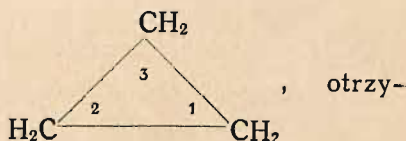


ZWIĄZKI WIELOMETYLENOWE.

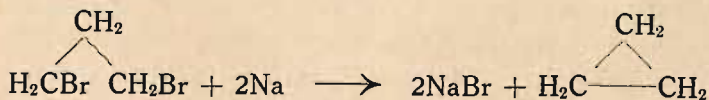
Na czele związków wielometylenowych stoją węglowodory pierścieniowe, składające się z grup CH_2 . Z węglowodorów tych, nazywanych parafinami pierścieniowymi lub cykloparafinami, można, podobnie jak z metanu w szeregu nasyconym, wyprowadzać pochodne alkiłowane, a także o funkcjach alkoholów, aldehydów, ketonów i t. p., można również przez odjęcie jednej, dwóch lub więcej par wodorów od sąsiadujących ze sobą atomów węgla przejść teoretycznie do węglowodorów — olefin pierścieniowych czyli cykloolefin. Z każdym z takich węglowodorów są znowu związane genetycznie grupy pochodnych.

TRÓJ, CZTERO, PIĘCIOMETYLEN I ICH POCHODNE.

Trójmetylen (cyklopropan),

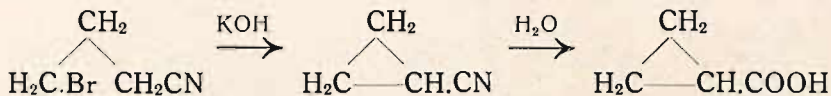


muje się przez współdziałanie 1,3-dwubromopropanu z sodem albo z pyłem cynkowym:

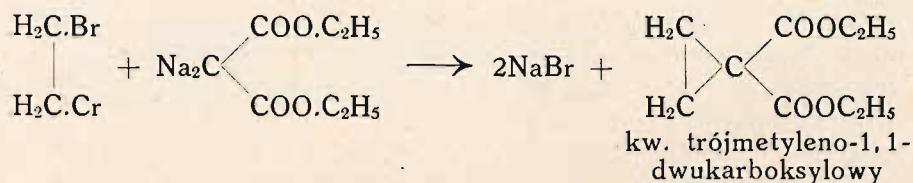


Jest to gaz, wrzący w temp. — 34° , zestalony topnieje w temp. — $126,6^\circ$. Znamioną cechą, wskazującą na budowę pierścieniową, tak trójmetylen, jak i innych cykloparafin, jest bierność w stosunku do roztworów nadmanganianu potasowego o temp. zwykłej. Łatwość przejścia w związki z łańcuchem otwartym jest dowodem znacznej nietrwałości tego trójczołowego pierścienia. Tak np., wodór w obecności niklu już w temp. 120° redukuje trójmetylen na propan, jodowodór przyłącza się, dając jodek propylu, brom na świetle powoduje powstawanie 1,3-dwubromopropanu.

Z pochodnych trójmetylenu zasługują na uwagę kwasy. Przez ogrzewanie z ługiem potasowym nitylu kwasu γ -bromomasłowego powstaje kwas trójmetylenojednokarboksylowy (temp. topn. 170, temp. wrz. 181°):

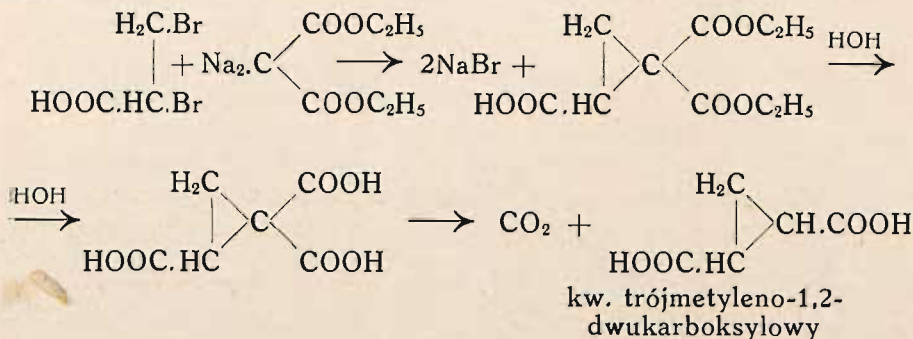


Z kwasów dwukarboksylowych kwas trójmetyleno-1,1-dwukarboksylowy otrzymuje się z bromku etylenu i estru dwusodomalowego:



