

O rozbudowie pierścienia czteroczłonowego w glikolu pinenu.

Sur l'élargissement du noyau tétraméthylénique dans le glycol du pinène.

(Otrzymano 9.VI.1934).

Pinen należy do związków chemicznie bardzo czynnych i łatwo ulega izomeryzacji, przytem należy zaznaczyć, że wbrew oczekiwaniu, aktywność pinenu warunkuje raczej pierścień czteroczłonowy, niż wiązanie podwójne, w większości bowiem przypadków pierścień ten ulega przerwaniu i powstają pochodne bądź limonenu, bądź fenchenu, ew. produkty ich izomeryzacji. Takie nienormalne zachowanie się pierścienia czterometylenowego w pinenie dało nam pochoop do wypowiedzenia twierdzenia, że w pinenie istnieje swoisty układ sprzężony, złożony z wiązania podwójnego i pierścienia czteroczłonowego, który to układ, jak każdy układ sprzężony, warunkuje zarówno aktywność, jak też wielokierunkowość reakcyj pinenu¹⁾. Stojąc na tem stanowisku, konsekwentnie należy przyjąć do wniosku, że z chwilą wysycenia wiązania podwójnego czteroczłonowy pierścień w pinenie winien się znacznie stabilizować.

W ostatnich czasach byliśmy zajęci opracowaniem obojętnych produktów utlenienia pinenu, otrzymaliśmy glikol i ketol, zbadaliśmy funkcje ich grup charakterystycznych i stwierdziliśmy, że oba te związki są normalnymi produktami utlenienia pinenu, t. j. że mają niezmieniony pierścień czteroczłonowy i wysyczone wiązanie podwójne, a więc, zgodnie z naszym założeniem, dobrze nadają się do doświadczalnego stwierdzenia naszej tezy o ustabilizowaniu się pierścienia czteroczłonowego.

Mając dostateczną ilość glikolu pinenu, postanowiliśmy rozbudować w nim pierścień zapomocą metody Walbauma²⁾, którą uważamy za typową dla układu sprzężonego raczej, niż dla pierścienia czteroczłonowego. Gdyby ta metoda nie dała wyników, co świadczyłoby o słuszności naszych założeń, dalsze próby rozbudowy pierścienia postanowiliśmy przeprowadzić zapomocą bromowodoru, t. j. w ten sposób, w jaki rozbuduje się normalny pierścień czteroczłonowy.

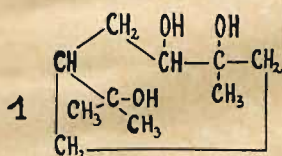
Pierwszą próbę rozbudowy metodą Walbauma przeprowadziliśmy w 50°, t. j. w warunkach stosowanych zwykle do rozbudowy pierścienia

¹⁾ K. Sławiński, Roczniki Chem. 3, 111 (1923).

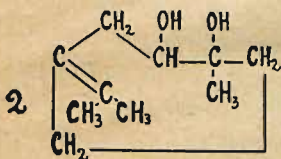
²⁾ Bertram i Walbaum, J. prakt. Chem. 49, 7 (1894).

pinenowego, okazało się jednak, że reakcja przebiegała niewystarczająco, dalsze więc próby przeprowadziliśmy w 100°. W nowych warunkach przebieg reakcji był bardzo energiczny, szedł jednak w kierunku niepożądanym. Jako główny produkt otrzymaliśmy szklistą żywicę, powstałą prawdopodobnie drogą polimeryzacji produktów dehydratacji glikolu, pozatem wyosobniliśmy nieznaczną ilość cymolu, tego nieodłącznego produktu daleko idących przemian terpenów, i bardzo niewiele produktów krystalicznych, rozpuszczalnych w wodzie, z których wyosobniliśmy następujące

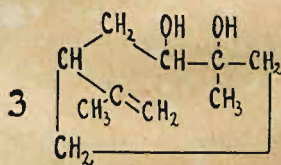
Schemat dehydratacji trójoksyheksahydrocymolu.



