145° (bardzo mało). Główna frakcja 76—85° miała charakterystyczny zapach pinolu, otrzymany z niej bromek topniał w 93—94°, co dostatecznie stwierdza powstanie pinolu. Powstanie w naszych warunkach pinolu świadczy o tem, że w naszem doświadczeniu, podobnie jak i w innych wypadkach, nastąpiło rozerwanie czterometylenowego pierścienia pinenu i powstała chlorohydryna z chlorem przy węglu 8-ym, która następnie, tracąc wodę i chlorowodór dała pinol.

*Utlenianie nadmanganianem.* Glikol utlenialiśmy tak samo, jak wyjściowy pinen, t. j. 5% roztworem nadmanganianu w roztworze acetonowym. Na 1 mol glikolu braliśmy trzy gramoatomy tlenu. Utlenianie przebiegało znacznie prędzej, niż niżej wrzących produktów. Po rozłożeniu soli, otrzymaliśmy gęsty płyn oleisty, który przy staniu zakrystalizował, kryształy odsączyliśmy i przekrystalizowaliśmy z eteru. Otrzymane w ten sposób kryształy topn. w 103—104° t. j. były kwasem $\alpha$-pinonowym. Powstanie z glikolu kwasu $\alpha$-pinonowego, obok powstania kwasu pinononowego z utlenienia niższych frakcyj, raz jeszcze dowodzi, że oba te kwasy są bezpośredniemi produktami utlenienia pinenu.

*Otrzymanie uretanu.* W celu potwierdzenia alkoholowego charakteru naszego glikolu przygotowaliśmy uretan, biorąc do reakcji na 1 mol glikolu 2 mole fenyloizocyjanianu. Otrzymany uretan dobrze krystalizował z alkoholu, rozkładał się w 78°.

Analiza:

1. 0,2534 g subst. dało 11,4 $cm^3$ N (t. 16,2°, ciśn. 726,28)
2. 0,2072 „ „ 0,5327 g $CO_2$ i 0,1516 g $H_2O$
3. 0,2068 „ „ 0,5319 „ 0,1530 „

| Obliczono dla $C_{17}H_{23}O_3N$: | | Otrzymano: | |
|---|---|---|---|
| C | 70,58 | 70,12 | 70,15 |
| H | 7,95 | 1. 8,13 | 2. 8,22 |
| N | 4,84 | 5,07 | |

Z analizy wynika, że powstał monouretan, co zresztą zdarza się często przy estryfikacji glikoli terpenowych.

*Otrzymanie octanu.* Przystępując do acetylowania glikolu, staraliśmy się o stworzenie umiarkowanych warunków reakcji, chodziło nam bowiem o to, żeby otrzymać najlepszą wydajność estru i uniknąć dehydratacji glikolu. W tym celu zaniechaliśmy ogrzewania w rurach zalutowanych i ogrzewaliśmy do wrzenia w kolbie z chłodnicą zwrotną 1 mol glikolu z 4 mol. bezwodnika kwasu octowego. Temperatura cieczy wynosiła 137°. Otrzymany w tych warunkach produkt wyosobniliśmy i poddaliśmy frakcjonowaniu, które ostatecznie dało następujące wyniki: ciś.

1 mm 1. do 75 (kilka kropli), 2. 75—76, 3. 76—80, 4. 80—100, 5. 100—115, 6. 115—118, 7. 118—119, 8. wyżej 119°. Wyniki frakcjonowania były widoczne, tylko dwie frakcje były duże 75—76 i 118—119° (główna), pozostałe miały charakter przejściowy.

*Badanie frakcji 75—76°, ciśn. 1 mm.* Frakcja ta była ciekła, posiadała miły estrowy zapach, energicznie odbarwiała nadmanganian, $D_0^0 = 0{,}9896$.

Analiza:

1. 0,2528 g subst. dało 0,6924 g $CO_2$ i 0,2107 g $H_2O$
2. 0,2169 „ „ 0,5945 „ 0,1792 „

| Obliczono dla $C_{12}H_{18}O_2$: | | Otrzymano: | | |
|---|---|---|---|---|
| C 74,22 | 1. | 74,69 | 2. | 74,75 |
| H 9,27 | | 9,26 | | 9,18 |

Jak widzimy, analizy niezupełnie dobrze odpowiadają wzorowi estru nienasyconego alkoholu, nie pozwalają jednak na żadną wątpliwość, że taki ester powstał, t. j., że pomimo naszych ostrożności, nastąpiła częściowa dehydratacja glikolu.