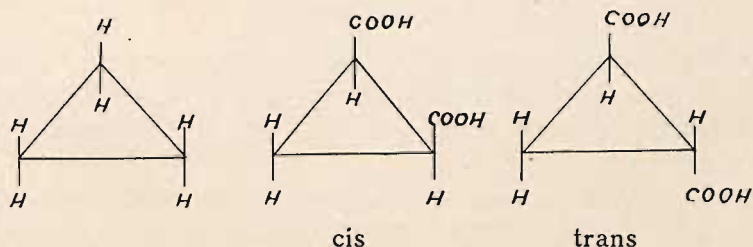
Jako pochodna kwasu malonowego łatwo traci on CO_2 i przechodzi w kwas jednokarboksylowy.

Kwas α , β -dwubromopropionowy z estrem dwusodomalonowym wytwarza kwas trójmetyleno-1,1,2-trójkarboksylowy, który, tracąc CO_2 , daje kwas trójmetyleno-1,2-dwukarboksylowy, który, tracąc CO_2 , daje kwas trójmetyleno-1,2-dwukarboksylowy:

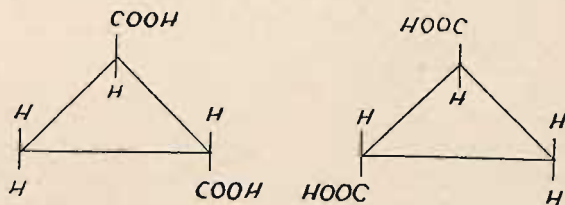


Kwas ten występuje w dwóch odmianach: jedna, topn. w temp. 139°, łatwo przechodzi w bezwodnik, druga topnieje w temp. 175°.

bezwodnika nie tworzy. Istnienie tych izomerów jest w zgodzie z teorią, która głosi, że w dwupodstawionych przy różnych węglach i w trójpodstawionych pochodnych trójmetylenu, a także i innych parafin pierścieniowych, powinna mieć miejsce cis-trans izomerja. W takich bowiem układach, podobnie jak w związkach etylenowych, wodory lub grupy je zastępujące nie zmieniają swych miejsc w przestrzeni, gdyż nie jest możliwy, bez zniweczenia całego układu, niezależny ruch obrotowy jednego, wchodzącego w skład pierścienia, atomu węgla wraz ze związanymi z nim grupami, około osi, łączącej go z sąsiadami. Przeto pewne atomy lub grupy w jednych izomerach mogą znajdować się po jednej stronie płaszczyzny, na której leżą węgle pierścienia, w innych — po obydwu jej stronach. W odniesieniu do kwasu trójmetyleno-1,2-dwukarboksylowego sprawa przedstawia się, jak następuje:



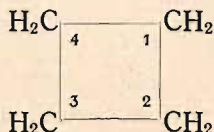
Rozpatrując napisane w sposób powyższy wzory tych kwasów nie trudno dostrzec, że budowa cząsteczki trans jest niesymetryczna, że obraz wzoru trans w zwierciadle nie będzie się pokrywał samym wzorem:



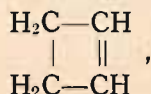
A więc mamy tu przypadek izomerji optycznej, a wytworzony drogą laboratoryjną, związek trans powinien być kwasem racemicznym. Te przewidywania okazują się zupełnie słusznymi, gdyż kwas

trans-trójmetyleno-1,2-dwukarboksylowy można rozłożyć na antypody optyczne. Kwas trójmetyleno-1,2,3-trójkarboksylowy znany jest również w odmianie cis i w odmianie trans.