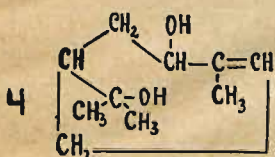
trójoksyheksahydrocymol



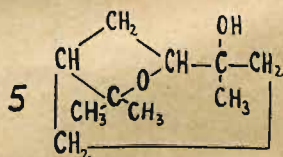
nienasycony α-glikol



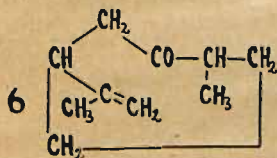
nienasycony α-glikol



γ-glikol-sobrerol

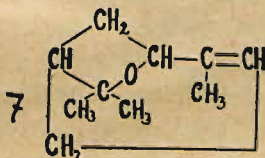


pinolhydrat

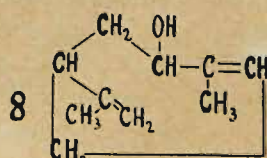


nienasycony keton

Drusobrerol



pinol



nienasycony alkohol

Drupinol

trzy związki: a) t. topn. 178—180°, b) t. topn. 193—194°, c) t. topn. 264—265°. Otrzymane przez nas wyniki wskazują na to, że metoda Walbauma nie nadaje się istotnie do rozbudowy pierścienia czterocłonowego glikolu pinenu, wobec czego dalsze próby rozbudowy prowadziliśmy zapomocą bromowodoru. Ponieważ produkty otrzymane metodą Walbauma powstały również przy rozbudowie zapomocą bromowodoru, przeto omówimy je poniżej wspólnie.

Rozbudowę zapomocą bromowodoru przeprowadziliśmy na zimno w roztworze kwasu octowego, biorąc na cząsteczkę glikolu cząsteczkę bromowodoru. Wyosobnione produkty reakcji ogrzewaliśmy z alkoholem sodowym i następnie poddawaliśmy destylacji z parą wodną, rozdzielając je w ten sposób na lotne i nielotne. Ostatecznie otrzymaliśmy: a) płynny lotny produkt o zapachu marchwi, b) płynny nielotny produkt nierozpuszczalny w wodzie, c) krystaliczne produkty nielotne rozpuszczalne w wodzie.

Z otrzymanych w ten sposób surowych produktów, drogą systematycznego oczyszczania, ostatecznie wyosobniliśmy następujące związki: a) $C_{10}H_{16}O$, b) $C_{10}H_{18}O_2$ t. topn. 179—180°, c) $C_{10}H_{18}O_2$ t. topn. 193—194°, d) $C_{20}H_{36}O_4$ t. topn. 265—266°, e) $C_{20}H_{32}O_2$. Wzory tych związków wskazują wymownie, że są one produktami rozbudowy pierścienia czterocłonowego i — jak tego należało oczekiwać — produktami dehydratacji trójoksyheksahydrocymolu, ew. ich pochodniami. Aby sobie ułatwić ustalenie i unaocznienie budowy tych związków, podajemy tutaj schemat dehydratacji trójoksyheksahydrocymolu (ob. wyżej).

Skolei zajmiemy się rozpatrzeniem otrzymanych przez nas wyników.

Związek $C_{10}H_{16}O$ o zapachu marchwi przyłącza dwie cząsteczki bromu, reaguje z sodem tworząc alkohol, nie daje ani oksymu ani semikarbazonu i posiada następujące stałe fizyczne: wrze w 217° (747 mm), $D_4^{20} = 0,9233$, $n_D^{23} = 1,47801$. Na podstawie tych danych należy uznać go za dwunienasycony alkohol o wzorze 8-m (ob. wyżej).

Związek $C_{10}H_{18}O_2$ o t. topn. 179—180° był wyraźnie nienasycony i dawał duoctan. Z tego wynika, że jest on jednym z trzech przewidywanych nienasyconych glikoli (ob. schemat). Związek ten nie może być sobrerolem, ponieważ sobrerol topi się w 130—131°, musi być przeto jednym z dwóch nienasyconych α -glikoli, różniących się od siebie tylko położeniem wiązania podwójnego (ob. wzory 2 i 3). Rozróżnienie tych izomerów nie nastrecza żadnych trudności, ponieważ jeden z nich posiada dwutrzeciorzędowe wiązanie podwójne, które, jak wiadomo, daje z chlorem nitrozylu niebieskie zabarwienie, tak zwaną reakcję Thielego¹⁾.

1) Thiele, Ber. 27, 454 (1894).

Reakcja ta w zastosowaniu do naszego glikolu dała wynik ujemny, a więc naszemu glikolowi odpowiada wzór 3-ci.

