

## O pyrolizie selenku myrtenylu.

Sur la pyrolyse du séléniure de myrtényle.

(Otrzymano 12. III. 1937 r.).

W swoim czasie G. Dupont i W. Zacharewicz<sup>1)</sup> otrzymali drogą pyrolizy nielotnych związków selenowych, powstających podczas utleniania pinenu dwutlenkiem selenu, mieszaninę węglowodorów, w której stwierdzili obecność nopinenu oraz dienu. O ile obecność nopinenu została ustalona na podstawie dostatecznego materiału doświadczalnego, o tyle dane do ustalenia budowy dienu były nie wystarczające i podany na ich podstawie wzór wymagał dalszego sprawdzenia. Sprawa budowy dienu, jak też sam proces pyrolizy stały się jeszcze bardziej aktualne z chwilą, gdy W. Zacharewicz<sup>2)</sup> wyodrębnił z nielotnych związków selenowych produkt krystaliczny i scharakteryzował go jako selenek myrtenylu o wzorze  $(C_{10}H_{15})_2 Se$ . Przystępując w pracy niniejszej do rozwiązania tych zagadnień, przede wszystkim powtórzyliśmy pyrolizę surowego produktu, następnie poddaliśmy pyrolizie czysty selenek myrtenylu.

Pyrolizę surowego selenku wykonaliśmy w dużych rozmiarach, dążąc do otrzymania większych ilości węglowodorów, które usiłowaliśmy rozdzielić za pomocą frakcjonowania. Okazało się jednak, że w ten sposób nie można wyosobnić czystych związków, natomiast przy tym udało nam się stwierdzić, że podczas destylacji niższych frakcyj następuje częściowa polimeryzacja i powstaje węglowodór o charakterystycznych cechach polimeronu werbenenu, opisanego przez Blumanna<sup>3)</sup>.

Aby doświadczalnie sprawdzić tożsamość naszego polimeronu i polimeronu Blumanna, przygotowaliśmy werbenen, z którego otrzymaliśmy polimeron, niczym nie różniący się od polimeronu z naszego dienu. W ten sposób sprawa tożsamości polimeronu została ostatecznie przesądzona. Dalsze badanie poszczególnych frakcyj polegało na systematycznym utlenianiu nadmanganianem potasowym. Stwierdziliśmy przy tym, że w ostatecznym wyniku powstają tylko dwa kwasy: kwas nopinowy i kwas norpinowy.

Tworzenie się tylko dwóch kwasów świadczy o tym, że mieszanina naszych węglowodorów składa się również tylko z dwóch węglowodorów, powstawanie zaś kwasów nopinowego i norpinowego dowodzi, że składnikami są nopinen i werbenen.