Czterometylen (cyklobutan),

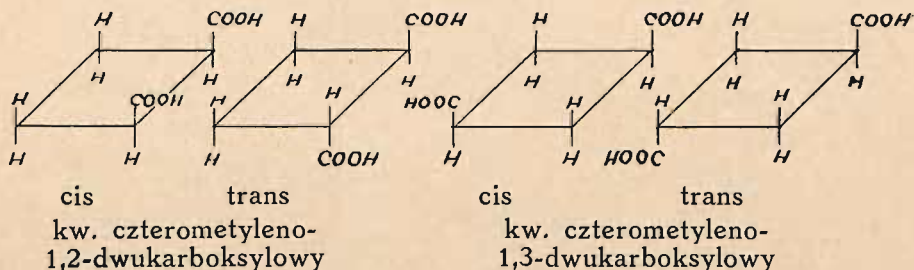


Do otrzymania czterometyleny prowadzi droga bardzo zawiła; ograniczymy się do wskazania, że pierścień cyklobutanowy wytwarza się wskutek współdziałania 1,3-dwubromopropanu i estru dwusodomalowego; powstały kwas po szeregu przemian daje cyklobuten:



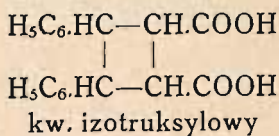
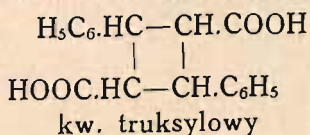
a ten, redukowany wodorem w obecności niklu, przechodzi w czterometylen — gaz, skraplający się w temp. — 15°. Wodór, aktywowany katalizatorami, redukuje go na butan w temp. 180°, a więc trudniej od trójmetyleny.

W pochodnych czterometyleny, oprócz izomerji strukturalnej, spotykamy również cis-trans izomerję, tak np., kwasy czterometylenodwukarboksylowe występują w trzech odmianach strukturalnych, a z nich kwasy 1,2-dwukarboksylowy i 1,3-dwukarboksylowy znane są w odmianach cis i trans:

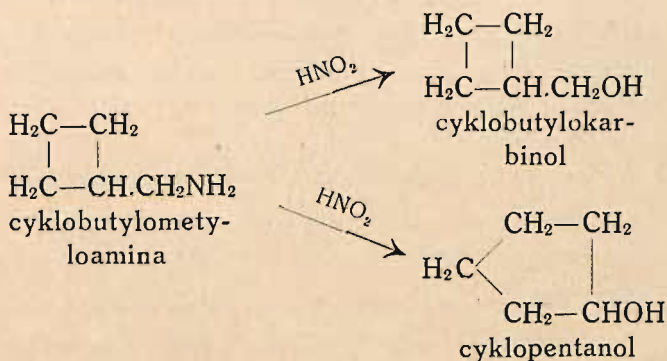


W znacznie większej liczbie izomerów geometrycznych występują takie kwasy dwukarboksylowe, w których dwa wodory przy węglach pierścienia są podstawione. Kwas truksylowy (czterometyleno-2,4-dwufenylo-1,3-dwukarboksylowy) jest znany w pięciu od-

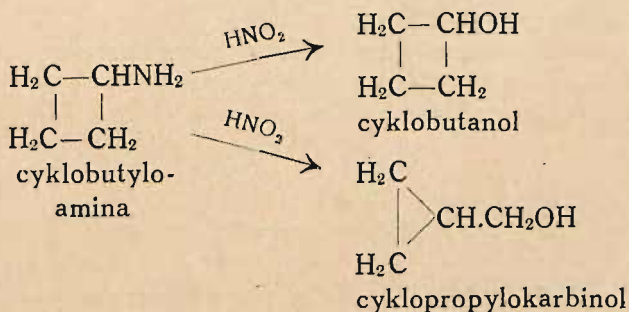
mianach, dla kwasu izotruksylowego (czterometyleno-3,4-dwufenylo-1,2-dwukarboksylowego) teoria przewiduje sześć izomerów.