Drugi związek $C_{10}H_{18}O_2$ o t. topn. 193—194° posiada własności nasycone. Taki związek, tylko o nieco niższej t. topn. 191,5°, otrzymał Ginzberg¹⁾ przy dehydratacji trójoksyheksahydrocymolu bezwodnikiem kwasu octowego i na podstawie jego nasyconego charakteru uznał go za hydrat pinolu, hydrat pinolu bowiem jest jedynym związkiem nasyconym, jaki normalnie może w tych warunkach powstać. Ponieważ nasz związek wykazuje daleko idącą analogję do związku Ginzberga, przeto początkowo uważaliśmy go za hydrat pinolu (wzór 5), okazało się jednak, że daje on z chlorkiem benzoylu dwubenzoesan, a więc jest glikolem. Wobec dużego podobieństwa naszego glikolu do związku Ginzberga o t. topn. 191,5°, należy je uznać za identyczne, t. j. że związek Ginzberga również nie jest hydrat pinolu, lecz nasyconym glikolem, którego jednak zarówno powstawanie, jak i budowa nie zostały dotąd wyjaśnione.

Związek $C_{20}H_{36}O_4$ o t. topn. 265—266° jest nasycony, daje czterobenzoesan. Powstawanie tego związku zasługuje na specjalną uwagę, mamy tu bowiem do czynienia ze zjawiskiem kondensacji produktu dehydratacji trójoksyheksahydrocymolu. Sądząc z ogólnego charakteru tego związku i biorąc pod uwagę obecność w nim czterech grup wodorotlenowych, oraz równorzędne powstawanie z nim związku $C_{20}H_{32}O_2$ (ob. niżej), jako odpowiadającego mu tlenku, należy go uznać za dwusobrerol.

Wreszcie związek $C_{20}H_{32}O_2$ jest głównym produktem reakcji, posiada charakter nasycony, nie reaguje ani z hydroksyloaminą, ani z semikarbazydem, nie daje uretanu. Na podstawie tych danych należy przyjść do wniosku, że jest on formą bezwodnikową produktu kondensacji jednego z powstałych w pierwszej fazie nienasyconych glikoli. Ponieważ w związku tym pierścień tlenowy jest trwały (nie uwadnia się ani pod wpływem 1% kwasu siarkowego, ani pod wpływem bromowodoru w roztworze kwasu octowego), przeto należy przyjąć w nim obecność γ -pierścienia tlenowego, czyli że jest on dwupinolem i odpowiada opisanemu wyżej produktowi kondensacji sobrerolu — dwusobrerolowi $C_{20}H_{36}O_4$.

Reasumując wyniki pracy niniejszej możemy ustalić, że: 1) pierścień czteroczłonowy w glikolu pinenu jest znacznie trwalszy niż w pinenie, ponieważ jego rozbudowa zapomocą metody Walbauma idzie raczej w kierunku dehydratacji glikolu, niż rozbudowy pierścienia; 2) rozbudowa pierścienia czteroczłonowego w glikolu pinenu zapomocą bromowodoru przebiega normalnie, daje znacznie lepszą wydajność produktów rozbudowy pierścienia, niż metoda Walbauma i prowadzi do powstawania produktów dehydratacji trójoksyheksahydrocymolu ew. ich pochodnych.

¹⁾ A. Ginzberg, Ber. 29, 1198 (1896).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Działanie bromowodoru na glikol pinenu. 17 g (1/10 mol.) glikolu pinenu rozpuściliśmy w 30 g bezwodnego kwasu octowego i roztwór ten zadaliśmy 8,1 g bromowodoru w 13 g bezwodnego kwasu octowego. Otrzymana w ten sposób mieszanina rozgrzewała się nieco i stopniowo brunatniała. Po upływie doby produkt reakcji wleliśmy do naczynia z lodem, przyczem powstały dwie warstwy: 1) górna — wodna, 2) dolna — oleista. Po oddzieleniu warstwy dolnej, warstwę górną zubożyliśmy potażem i trzykrotnie wylugowaliśmy eterem. W otrzymanym w ten sposób wyciągu rozpuściliśmy warstwę dolną, stanowiącą główną ilość produktu, roztwór zubożyliśmy, wysuszyliśmy nad potażem, eter odpędziliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem i wreszcie otrzymaliśmy około 20 g surowego bromku o barwie brunatnej i wyraźnej tendencji do rozkładania się, wobec czego niezwłocznie przerobiliśmy go dalej, t. j. ogrzaliśmy z alkoholem. W ten sposób przerobiliśmy 7 porcyj.