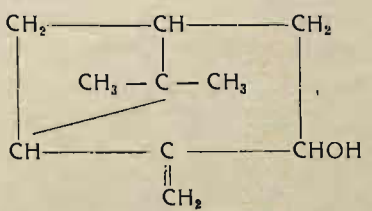
*Badanie frakcji 118—119°, ciśn. 1 mm.* Frakcja ta była gęsta, oleista, posiadała znacznie słabszy zapach estrowy, wolno odbarwiała nadmanganian, $D_0^0 = 1{,}060$.

Analiza:

1. 0,2150 g subst. dało 0,5310 g $CO_2$ i 0,1706 g $H_2O$
2. 0,2153 „ „ 0,5318 „ 0,1697 „

| Obliczono dla $C_{12}H_{20}O_3$, | $C_{14}H_{22}O_4$: | | Otrzymano: | |
|---|---|---|---|---|
| C 67,92 | 66,14 | 1. | 67,36 | 2. 67,37 |
| H 9,43 | 8,67 | | 8,82 | 8,70 |

Pomimo wąskich granic wrzenia, analizy nie dały dobrych wyników. Jak widać z zestawienia obliczeń na jedno- i dwuoctan glikolu, należy przypuszczać, że mamy tu domieszkę dwuoctanu, która znacznie obniża zarówno zawartość węgla, jak też wodoru. Przypuszczenie to potwierdza fakt, że po zmydleniu tego estru otrzymaliśmy krystaliczny glikol. Reasumując na podstawie tych danych wyniki acetylowania, widzimy, że w naszych warunkach powstały dwa estry: a) jednooctan glikolu (produkt główny), b) ester nienasyconego alkoholu o wzorze $C_{10}H_{16}O$, o przypuszczalnej budowie:



Alkohol ten nie jest znany, należało go przeto z estru otrzymać i zbadać.

*Alkohol* $C_{10}H_{16}O$. Ponieważ nie rozporządzaliśmy potrzebną ilością estru, niezbędnego do otrzymania naszego alkoholu, przeto musieliśmy go przygotować. Wobec tego, że w poprzedniem doświadczeniu głównym produktem reakcji był ester glikolu, zmieniliśmy warunki reakcji w ten sposób, aby zwiększyć wydajność estru nienasyconego. W tym celu podnieśliśmy t. do 150° i reakcję prowadziliśmy w rurach zalutowanych. Produkt reakcji rozfrakcjonowaliśmy pod ciśn. 1 mm i otrzymaliśmy: 1. do 34° kilka kropli, 2. 34—39 (główna), 3. 39—70, 4. 70—80, 5. 80—85 (estrowa), 6. 85—100, 7. 100—115, 8. 115—130° i niewielką pozostałość w kolbie. Zmiana warunków reakcji istotnie wpłynęła na jej przebieg. Frakcje wyższe bardzo zmalały, na ich miejsce powstała nowa frakcja 34—39°, stanowiąca główny produkt reakcji; frakcja estru nienasyconego zwiększyła się nieznacznie.

*Badanie frakcji 34—39°, ciśn. 1 mm.* Frakcję tę przedestylowaliśmy nad sodem pod ciś. zwykłem i otrzymaliśmy główną frakcję 175—176° o typowym zapachu cymolu.

Analiza:

0,2002 g subst. dało 0,6591 g $CO_2$ i 0,1913 g $H_2O$

Obliczono dla $C_{10}H_{14}$: C 89,55 H 10,45 Otrzymano: C 89,78 H 10,61

Z wyników analizy widzimy, że nowy produkt jest cymolem, który często powstaje z pochodnych terpenowych, o ile reakcje prowadzone są w warunkach energicznych, to znaczy, że warunki naszego doświadczenia były zbyt energiczne i większość estrów uległa rozłożeniu.