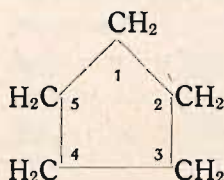
Pewne pochodne czterometylenu mogą służyć jako przykład bardzo ciekawych, zauważonych wogóle tak w cykloparafinach, jak i w cykloolefinach, a dotychczas co do swego przebiegu nie wyjaśnionych reakcyj, których wynikiem jest zwiększenie się lub zmniejszenie liczby członów w pierścieniu. Tak np., z cyklobutylometylaminy pod działaniem kwasu azotawego powstaje cyklobutylokarbinol oraz pochodna pięciometylenu — cyklopentanol:



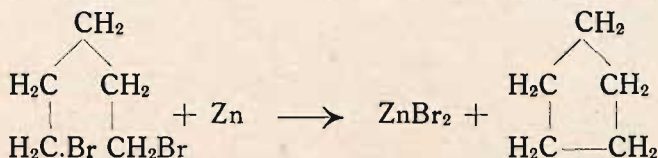
Natomiast z cyklobutyloaminy ten sam odczynnik powoduje wytwarzanie się zarówno cyklobutanolu, jak i cyklopropylokarbinolu.



Pięciometylen (cyklopentan),



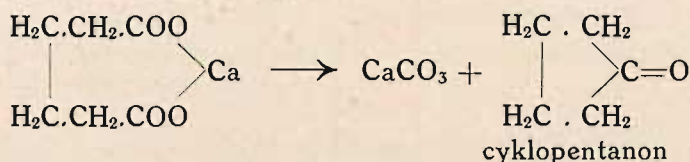
Węglowodór ten znajduje się w ropie naftowej, zwłaszcza kaukaskiej; sztucznie został wytworzony z 1,5-dwubromopentanu i cynku



Jest to lekka ruchliwa ciecz, wrze w temp. 49°. Pod działaniem wodoru z udziałem niklu jako katalizatora redukcji nie ulega, co świadczy o trwałości jego pierścienia. Brom na świetle słonecznym zastępuje w nim wodory.

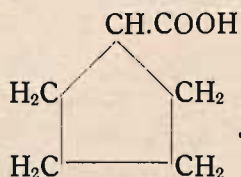
Do ważniejszych pochodnych pięciometylenu należą:

Cyklopentanon, otrzymywany przez destylację rozkładową adypinianu wapniowego:



Jest to ciecz, wrząca w temp. 120°; redukowany przechodzi w cyklopentanol (ciecz, temp. wrz. 139°).

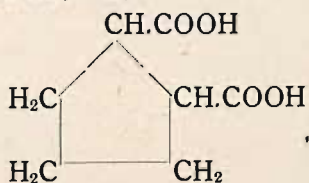
Z kwasów pięciometylenu — kwas jednokarboksylowy,



o temp. wrz. 214 — 215° i zapachu nieprzyjemnym, powstaje przez

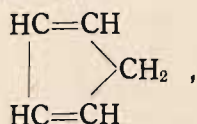
ogrzewanie kwasu pięciometyleno-1,1-dwukarboksylowego. Ten zaś otrzymują z 1,4-dwubromobutanu i estru dwusodomalonowego.

Kwas 1,2-dwukarboksylowy,



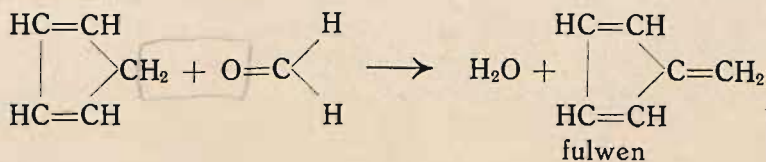
znany w dwóch izomerach geometrycznych, przypomina swem zachowaniem się kwasy maleinowy i fumarowy: odmiana cis, topn. w temp. 140°, daje łatwo bezwodnik, ogrzana z kwasem solnym przekształca się w izomer trans o tem. topn. 160°, z którego przez odjęcie wody wytwarza się bezwodnik odmiany cis.