Działanie alkoholu na surowy bromek. Do świeżo przygotowanego metylanu sodowego, otrzymanego z 8 g sodu i 150 g alkoholu, dodaliśmy 20 g surowego bromku i ogrzewaliśmy w ciągu 7 godzin na kąpeli wodnej z chłodnicą zwrotną. Po ostygnięciu produkty reakcji zadaliśmy wodą do całkowitego rozpuszczenia osadu bromku sodowego i następnie destylowaliśmy z parą wodną, zbierając: 1) destylat alkoholowy, 2) destylat wodny. Pozostałość w kolbie rozdzieliła się na: 1) warstwę dolną — wodną, 2) warstwę górną — oleistą. W ten sposób produkty reakcji rozdzieliliśmy na: a) lotne (destylat alkoholowy i wodny), b) nielotne (rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie) i każdy z tych produktów badaliśmy oddzielnie.

Badanie produktów lotnych. Produkty lotne mieliśmy w destylacie alkoholowym i wodnym. Alkoholowy destylat rozcieńczyliśmy wodą i wysyciliśmy solą kuchenną, wodny zaś potażem. W obu przypadkach otrzymaliśmy dwie warstwy. Górne warstwy były niezbyt wielkie, posiadały przyjemny charakterystyczny zapach marchwi i były bardzo do siebie podobne. Wobec tego zebraliśmy je razem i badaliśmy wspólnie. Wyosobnione w ten sposób produkty lotne wysuszyliśmy na siarczanie sodowym i frakcjonowaliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem. Ponieważ po pierwszej destylacji we wszystkich frakcjach stwierdziliśmy obecność bromu, przeto dalsze destylacje prowadziliśmy nad sodem, zauważyliśmy przytem, że sól reaguje bardzo energicznie i daje obfity osad, ilość zaś produktu wyraźnie się zmniejsza; wobec tego postanowiliśmy osady zbierać i badać. Okazało się, że sól działa nie tylko na domieszki zawierające brom, które usuwa, ale i na główny produkt reakcji, tworząc z nim alkohol, z którego z łatwością można go regenerować. Po szeregu frakcjonowań ostatecznie otrzymaliśmy następujące frakcje: 1) 40—60⁰ (2 g),

2) 60—65° (0,8 g), 3) 65—68° (3 g), 4) 68—69° (3 g), 5) 69—80° (1,8 g) (ciśn. 1 mm.).

Fracja 68—69° była płynna i posiadała charakterystyczny zapach marchwi, wrzała w 217° (747 mm.). Oznaczenia ciężaru właściwego i refrakcji dały następujące wyniki:

$$D_4^{20} = 0,9223; n_D^{20} = 1,47801.$$

Analiza:

1. 0,2310 g subst. dało 0,6699 g CO₂ i 0,2218 g H₂O;

2. 0,2334 „ „ „ 0,6731 „ „ 0,2224 „ „ .

Obliczono dla C₁₀H₁₆O : C 78,95; H 10,52.

Otrzymano: 1) C 79,09, H 10,66. 2) C 78,65, H 10,59.

Wyniki analizy nie pozostawiają żadnej wątpliwości, że związek nasz posiada wzór: C₁₀H₁₆O. Pod względem chemicznym wykazuje on własności wybitnie nienasycone (energicznie przyłącza brom i natychmiastowo odbarwia nadmanganian), nie daje ani oksymu, ani semikarbazonu, nie reaguje z fenylloizocjanianem, natomiast reaguje z sodem i tworzy alkohol, z którego woda wydziela produkt wyjściowy. Aby bliżej zbadać nienasycony charakter naszego związku, postanowiliśmy: 1) utlenić go nadmanganianem, 2) przygotować bromek.