*Zmydlenie estru 80—85°, ciś. 1 mm.* Ester zmydliliśmy 5% wodą barową i otrzymany produkt rozfrakcjonowaliśmy pod ciś. 1 mm. Ostatecznie otrzymaliśmy następujące frakcje: 1. 65—70, 2. 70—72 (główna), 3. 72—75, 4. 75—80°.

*Frakcja 70—72, ciśn. 1 mm.* była ciekła, posiadała miły zapach kminkowy, energicznie odbarwiała nadmanganian, $D_0^0 = 0{,}9757$, $D_0^{24} = 0{,}9616$, $n_D^{25.0} = 1{,}4913$.

Analiza:

1. 0,2413 g subst. dało 0,6962 g $CO_2$ i 0,2265 g $H_2O$
2. 0,2517 „ „ 0,7290 „ 0,2342 „

| Obliczono dla $C_{10}H_{16}O$: | Otrzymano: | |
|---|---|---|
| | 1. | 2. |
| C 78,95 | 78,68 | 78,99 |
| H 10,53 | 10,43 | 10,34 |

Wyniki analizy dobrze zgadzają się z wzorem $C_{10}H_{16}O$, nie ulega więc wątpliwości, że otrzymany przez nas produkt, wrzący w 70 — 72° pod ciś. 1 mm, jest nowym terpenowym alkoholem.

*Utenienie alkoholu* $C_{10}H_{16}O$. Aby bliżej scharakteryzować nasz alkohol, utleniliśmy go nadmanganianem, biorąc na 1 mol alkoholu jeden gramoatom tlenu. Utlenienie przebiegało bardzo energicznie. Po utle-

nieniu, produkty reakcji poddaliśmy destylacji z parą wodną, następnie odsączyliśmy tlenki manganu, przesącz wyparowaliśmy do sucha i pozostałość wyekstrahowaliśmy eterem. Wyciągi dały produkt oleisty o charakterystycznej rozpuszczalności wielowodorotlenowych alkoholi. Ponieważ produkt ten był mazisty i nie zakrystalizował, przeto nie mogliśmy go zbadać.

Podane tutaj dotychczasowe wyniki *zapoczątkowują dopiero* systematyczne badania, związane z poznaniem obojętnych produktów utlenienia pinenu. Dotąd ustaliły one jeden ważny fakt — dały charakterystykę glikolu — pierwszego produktu utlenienia pinenu. Badania nad dalszemi produktami utlenienia, objętemi pierwszą grupą niżej wrzących produktów są dopiero rozpoczęte i wymagają dalszego opracowania; produktów wyżej wrzących, objętych trzecią grupą, nie mamy opracowanych. Z dotychczasowego doświadczenia jednak wiemy, że przedstawiają one niemniejsze trudności, niż grupa pierwsza. Dalsze prace nad obojętnemi produktami utlenienia pinenu prowadzimy.

## *Streszczenie.*

Utleniając pinen w roztworze acetonowym otrzymaliśmy glikol o t. top. 56 — 57°; nadmanganian utlenia ten glikol na kwas α-pinonowy; z fenyloizocyjanianem daje monouretan; z bezwodnikiem kwasu octowego — monoacetat i ester nienasyconego alkoholu $C_{10}H_{16}O$, który utlenia się na ciekłą glicerynę. Dalsze produkty utleniania, o składzie chemicznym $C_{10}H_{16}O_2$, mają własności aldehydowe, utleniają się na kwas pinononowy. Fakt ten świadczy, że wbrew opinji Fromma, kwas pinononowy jest bezpośrednim produktem utlenienia pinenu.

Wilno. Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego.

---

## *Summary.*

The oxidation of pinene in acetone solution yields a glycol mp. 56 — 57, which is oxidised by permanganate to α-pinonic acid. The glycol forms a monourethane and on treatment with acetic anhydride gives a monoacetate along with an ester of an unsaturated alcohol $C_{10}H_{16}O$, which is oxidised by permanganate to a glicerin. Further oxidation products ($C_{10}H_{16}O_2$) show aldehydic character and are oxidised to pinononic acid, a circumstance which proves that the latter acid, in contrast to Fromm's view, is a direct oxidation product of pinene.

---