Z cykloolefin, pochodzących od pięciometylenu, zatrzymamy się na cyklopentadienie

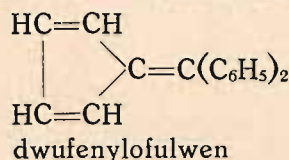
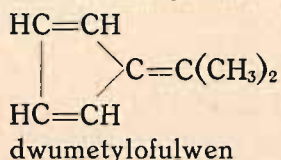


wyodrębnionym z surowego benzenu, otrzymanego ze smoły węglowej. Jest to ciecz bezbarwna, wrząca w temp. 41°. Już w temp. pokojowej pomału, szybko podczas ogrzewania do temp. nie przekraczającej 100°, bimeryzuje się na węglowodór $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ —dicyklopentadien; ogrzanie do 135° powoduje wytworzenie się substancji bezkształtnej, nierozpuszczalnej — policyklopentadienu, $(\text{C}_5\text{H}_6)_n$.

Cyklopentadien należy do związków chemicznie czynnych; poza reakcjami przyłączania odznacza się zdolnością do przemian wodorów grupy metylenowej. Jeden z nich może być wymieniony przez potas; obydwa tworzą łatwo wodę z tlenem karbonylowym aldehydów lub ketonów (w środowisku alkalicznym), czego rezultatem jest tworzenie się węglowodorów (Thiele 1900), z których najprostszy nosi nazwę fulwenu:

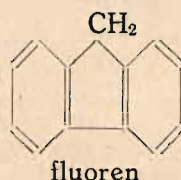
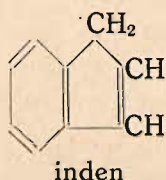


Fulwen, izomer benzenu, jest związkiem tak nietrwałym, że dotychczas nie udało się go otrzymać w stanie czystym, natomiast jego pochodne, jak dwumetylofulwen, dwufenylofulwen i kilka innych



istnieją w postaci cieczy oleistych lub substancji krystalicznych, zabarwionych na kolor pomarańczowy albo czerwony. Występowanie zabarwienia oraz podatność do reakcyj uważane są za wynik odpowiedniego ugrupowania wiązań etylenowych w fulwenach.

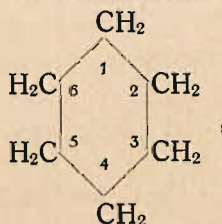
Jako przykład związków o pierścieniach skondensowanych, w których skład wchodzi pierścień pentadienowy podamy węglowodory inden i fluoren:



Otrzymują się one ze smoły węglowej; pierwszy — ciecz, wrząca w temp. 178°, drugi — stały krystaliczny o temp. topn. 116°, wrzenia 293°. Obydwa, oprócz cech aromatycznych, wykazują w sensie chemicznym podobieństwo do cyklopentadienu. A więc wodór grupy metylenowej ulega wymianie przez metale alkaliczne, a ze związkami karbonylowymi następuje kondensacja z wydzieleniem wody.

SZEŚCIOMETYLEN I JEGO POCHODNE.

Sześciometylen (cykloheksan),



pierwszy przedstawiciel licznej gromady związków, od niego pochodzących, znajduje się w ropy naftowej Kaukazu i Podkarpacia. Z kilku znanych metod jego syntetycznego otrzymywania najlepszą obecnie jest redukcja katalityczna chemicznie czystego benzenu w obecności niklu (w temp. 180 — 250°) albo czerni platynowej (w temp. pokojowej).

Sześciometylen, substancja ciekła, wrząca w temp. 80,8 — 81°, o zapachu przypominającym benzynę, łatwo utlenia się kwasem azotowym lub roztworem nadmanganianu potasowego na kwas adypinowy; w szeregu innych reakcyj wykazuje znaczną trwałość swego pierścienia. Chlor i brom podstawia w nim na świetle wodory. Jego sześciochlorek względnie sześciobromek otrzymuje się z benzenu (patrz str. 372).