Utlenienie nadmanganianem. 3 g frakcji 65 — 68° i 0,5 g frakcji 68 — 69° rozpuściliśmy w 50 g acetonu i utleniliśmy 1% roztworem nadmanganianu (dwoma atomami tlenu) w warunkach podanych przez nas przy utlenieniu pinenu¹⁾. Pomimo starannego oziębiania lodem utlenianie przebiegało bardzo energicznie. Po skończonej reakcji tlenki manganu oddzieliliśmy na lejku Büchnera, przesącz zobojętniliśmy siarczanem magnezu i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowaliśmy prawie do sucha. Otrzymaną w ten sposób pozostałość zmieszaliśmy z bezwodnym siarczanem sodowym, wysuszyliśmy w eksykatorze i ekstrahowaliśmy eterem w Soxhlecie. Wyciąg z pierwszego dnia zebraliśmy oddzielnie, wyciągi dni następnych dały produkt półstały, którego oczyścić nie zdołaliśmy, ponieważ ze wszystkich rozpuszczalników wypadał pod postacią masy oleistej. Jakkolwiek w tych warunkach zgóry można było przewidzieć, że analiza nie da dobrego wyniku, wykonaliśmy jednak dwie analizy, które dały daleko wyższe liczby, niżby to wypadało dla pentytu: 1) C 59,57, H 9,48; 2) C 59,72, H 9,44; dla C₁₀H₂₀O₅ wypada: C 54,54, H 9,09.

Przygotowanie bromku. 1 g frakcji 68 — 69° rozpuściliśmy w 2 g mieszaniny jednakowych ilości alkoholu i eteru i do tego roztworu dodaliśmy roztwór 2-ch g bromu w 1 g eteru. Przyłączanie następowało momentalnie. Po wyparowaniu rozpuszczalnika pozostała mazista ciecz, która rozkładała się szybko i dlatego nie mogła być zbadana.

¹⁾ Sławiński, Roczniki Chem. 11, 763 (1931).

Nielotne produkty rozpuszczalne w wodzie. Wodny roztwór nielotnych produktów nasyciliśmy dwutlenkiem węgla, zadaliśmy potażem i kilkakrotnie wylugowaliśmy eterem. Otrzymane wyciągi wysuszyliśmy nad potażem i po odpędzeniu eteru otrzymaliśmy żółty osad krystaliczny, który następnie rozpuściliśmy w wodzie i odbarwiliśmy węglem. Odbarwiony roztwór nasyciliśmy potażem, wylugowaliśmy eterem i otrzymaliśmy produkt stały, z którego drogą systematycznej krystalizacji wyosobniliśmy: 1) kryształy najłatwiej rozpuszczalne w eterze o t. topn. 264 — 265°, 2) kryształy najtrudniej rozpuszczalne w eterze o t. topn. 193 — 194°, 3) kryształy topiące się w granicach 172 — 177°.

Badanie produktu o t. t. 172—177°. Ponieważ drogą krystalizacji tego produktu nie zdołaliśmy otrzymać kryształów o węższych granicach topnienia, przeto postanowiliśmy oczyścić go zapomocą esteryfikacji. W tym celu 1,5 g rozpuściliśmy w 5 g bezwodnika kwasu octowego i ogrzewaliśmy w rurze zalutowanej w ciągu 5-u godzin (t. 150°). Po ostygnięciu produktów reakcji nadmiar bezwodnika oddestylowaliśmy, pozostałość zaś frakcjonowaliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem. Ostatecznie prawie cały produkt przeszedł w 147—150°, główna zaś frakcja w 147—148° (4 mm). Otrzymany w ten sposób ester był cięższy niż woda, posiadał charakter nienasycony, reakcji Thielego nie dawał.

Analiza.

0,2041 g subst. dało 0,4988 g CO₂ i 0,1587 g H₂O.

Obliczono dla C₁₀H₁₆O₂(CH₃.CO)₂: C 66,14; H 8,66.

Otrzymano C 66,63; H 8,64.

Jak widzimy, wyniki analizy całkowicie odpowiadają dwuocetanowi glikolu.

Aby otrzymać czysty glikol, 1,5 g estru ogrzewaliśmy w ciągu 5-u godzin z 100 cm³ 10% roztworu wodorotlenku baru. Po skończonej reakcji bar usunęliśmy dwutlenkiem węgla, roztwór nasyciliśmy potażem i wylugowaliśmy eterem. Z eterowego wyciągu otrzymaliśmy produkt, który po przekrystalizowaniu z estru octowego topił się 179—180°.

Analiza.

0,1973 g subst. dało 0,5117 g CO₂ i 1,1891 g H₂O.

