

Instytut Chemii i Technologii Rolnej WSR w Lublinie  
Dyrektor: prof. dr Jan Krupowicz

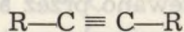
Jan KRUPOWICZ i Kazimierz SAPIECHA

### Synteza dwu(2-karweolo)etynyleny

Синтез ди(2-карвеоло)-этинилена

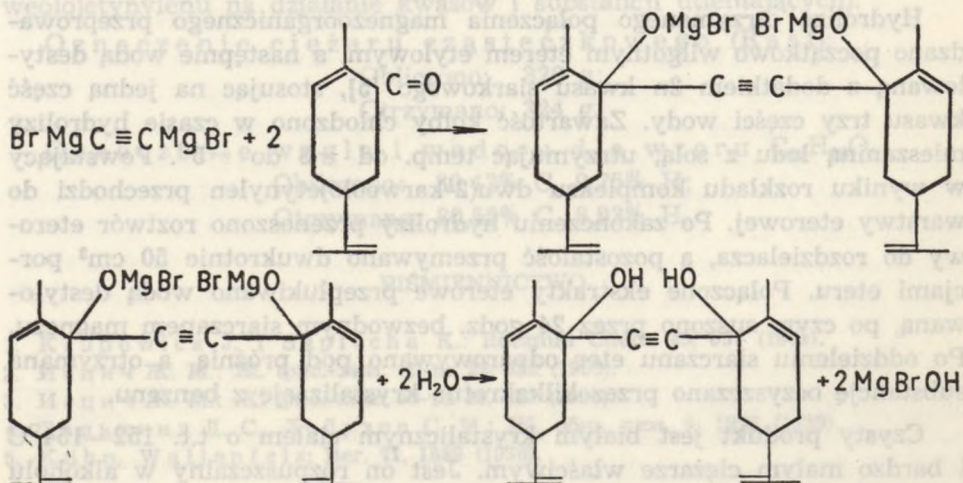
Die Synthese di(2-karveol)ethynylen

Kontynuując poszukiwania związków fizjologicznie czynnych, które mogłyby być wykorzystane w charakterze stymulatorów wzrostu, auksyn, herbicydów itp., prowadzono dalszą syntezę pochodnych acetylenowych [1] typu:



Jako substratu do syntezy użyto karwonu, w rezultacie czego otrzymano niespotykany w piśmiennictwie związek —dwu(2-karweolo)etynylen.

Syntezę prowadzono w oparciu o stosowaną już w poprzednich pracach reakcję J o c i c z a [2, 3, 4]. Przebiega ona w odniesieniu do dwu(2-karweolo)etynyleny według następującego schematu:





## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## 1. Otrzymywanie bromku etynylenomagnezowego

Przez eterowy roztwór bromku etylomagnezowego, otrzymanego z 10 g magnezu i 48 g bromku etylowego, przepuszczano czysty, suchy acetylen. Reakcję prowadzono w kolbie trójszyjnej o pojemności 0,5 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym. Powstający w wyniku reakcji, bromek etynylenomagnezowy wytrąca się na dnie kolby w postaci ciemnego, oleistego osadu. Acetylen przepuszczano (z niewielką szybkością) przez 20 do 24 godz., przyjmując za koniec syntezy moment, gdy na powierzchni roztworu przestają wydzielać się drobniutki bąbelczki etanu. Bromek etynylenomagnezowy używany był do dalszej syntezy bezpośrednio po otrzymaniu, ponieważ po pewnym czasie ulega on krystalizacji.

## 2. Reakcja bromku etynylenomagnezowego z karwonem

Do dwupodstawnej Jocicza wprowadzano powoli, ciągle i energicznie mieszając, roztwór 20 g karwonu w 100 cm<sup>3</sup> bezwodnego eteru etylowego. W czasie dodawania roztworu wytrąca się w warstwie eterowej mleczno-białe osady, zanikające w trakcie mieszania. Po wprowadzeniu całej ilości roztworu zawartość kolby ogrzewano przez 5 godz. w temperaturze wrzenia eteru. Ustalając optymalne warunki syntezy stwierdzono, że zarówno podany czas, jak i temperatura, są wystarczające dla uzyskania maksymalnej wydajności (ok. 70% teoretycznej). Zestalony w trakcie syntezy kompleks, pozostawiano na 24 godz. pod warstwą eteru, a następnie poddawano hydrolizie.