Przystępując do omówienia pochodnych sześciometylenu, należy podkreślić nie tylko ich wielką liczebność, bowiem zarówno sam sześciometylen, jak i wywodzące się z niego cykloheksen, cykloheksadien i cykloheksatrien są protoplastami związków o właściwych im układach pierścieniowych, posiadających wszelkie znane grupy charakterystyczne, z których pewne mogą być umieszczone bądź zamiast wodorów, związanych z węglami pierścienia (ezocyklicznie), bądź w łańcuchach bocznych (egzocyklicznie). Związki o pierścieniach skondensowanych, w których skład wchodzi również cykle sześciowęglowe należą także do pochodnych sześciometylenu.

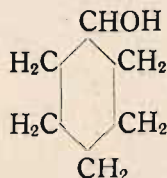
Z tej mnogości pochodnych opracowaliśmy już poprzednio związki aromatyczne, t. j. benzen wraz z pochodniami, który, biorąc formalnie, jest cykloheksatrienem.

Znaczna liczba połączeń sześciometylenowych, mniej lub więcej skomplikowanych, stanowi ważną, spotykaną w państwie roślinnym gromadę, zwaną terpenami — tę opiszemy w rozdziale oddzielnym.

Na tem miejscu zajmiemy się najważniejszymi z pozostałych pochodnych sześciometylenu.

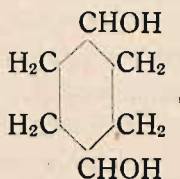
Z homologów sześciometylenu, nazywanych wraz z nim *n a f t e n a m i*, zasługują na wzmiankę, jako często spotykane w różnych ropach naftowych, metylocykloheksan, wrzący w temp. 103° i przypuszczalnie mieszanina *cis* i *trans* 1,3-dwumetylocykloheksanów o temp. wrz. 118 — 120°.

Przepuszczanie pary fenolu, zmieszanej z wodorem nad nikiem w temp. około 200° prowadzi do tworzenia się głównie cykloheksanolu, ezocyklicznego jednowodorotlenowego alkoholu o wzorze:



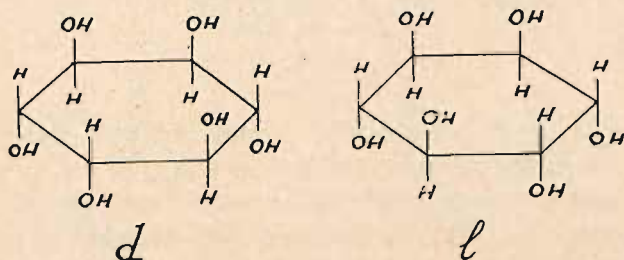
Bardzo hygroskopijne igiełki krystaliczne cykloheksanolu o zapachu podobnym do kamfory, topnieją w temp. 25°; wrze on w temp. 160°. Pod względem chemicznym zachowuje się jak alifatyczne alkohole drugorzędne. Przez usunięcie z niego składników wody otrzymuje się odpowiedni węglowodór nienasycony — cykloheksen.

Z alkoholów dwuwodorotlenowych tego typu znane są wszystkie trzy (1,2; 1,3; 1,4) przez teorię przewidziane. Najdawniej znany i najlepiej opracowany jest cykloheksan-1,4-diol, zwany chinitem,



