

O kwaśnych produktach utlenienia pinenu.

Sur les produits acides de l'oxydation du pinène.

(Otrzymano 17.X.1933).

Kwaśne produkty utlenienia pinenu nadmaganianem potasowym były wielokrotnie opracowywane, to też nic dziwnego, że zostały one zbadane nawet wcześniej, niż produkty obojętne. Zaznaczyć jednak należy, że wyniki różnych badaczy niezupełnie zgadzały się ze sobą. Wyniki Bayera¹⁾ nie pokrywają się ani z wynikami Wagnera²⁾, ani z wynikami Duponta³⁾, ani wreszcie z wynikami Barbiera i Grignarda⁴⁾. Przyczyny tej niezgodności należy szukać w tem, że w żadnej z dotychczasowych prac nie została zbadana cała ilość otrzymanych kwasów. Przy utlenieniu pinenu powstaje bowiem zawsze płynna mieszanina, z której, zależnie od warunków, wykrystalizowuje zaledwie część kwasów i te tylko dotąd były badane, płynny zaś ług pokrystaliczny w żadnym wypadku całkowicie zbadany nie był. Tutaj też należy stwierdzić, że z nieznanych dotąd powodów, zarówno skład otrzymanych kwasów, jak też kolejność ich krystalizacji, w poszczególnych wypadkach były bardzo różne. Aby to uwidocznić, wystarczy porównać prace Bayera i Wagnera. Bayer w pierwszej swej pracy otrzymał kwas α -pinonowy, Wagner zaś przedewszystkiem kwas pinononowy, żaden zaś z nich nie otrzymał optycznie czynnego kwasu pinonowego, który jest bezsprzecznie głównym produktem utlenienia optycznie czynnych pinenów.

Pozostawiając na uboczu zasadniczą sprawę powstawania kwasu pinononowego, która to sprawa przedstawia się niejasno z tego względu, że kwas ten w niektórych wypadkach powstaje w dużych ilościach i nawet pierwszy krystalizuje, w innych zaś nie znajdujemy go wcale (niektórzy badacze przypisują jego powstawanie domieszce werbenonu⁵⁾), w pracy niniejszej zajęliśmy się przedewszystkiem niezbadanymi dotąd ługami pokrystalicznymi, pozostałymi po odsączeniu kwasów stałych, t. j. dążyliśmy do zbadania całości kwasów i tem samem do ustalenia, który z nich jest typowym produktem utlenienia pinenu, pod tym bowiem względem istniała rozbieżność: Bayer⁶⁾ i Tieman⁷⁾ uważają, że jest

¹⁾ A. Bayer, Ber. 29, 22 (1896).

²⁾ G. Wagner, Ber. 29, 881 (1896).

³⁾ G. Dupont, Ann. de Chimie, [4] 19, 186 (1923).

⁴⁾ Barbier i Grignard, C. r. 147, 597 (1908).

⁵⁾ E. Fromm, Ann. 425, 212 (1921).

⁶⁾ Bayer, Ber. 29, 326 (1896).

⁷⁾ Tieman, Ber. 28, 1345 (1895).

nim kwas α -pinonowy, Barbier i Grignard¹⁾ — optycznie czynny kwas pinonowy.

Badane przez nas kwasy otrzymaliśmy przez utlenienie l-pinenu nadmaganianem potasowym w roztworze acetonu, biorąc na cząsteczkę pinenu jeden atom tlenu. W tych warunkach powstają głównie produkty obojętne, które nas przedewszystkiem interesowały i które opisaliśmy w poprzednich pracach²⁾, kwaśne zaś produkty powstają w niewielkich ilościach. Z 1500 g pinenu otrzymaliśmy zaledwie 100 g nietlotnych kwasów, z których wypadło 30 g kryształów. Pozostały po ich odsączeniu ług pokrystaliczny po dłuższym staniu wydzielił jeszcze 5 g kryształów, dalsze, nawet kilkomiesięczne stanie, nie doprowadziło do krystalizacji. Ilość otrzymanych przez nas bezpośrednio kwasów krystalicznych stanowiła 35%, t. j. wynosiła więcej, niż otrzymał Bayer³⁾ (20%) i znacznie mniej, niż otrzymał Dupont⁴⁾ (50%). W naszym więc wypadku pozostało 65% płynnych kwasów, które należało zakrystalizować. W tym celu zastosowaliśmy metodę cząstkowej neutralizacji, t. j. eterowy roztwór kwasów zobojętnialiśmy małymi ilościami wodnego roztworu potażu. Postępując w ten sposób otrzymaliśmy 10 frakcyj soli, które kolejno zakwaszaliśmy, ługowaliśmy eterem i po odpędzeniu eteru pozostawialiśmy do krystalizacji. Już po pierwszej takiej operacji stwierdziliśmy, że szereg niższych frakcyj dobrze krystalizuje, wyższe zaś bądź wydzieliły mało kryształów, bądź zupełnie nie krystalizowały. Odsączone kwasy płynne poddaliśmy powtórnej cząsteczkowej neutralizacji i przerobiliśmy tak samo, jak w pierwszym wypadku. Po zakwaszeniu i wylugowaniu eterem otrzymaliśmy szereg frakcyj, z których niższe tylko krystalizowały. Czterokrotne powtórzenie cząsteczkowej neutralizacji doprowadziło do tego, że z całej ilości przerabianego przez nas ługu pokrystalicznego pozostała tylko bardzo nieznaczna ilość płynnych kwasów, której już dalej nie przerabialiśmy. Otrzymane przez nas kwasy krystaliczne przekrystalizowaliśmy z eteru i ligroiny, okazało się przytem, że w naszym doświadczeniu powstały tylko dwa kwasy: l-kwas pinonowy w ilości 67% i α -pinonowy w ilości 33%. Z otrzymanych przez nas danych wynika, że zgodnie z poglądami Barbiera i Grignarda, optycznie czynny kwas pinonowy jest głównym bezpośrednim produktem utlenienia pinenu, kwas zaś α -pinonowy zajmuje drugie miejsce pod względem ilościowym.

Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego
w Wilnie.

¹⁾ Barbier i Grignard, C. r. 147, 597 (1908).

²⁾ Sławiniński i Zacharewicz, Roczn. Chem. 11, 763 (1931) i Roczn. Chem. 12, 854 (1932).

³⁾ A. Baeyer, Ber. 29, 23 (1896).

⁴⁾ G. Dupont, Ann. de Chimie [4] 19, 186 (1923).

R é s u m é.

Dans le travail présent on a obtenu au moyen d'une cristallisation partielle, la cristallisation presque complète des produits acides de l'oxydation du l-pinène et on a confirmé que l'acide l-pinonique est le produit principal et forme 67% de la totalité des acides; l'acide α -pinonique est le second produit et forme 33%; la présence de l'acide pinononique n'a pas été confirmée.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université Etienne Batory
de Wilno.