## 3. Hydroliza kompleksu magnezoorganicznego

Hydrolizę otrzymanego połączenia magnezoorganicznego przeprowadzono początkowo wilgotnym eterem etylowym, a następnie wodą destylowaną z dodatkiem 2n kwasu siarkowego [5], stosując na jedną część kwasu trzy części wody. Zawartość kolby chłodzono w czasie hydrolizy mieszaniną lodu z solą, utrzymując temp. od  $-3$  do  $-5^{\circ}$ . Powstający w wyniku rozkładu kompleksu dwu(2-karweolo)etynylen przechodzi do warstwy eterowej. Po zakończeniu hydrolizy przenoszono roztwór eterowy do rozdzielacza, a pozostałość przemywano dwukrotnie 50 cm<sup>3</sup> porcjami eteru. Połączone ekstrakty eterowe przepłukiwano wodą destylowaną, po czym suszono przez 24 godz. bezwodnym siarczanem magnezu. Po oddzieleniu siarczanu eter odparowywano pod próżnią, a otrzymaną substancję oczyszczano przez kilkakrotną krystalizację z benzenu.

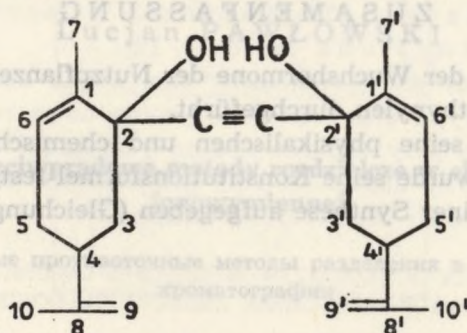
Czysty produkt jest białym krystalicznym ciałem o t.t.  $152-154^{\circ}\text{C}$  i bardzo małym ciężarze właściwym. Jest on rozpuszczalny w alkoholu



etylowym, eterze, chloroformie i acetonie oraz na gorąco — w benzenie i toluenie.

W przypadku hydrolizy produktu reakcji dwupodstawnej Jocicza z karwonem możliwe jest stosowanie roztworu kwasu siarkowego z uwagi na to, że dwu(2-karweolo)etynylen jest mało wrażliwy (w przeciwieństwie do innych tego typu połączeń acetylenowych) na działanie kwasów i zasad, a także na wpływ czynników utleniających.

#### 4. Identyfikacja dwu(2-karweolo)etynylenu



Oznaczenie liczby bromowej:

Obliczono: dla 4 wiązań  $>C=C<$  i jednego  $-C\equiv C-$  957 g;

dla 4 wiązań  $>C=C<$  638 g;

Otrzymano: 617 g; 608 g.

Wyniki wskazują na przyłączenie się bromu tylko w cząsteczkach karweolu, w położeniach 1,1'; 6,6'; 8,8' i 9,9'. Jest to dowodem istnienia zawady przestrzennej, uniemożliwiającej reaktywność potrójnego wiązania. Istnienie zawady przestrzennej w otrzymanym związku potwierdzają także spostrzeżenia dokonane w czasie hydrolizy (niewrażliwość dwu(2-karweolo)etynylenu na działanie kwasów i substancji utleniających).

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego (Rast):

Obliczono: 326 g;

Otrzymano: 324 g.

Oznaczenie węgla i wodoru dla wzoru  $C_{22}H_{30}O_2$

Obliczono: 80,43% C, 9,75% H;

Otrzymano: 80,55% C, 8,93% H.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Krupowicz J. i Sapięcha K.: Roczniki Chem. 45, 657 (1971).
2. Иоцич Ж. М.: Ж. физ.-хим. об-ва 38, 252 (1906).
3. Иоцич Ж. М.: Ж. физ.-хим. об-ва 38, 921 (1906).
4. Залькинд Д. С., Лобузов С. М.: Ж. общ. хим. 9, 1925 (1939).
5. Kühn, Wallenfels: Ber. 71, 1889 (1938).

## РЕЗЮМЕ

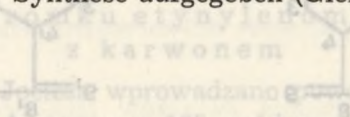
При поисках гормонов роста для хозяйственных растений синтезировали ди (2-карвеоло)-этинилен.

Исследовали его физические и химические свойства. Определили его структурное строение и дали схему реакции синтеза (уравнения 1—2).

## ZUSAMENFASSUNG

Beim aufsuchen der Wuchshormone der Nutzpflanzen wurde die Synthese Di(2-karveol)ethynylen durchgeführt.

Weiter wurden seine physikalischen und chemischen Eigenschaften erforscht. Nachher wurde seine Konstitutionsformel festgestellt und Schema der Reaktion seiner Synthese aufgegeben (Gleichung 1—2).



Do dwupodstawowej formy karwonu wprowadzając i energicznie mieszając, roztwór 20 g karwonu w 100 cm<sup>3</sup> bezwodnego eteru etylowego. W czasie dodawania roztworu kwasu 2,2-dichloro-1,1-difluoroetanu (CCl<sub>2</sub>DF<sub>2</sub>) w ilości 20 g, mieszaninę ogrzewano w 100°C w atmosferze azotu. W wyniku reakcji w roztworze otrzymywano związek 2,2-dichloro-1,1-difluoro-2-(2-karweo-1-yl)etynu. Właściwości fizyczne i chemiczne tego związku opisano w artykule.