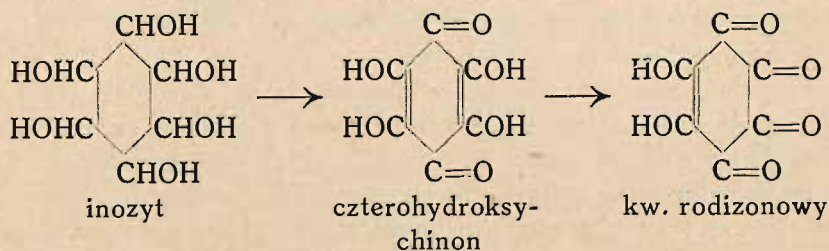
a otrzymywany albo przez redukcję ortecią sodową 1,4-dwuketocykloheksanu, albo przez redukcję katalityczną hydrochinonu. W obydwóch przypadkach, jako produkt główny, powstaje mieszanina odmian cis i trans tego alkoholu. Z mieszaniny tej, rozpuszczonej we wrzącym acetonie, wypada podczas stygnięcia czysta odmiana trans w postaci tabliczek krystalicznych, topn. w temp. 139°. Odmiana ta destyluje się bez rozkładu, łatwo rozpuszcza się w wodzie i w alkoholu, trudno w zimnym acetonie, eterze, chloroformie; w smaku jest początkowo słodka, następnie gorzka. Utleniana mieszaniną chromową przechodzi w chinon. Odmiana cis, topn. w temp. 100 — 120°, posiada tak cechy fizyczne, z wyjątkiem dobrej rozpuszczalności w zimnym acetonie, jak i chemiczne analogiczne z izomerem trans.

Notując tylko istnienie trójwodorotlenowego alkoholu (1,2,3)—
floroglucytu (temp. topn. 184°) i pięciowodorotlenowego—
kwercytu (temp. topn. 235°), zapoznamy się nieco lepiej z i n o z y t a m i — alkoholami sześciowodorotlenowymi. Teoria przewiduje
ich występowanie w 8 izomerach geometrycznych, z których 7 posia-
da budowę symetryczną, a model jednego tylko nie może być po-
kryty swem odbiciem w zwierciadle:

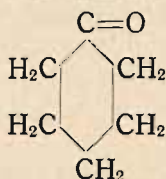


Mamy w tym przypadku interesujący przykład, najdawniej
w praktyce stwierdzony, izomerji optycznej przy jednoczesnym braku
niesymetrycznego węgla.

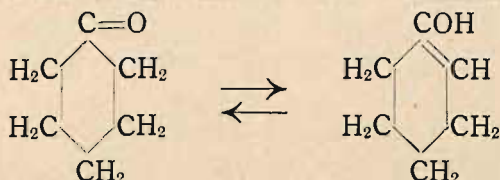
Odmiana inozytu rozpowszechniona w przyrodzie jest to zwią-
zek optycznie nieczynny — i - i n o z y t o nieznaney dotąd konfigu-
racji. Spotykamy go w wielu narządach ciała zwierzęcego, w roślin-
nach również występuje często bądź w stanie wolnym, bądź jako sole
potasowe, wapniowe i magnezowe estru fosforowego (fityna). i-Inozyt
krystalizuje z wody z dwiema jej cząsteczkami po stracie wody
w temp. 100° topnieje w temp. 225°; posiada smak słodki nie rozpu-
szcza się w absolutnym alkoholu i w eterze. Działając ostrożnie kwa-
sem azotowym, można utlenić inozyt na czterohydroksychinon i da-
lej na kwas rodizonowy, którego sole dają w roztworach zabarwie-
nie fioletowe. Reakcja ta może służyć do wykrywania inozytu.



Na pierwszym miejscu w szeregu ezocyklicznych ketonów, pochodnych sześciometylenu, znajduje się **cykloheksanon**



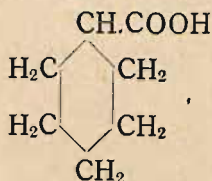
otrzymywany z pimelinianu wapniowego, lub przez utlenienie cykloheksanolu. Jest to ciecz z zapachem mięty, wrząca w temp. 156°. Kwas azotowy utlenia go na kwas pimelinowy. Ponieważ może on nie tylko reagować z kwaśnym siarczynem sodowym, z hydroksylaminą i t. p., lecz również daje ester octowy, przeto zachowuje się jak związek tautomeryczny: keton i czterowodorofenol:



Analogiczna tautomerja zachodzi z 1,3,5-trójketoheksametylenem, którego odmiana enolowa jest to floroglucyna (patrz str. 417).