Nopinen



Werbenen

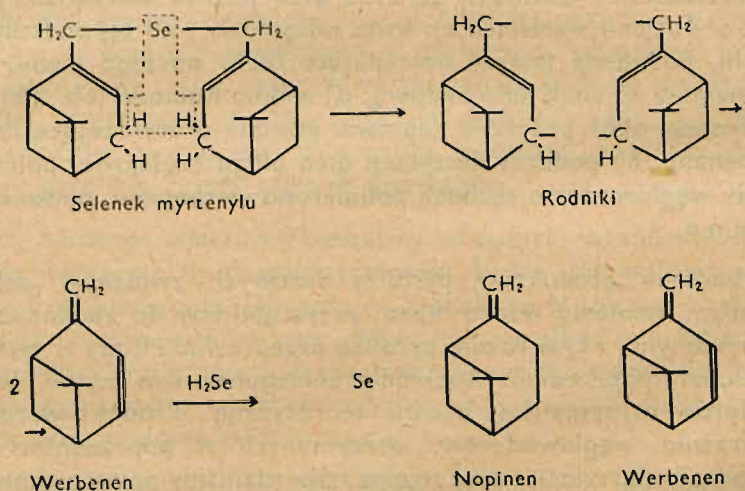
W pracy W. Z a c h a r e w i c z a<sup>4)</sup> nie udało się wyosobnić kwasu norpinowego; natomiast z pozostałej dużej ilości kwasów płynnych wydzielili się w minimalnych ilościach kryst. kwas, top. 226—227°, o składzie  $C_{10}H_{14}O_6$ , który dał podstawę do ustalenia wzoru dienu. W naszych warunkach udało się nam zakrystalizować całą ilość otrzymanych kwasów, jednak kwasu, top. 226—227°, nie otrzymaliśmy; należy przeto przypuszczać, że kwas ten nie odpowiada dienowi i że w poprzedniej pracy powstał on z jakiejś domieszki, której u nas nie było. Jakkolwiek powstawanie kwasu norpinowego dostatecznie dowodzi, że nasz dien jest to werbenen, ponieważ R u z i č k a<sup>5)</sup> utlenił werbenen na kwas norpinowy i na tej podstawie wzór jego ustalił, podajemy jeszcze następujące cechy naszego dienu, przemawiające również za taką jego budową: a) widmo Ramana (ob. tabl. str.159) niższych frakcyj obok prążków nopinenu posiada przeważającą ilość prążków werbenenu, b) podczas destylacji dien ulega częściowej polimeryzacji i daje stały węglowodór o cechach polimeronu werbenenu, opisanego przez B l u m a n n a.

Po zbadaniu produktów pyrolizy surowych związków selenowych i ostatecznym ustaleniu wzoru dienu, przystąpiliśmy do zbadania pyrolizy selenku myrtenylu. I tym razem pyrolizę przeprowadziliśmy w tych samych warunkach, co i poprzednio. Rozkład przebiegał bardzo czysto i wydajność węglowodorów otrzymaliśmy prawie teoretyczną. Produkt wrzał w granicach wrzenia węglowodorów, otrzymanych w poprzednim doświadczeniu. Podczas destylacji i tym razem stwierdziliśmy powstawanie polimeronu, odpowiadającego werbenenowi, co nas przekonało, że podczas pyrolizy selenku myrtenylu powstaje również werbenen. Utlenienie otrzymanych węglowodorów dało nam kwas nopinowy i norpinowy, a więc tą drogą stwierdziliśmy obecność nopinenu i jeszcze raz potwierdziliśmy obecność werbenenu. Reasumując otrzymane przez nas wyniki widzimy, że pyroliza selenku myrtenylu dała werbenen i nopinen, tj. te same produkty, jakie daje pyroliza nietlotnych związków selenowych, powstających podczas utleniania pinenu dwutlenkiem selenu. Z tego wynika, że związki te składają się albo wyłącznie z selenku myrtenylu, albo też ze składników surowego produktu tylko selenek myrtenylu ulega pyrolizie.

Wreszcie pozostaje nam do omówienia przebieg samej pyrolizy. Proces ten — pyrolizy ze względu na swój charakter nie może podlegać systema-

tycznej kontroli, a więc wnioski co do przebiegu tej reakcji mogą być tylko pośrednie. Przebieg pyrolizy przedstawia się nam w następujący sposób. Pierwsza faza reakcji polega na wydzieleniu się selenowodoru i powstaniu dwóch dwuwartościowych rodników, które następnie ulegają przegrupowaniu wiązań i tworzą dwie cząsteczki werbenenu. W drugiej fazie selenowódór częściowo redukuje werbenen na nopinen, częściowo wolny uchodzi.

Wynikiem takiego przebiegu pyrolizy powinna być większa wydajność werbenenu, mniejsza zaś nopinenu. Ilościowy stosunek powstających węglowodorów istotnie temu odpowiada. G. Dupont i W. Zacharewicz<sup>1)</sup>, redukując katalitycznie (platyną Adamsa) otrzymaną mieszaninę węglowodorów, stwierdzili w niej obecność 60% dienu (werbenenu) i 40% nopinenu.



### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Pyroliza surowego nielotnego produktu i frakcjonowanie powstałych węglowodorów. 1100 g nielotnego produktu, powstającego podczas utleniania pinenu dwutlenkiem selenu, poddaliśmy pyrolizie w t. 140—150° pod ciśnieniem 15 mm. Reakcja przebiegała spokojnie z wydzieleniem selenu i selenowodoru; w odbieralniku otrzymaliśmy 279 g płynnego produktu, który poddaliśmy wielokrotnemu frakcjonowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Ostatecznie otrzymaliśmy:

Fracja	Ciśnienie	Temperatura	Ilość	$\alpha_D^{21}$	$n_D^{21}$	$D_{\text{D}}^{\circ}$
1.	14 mm	55—56 <sup>o</sup>	11 g	—32,9 <sup>o</sup>	1,48986	0,8950
2.	14 „	56—58 <sup>o</sup>	56 g	—24,8 <sup>o</sup>	1,48758	—
3.	14 „	58—59 <sup>o</sup>	36 g	—15,0 <sup>o</sup>	1,48571	—
4.	14 „	59—60 <sup>o</sup>	31 g	—12,1 <sup>o</sup>	1,48569	—
5.	14 „	60—61 <sup>o</sup>	32 g	— 3,8 <sup>o</sup>	1,48382	—
6.	14 „	61—62 <sup>o</sup>	27 g	0,2 <sup>o</sup>	1,48227	—
7.	14 „	62—63 <sup>o</sup>	20 g	7,5 <sup>o</sup>	1,48122	—
8.	14 „	63—64 <sup>o</sup>	9 g	13,5 <sup>o</sup>	1,47988	—
9.	14 „	64—67 <sup>o</sup>	12 g	9,2 <sup>o</sup>	1,48296	—

Następnie destylowaliśmy trzy niższe frakcje (56—60<sup>o</sup>) pod ciśnieniem 738 mm i otrzymaliśmy: 1. 159—160<sup>o</sup> (9 g), 2. 160—162<sup>o</sup> (28 g), 3. 162—163<sup>o</sup> (29 g), 4. 163—164<sup>o</sup> (35 g), 5. 164—167<sup>o</sup> (8 g), 6. 167—175<sup>o</sup> (3 g) oraz pozostało w kolbie 4 g.

Pozostałość w kolbie destylacyjnej stanowiła szklistą złotawą masę, łatwo rozpuszczalną w eterze, benzenie, eterze naftowym, trudno w etanolu i acetonie. Wkrapając roztwór eterowy tego produktu do acetonu, otrzymaliśmy biały osad bezpostaciowy, topniejący nie ostro około 173<sup>o</sup>; jest on optycznie nieczysty, w roztworze chloroformu odbarwia brom, natomiast nie odbarwia nadmanganianu.

Oznaczenie wielkości cząsteczki: obl. dla [(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)<sub>n</sub>], M = 1206 otrzymano M = 1247.

Analiza: 0,2154 g subst., 0,6959 g CO<sub>2</sub> i 0,2010 g. H<sub>2</sub>O; C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> obl. 89,55% C i 10,45% H; otrzym. 88,11% C i 10,36% H. Kilkakrotne powtórzenie analizy dało te same wyniki; niedostateczną ilość węgla należy tym tłumaczyć, że podczas spalania zawsze następuje zwęglenie substancji, którego nie można uniknąć ani stosując metodę Liebiga, ani spalając na Dennstecie; mikroanaliza dała jeszcze mniejszą ilość węgla (85,26% C i 10,12% H).