Obliczono dla C₁₀H₁₈O₂: C 70,59; H 10,59.

Otrzymano C 70,73; H 10,64.

Badanie związku o temperaturze topnienia 265—266°.

Analiza (produkt suszony w ciągu 1,5 godzin w wysokiej próżni (t. 50—60°).

4,383 mg subst. dało 11,370 mg CO₂ i 4,155 mg H₂O.

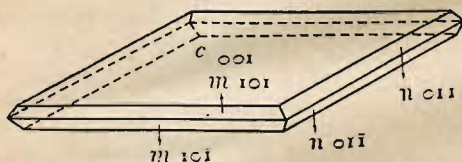
Obliczono dla C₂₀H₃₆O₄: C 70,59; H 10,59.

Otrzymano C 70,75; H 10,61.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego w roztworze benzenu: otrzymano 326; obliczono dla C₂₀H₃₆O₄: 340.

Związek ten miał charakter wyraźnie nasycony, nie dawał reakcji na grupę karbonylową. W celu ustalenia w nim obecności grup wodorotlenowych, 0,67 g tego produktu rozpuściliśmy w 15 g pirydyny i do

tego roztworu dodaliśmy 1,4 g chlorku benzoylu. Po dwóch dniach produkt reakcji przemyliśmy 10% roztworem kwasu octowego do słabo kwaśnej reakcji, wylugowaliśmy eterem, wyciąg zobojętniliśmy potażem, wysusziliśmy na siarczanie sodowym i po odpędzeniu eteru otrzymaliśmy stałą pozostałość, która po przekryształowaniu z estru octowego dała piękne kryształy o t. topn. $133 - 133,5^{\circ}$ o następujących cechach krystalograficznych, ustalonych przez p. Białasa¹⁾: s (222), rodzaj piramid rombowych; $a : b : c = 0,64 : 1 : 1,35$.



Rys. 2.

Kąty pomiędzy normalnymi ścianami zmierzono na pięciu kryształach. Kryształy, jak to pokazuje rysunek, mają postać cienkich tabliczek. Największe dochodziły do siedmiu milimetrów długości, ściany ich były naogół krzywe, dawały refleksy niewyraźne; wartości tych samych kątów na różnych kryształach wahają się w rozległych granicach dochodzących niekiedy do siedmiu stopni. Kryształy te są kombinacją dwuścianu podstawowego c z dwoma słupami, podłużnym n (011), oraz poprzecznym m (101). Na ścianach dwuścianu podstawowego występują figury wytrawione dwudzielnie czwórkierunkowe, kształtu prostokąta z zaznaczonymi na nich przekątnymi, co łącznie z tem, że dolna i górna część kryształu są swoim wzajemnym odbiciem, wskazuje na rodzaj symetryczny s (222).

Płaszczyzna osi optycznych równoległa do (010).

Analiza (produkt suszony w ciągu 1,5 godzin w wysokiej próżni nad P_2O_5 (t. $50-60^{\circ}$).

Obliczono dla $C_{48}H_{22}O_8$: C 76,19; H 6,88.

Otrzymano C 76,18; H 7,06.

Badanie produktu o temperaturze topnienia $193 - 194^{\circ}$.

Analiza (produkt suszony w ciągu 1,5 godziny w wysokiej próżni nad P_2O_5 (t. $50-60^{\circ}$).

4,660 mg subst. dało 12,035 mg CO_2 i 4,415 mg H_2O .

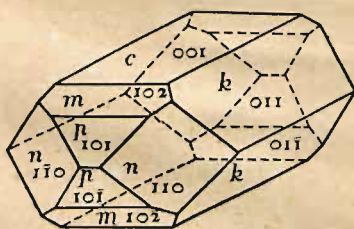
Obliczono dla $C_{10}H_{18}O_2$: C 70,59; H 10,59.

Otrzymano C 70,43; H 10,60.