Utlenianie węglowodoru (t. wrz. 56—58<sup>o</sup> (14 mm)  $\alpha_D = -24,8^{\circ}$ ). Do roztworu 16 g węglowodoru w 80 g acetonu w 0<sup>o</sup>, stale mieszając, wkropliliśmy 760 cm<sup>3</sup> 5% roztworu nadmanganianu potasowego. Utlenienie trwało 45 min. Po skończeniu utleniania dodaliśmy 20 g siarczanu magnezu i na kąpieli wodnej odpędziliśmy aceton. Pozostałość w kolbie destylacyjnej przesączyliśmy i otrzymaliśmy: a) osad, złożony z tlenków manganu i magnezu oraz nieutleniony węglowodór, b) przesącz, zawierający produkty utlenienia. Osad poddaliśmy destylacji z parą wodną i otrzymaliśmy 2,5 g węglowodoru (t. wrz. 65—70<sup>o</sup> (20 mm),  $\alpha_D = 12^{\circ}$ ). Przesącz stężyliśmy do małej objętości, obojętne produkty wyługowaliśmy eterem, następnie pozostałość zadaliśmy kwasem metafosforowym i odpędziliśmy lotne kwasy z parą wodną. Otrzymane kwasy nielotne pięknie zakryształizowały i topniały w 176—177<sup>o</sup>.

Analiza: 0,2310 g subst. 0,4744 g CO<sub>2</sub> i 0,1444 g H<sub>2</sub>O; dla C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> obl. 55,81% C i 6,98% H, otrzym. 56,00% C i 6,94% H. Oznaczenie mieszanego punktu topnienia z kwasem norpinowym nie wykazało depresji.

Utlenianie regenerowanych węglowodorów (t. wrz. 65—70° (20 mm),  $\alpha_D = 12^\circ$ ). 12 g regenerowanych węglowodorów utleniliśmy powtórnie nadmanganianem w takich samych warunkach, co i poprzednio. W wyniku otrzymaliśmy: a) 4,5 g węglowodorów, b) dwa kwasy: w przeważającej ilości kwas nopinowy top. 127—128° i kwas norpinowy top. 176—177°. Wreszcie utleniliśmy zregenerowany po drugim utlenieniu węglowodor (4,5 g) i otrzymaliśmy ślady kwasu norpinowego, a jako główny produkt kwas nopinowy. Zarówno skręcalność regenerowanych węglowodorów, jak też ilościowy stosunek kwasów, powstających przy kolejnych utlenieniach, świadczą o tym, że pierwszy utlenia się werbenen, następnie zaś nopinen.

Otrzymanie werbenenu. Przede wszystkim przygotowaliśmy werbenol przez utlenienie pinenu wolnym tlenem w obecności abietynianu kobaltu<sup>6)</sup>. Następnie z werbenolu metodą Blumanna<sup>7)</sup> otrzymaliśmy werbenen o następujących stałych:  $D_D^0 = 0,8968$   $n_D = 1,4993$   $[\alpha]_D = -74,53^\circ$ .

Po destylacji werbenenu pod zwykłym ciśnieniem pozostawała w kolbie żółcista szklista masa, łatwo rozpuszczalna w eterze. Z eterowego roztworu aceton, bądź etanol strącały biały bezpostaciowy osad o wszystkich cechach polimeronu, powstającego w tych warunkach z naszego dienu. Produkt ten topił się nie ostro około 173°.

Oznaczenie wielkości cząsteczki metodą Beckmanna:

(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)<sub>9</sub> oblicz.  $M = 1206$ , otrzym.  $M = 1264$ .

#### Widma Ramana.

W poniższej tablicy podajemy zestawienie widm Ramana werbenenu, przygotowanego z werbenolu, oraz naszego dienu 1 frakcji i nopinenu 5 frakcji<sup>4)</sup>.

Zestawienie widm Ramana wskazuje, że frakcja 1 (52—53°, 12 mm)<sup>4)</sup> posiada zarówno prążki werbenenu, jak też i nopinenu (ob. st. 159).

Pyroliza selenku myrtenyłu. 7 g czystego selenku myrtenyłu o t. top. 64—65° poddaliśmy pyrolizie w 140—150° (15 mm) i otrzymaliśmy 5 g płynnego produktu o następujących stałych: t. wrz. 158,2—162°,  $\alpha_D = -15,6^\circ$ . Produkt ten okazał się mieszaniną werbenenu i nopinenu, ponieważ po destylacji pod zwykłym ciśnieniem pozostawiał polimeron, topniejący nieostro około 173° i utleniał się nadmanganianem na kwasy: norpinowy i nopinowy.

Werbenen		Frakcja 1-a (dien)		Nopinén	
Częstość Ramana $N\text{ cm}^{-1}$	Natężenie	Częstość Ramana $N\text{ cm}^{-1}$	Natężenie	Częstość Ramana $N\text{ cm}^{-1}$	Natężenie
207	r. 2	205	r. 2	175	r. 1
229	r. 2	256	r. 2	351	r. 2
256	r. 2	322	o. 3	386	r. 2
279	r. 1	376—409	p. 1	473	o. 3
325	o. 5	471	r. 1	524	r. 1
378	o. 2	497	o. 5	643	o. 10
410	r. 3	563	o. 1	718	o. 2
499	o. 5	592	o. 3	767	o. 3
517	r. 2	645	o. 3	802	r. 1
539	o. 2	665	o. 5	823	r. 2
595	o. 2	685	o. 1	853	o. 5
645	o. 1	718	o. 4	876	o. 5
667	o. 2	767	r. 1	925	o. 3
688	r. 1	781	r. 1	952	r. 1
716	o. 2	840	r. 1	973	r. 1
725	o. 2	853	o. 3	1012	o. 2
762	r. 1	875	o. 5	1049	o. 3
808	r. 1	898	r. 1	1083	r. 1
833	o. 2	926—960	p. 3	1101	r. 1
855	o. 3	1012	r. 1	1141	o. 3
876—895	p. 3	1047	o. 3	1188	o. 3
926—962	p. 3	1084	r. 1	1205	o. 3
1002	o. 7	1117	o. 2	1231	r. 1
1050	r. 3	1142	o. 15	1259	r. 3
1084	r. 1	1182	r. 2	1285	r. 1
1141	o. 15	1205	r. 2	1319	r. 1
1170	r. 2	1240	r. 2	1412	o. 3
1213	o. 4	1267	r. 1	1434	r. 3
1251	o. 4	1297	o. 5	1458	r. 3
1296	o. 7	1379	r. 1	1641	o. 20
1319	r. 1	1419	o. 5		
1381	o. 2	1429—1472	p. 3		
1394	o. 2	1582—1595	p. 3		
1419	o. 10	1624—1659	p. 10		
1459	o. 10	1670	r. 2		
1581—1600	p. 20				
1622—1637	p. 20				

r = prążek rozmyty, o = prążek ostry, p = pasmo.

### R é s u m é.

La pyrolyse du sélénure de myrtenyle cristallin ainsi que celle des combinaisons séléniées brutes, non volatiles, formées pendant l'oxydation du pinène par l'anhydride sélénieux, donnent les mêmes produits: le nopinène et le verbenène.

La structure du nopinène et du verbenène a été déterminée par l'étude de leurs produits d'oxydation et par les spectres Raman.

Il faut tenir le verbenène pour le produit direct de la pyrolyse, par contre le nopinène est un produit secondaire (indirect).

Laboratoire de Chimie de l'École  
Normale Supérieure. Paris.

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

---

### PRZYPISY.

- 1) G. Dupont, W. Zacharewicz, C. r. **200**, 759 (1935); 2) W. Zacharewicz, Roczniki Chem. **16**, 290 (1936); 3) A. Blumann, O. Zeitschel, B. **54**, 892 (1921); 4) W. Zacharewicz, Thèse. Paris (1935); 5) Ruzička, Treibler, Helv. Chim. Acta **4**, 566; 6) G. Dupont, W. Zacharewicz, Bull. Soc. Chim. (5) **2**, 537 (1935); 7. A. Blumann, O. Zeitschel, B. **46**, 1197 (1913).
- 
- 