Związek ten był nasycony, nie dawał ani oksymu, ani semikarbazonu. Aby sprawdzić w nim obecność grup wodorotlenowych, 0,7 g tego produktu rozpuściliśmy w 10 g świeżo przedestylowanej pirydyny i do

¹⁾ Za udzieloną nam pomoc przy określaniu kryształów składamy na tem miejscu p. Tomaszowi Białasowi nasze podziękowanie.

tego roztworu wkropliliśmy 1,3 g chlorku benzoylu. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę postawiliśmy na dwa dni w temp. pokojowej. Po upływie tego czasu przenieśliśmy ją do rozdzielacza, zadaliśmy 10% roztworem kwasu octowego do słabokwaśnej reakcji i następnie wylugowaliśmy eterem, przemyliśmy wodnym roztworem potażu, wysuszyliśmy na siarczanie sodowym i po odpędzeniu eteru otrzymaliśmy pozostałość krystaliczną, która, po przekryształowaniu z estru octowego, topiła się w 141,5—142°. Kryształy benzoesu miały dobrą formę krystaliczną i zawdzięczając uprzejmości p. T. Białasa, któremu na tem miejscu składam podziękowanie, mogą podać ich charakterystykę: s (222), rodzaj dwupiramid rombowych; $a : b : c = 0,893 : 1 : 1,032$.



Rys. 3.

Kąty zmierzono na pięciu kryształach, wielkości od dwu do sześciu milimetrów. Ściany ich były gładkie i lśniące. Kryształy, jak to widać z rysunku (rys. 3), są połączeniem dwuscianu podstawowego c (001) z czterema słupami: pionowym n (110), podłużnym k (011), oraz poprzecznymi m (102) i p (101). Zarówno morfologia kryształów, jak i figury wytrawione wskazują na symetryczność s (222).

Płaszczyzna osi optycznych biegnie równolegle do (010), pierwsza dwusieczna jest zgodna z osią z , kąt osi optycznych jest mały.

Analiza. (Produkt) suszony w ciągu 1,5 godzin w wysokiej próżni nad P_2O_5 (t. 50—60°) 4,352 mg subst. dało 12,170 mg CO_2 i 2,705 mg H_2O .

Obliczono dla $C_{10}H_{16}O_2$ ($C_6H_5.CO$)₂: C 76,19; H 6,88.

Otrzymano C 76,27; H 6,96.

A więc otrzymaliśmy dwubenzoetan, a wyjściowy produkt o temp. topn. 193—194° jest glikolem.

Nierozpuszczalne w wodzie nietotne produkty. Nierozpuszczalne w wodzie nietotne produkty rozpuściliśmy w eterze, wysuszyliśmy nad bezwodnym siarczanem sodowym i po odpędzeniu eteru destylowaliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem. Po wielu destylacjach na sodzie metalicznym, ostatecznie otrzymaliśmy: a) 110—162° (1,5 g), b) 162—164° (5 g), c) 164—166° (3 mm). Frakcja 162—164° posiadała konsystencję oleistą, barwę

słomkową, zapach słaby, optycznie była nieczynna, pod ciśnieniem 738 mm wrzała 312° , $D_0^{\circ} = 1,0229$; $n_{\frac{19,3}{D}} 1,49275$.

Analiza.

0,2321 g subst. dało 0,6752 g CO_2 i 0,2159 g H_2O .

Obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$: C 78,95; H 10,52.

Otrzymano C 79,33; H 10,32.

Związek ten nie dawał ani oksymu, ani uretanu, posiadał własności nasycone. Ani 1% kwas siarkowy, ani bromowodór w roztworze kwasu octowego nie uwadniały go.

Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

R é s u m é.

Par l'action de l'acide bromhydrique sur le glycol du pinène en solution d'acide acétique on a obtenu les produits suivants: 1) un glycol saturé $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (F. $193-194^{\circ}$), 2) un glycol non saturé $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (F. $179-180^{\circ}$) qui donne avec l'anhydride acétique un diéther $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (Eb. $147-148^{\circ}$, 4 mm), 3) le disobréról $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (F. $264-265^{\circ}$, $M=325$), 4) un alcool $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ possédant deux liaisons doubles (Eb. $68-69^{\circ}$ (1 mm), $D_0^{\circ} = 0,9223$, $n_{\frac{23}{D}} = 1,37801$, inactif), 5) le dipinol $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (Eb. $151-152^{\circ}$ (2,5 mm), $D_0^{\circ} = 1,0229$, $n_{\frac{19,3}{D}} = 1,49275$, $M=288$, inactif).

Tous ces corps sont des produits de la déshydratation du trioxyhexahydrocymène.

En opérant par la méthode de Walbaum on n'a obtenu que les produits 1, 2 et 3 en quantités très petites.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université d'Étienne Batory, Wilno.