Tautomerja floroglucyny może służyć jako przykład łatwego przejścia pewnych połączeń sześciometylenowych w aromatyczne i odwrotnie, zjawiska niejednokrotnie obserwowanego.

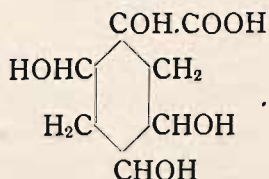
Kwasy aromatyczne można, podobnie jak benzen lub fenol, redukować katalitycznie, otrzymując w ten sposób kwasy, należące do gromady sześciometylenu. Z kwasu benzoesowego, jako ostateczny produkt redukcji, powstaje kwas sześciometylenojednokarboksylowy czyli sześciowodorobenzoesowy;



topn. w temp. 30°. Większego znaczenia nie posiada.

Podobnie z kwasów fталowych można przejść do kwasów sześciowodoroftalowych, istniejących w odmianach cis i trans. Izomery trans kwasów 1,2 i 1,3 są, zgodnie z teorią rozkładalne każdy na dwie odmiany optycznie czynne.

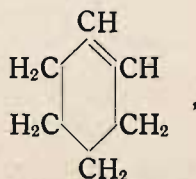
Rozpowszechniony w roślinach: w korze chinowca, sianie, liściach buraków i in., kwas chinowy jest alkoholokwasem o budowie:



Topnieje w tem. 161,6°, dobrze rozpuszcza się w wodzie, skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo. Stapiany z wodorotlenkiem potasowym przechodzi w kwas protokatechusowy, ogrzewany z dym. kwasem siarkowym traci CO, dając kwas dwusulfonowy hydrochinonu.

Występujące w olejach skalnych kwasy naftenowe, stanowią mieszaninę kwasów, pochodzących głównie od homologów sześciometylenu. Ich sole sodowe mają zastosowanie w mydlarstwie.

Przejście do naczelnego węglowodoru, posiadającego w pierścieniu sześciometylenowym jedno wiązanie podwójne może być dokonane zapomocą metod dobrze znanych w gromadzie związków alifatycznych. A więc z jednochlorowcosześciometylenu, ogrzewając go z alkoholowym roztworem ługu potasowego lub z chinoliną, albo z cykloheksanolu, odciągając od niego składniki wody zapomocą ogrzewania z bezwodnym kwasem szczawiowym, kwaśnym siarczanem sodowym, tlenkiem glinowym. Węglowódor ten, cykloheksen



wrże w temp. 83,3° i zachowuje się jak typowy związek nienasycony o jednym wiązaniu etylenowym.

Z jego pochodnych zwrócimy uwagę na trzy egzocykliczne ketony, służące w technice do wyroku perfum fijołkowych. Jeden z nich,

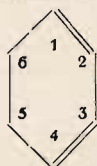
otrzymywany z korzenia fijołkowego, nosi nazwę β -ironu; dwa pozostałe α i β -jononów.

Różnią się one w budowie od siebie tylko położeniem wiązania podwójnego. O nich była umieszczona wzmianka wraz ze wzorami już poprzednio (patrz str. 319).

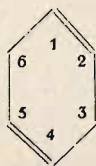
Przypomnimy tu również, że z zachowania się rezorcyny wpływa możność przedstawienia jej nie tylko jako fenolu, lecz i jako 1,3-dwuketonu, a więc pochodnej, cykloheksenu (patrz str. 414).

Przedstawicielem węglowodorów o pierścieniu sześciowęglowym, mających dwa wiązania etylenowe, są dwa cykloheksadieny, różniące się od siebie położeniem tych wiązań.

Wzory cykloheksadienów są nast.:



cykloheksadien (1,3)



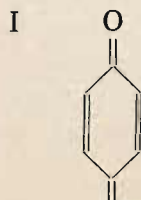
cykloheksadien (1,4)

Węglowodory te nie zostały dotychczas jeden od drugiego oddzielone. Mieszanina obydwóch tworzy się zarówno, gdy wychodzimy z 1,4-dwubromocykloheksanu, jak i gdy chcemy je otrzymać przez suchą destylację fosforanu 1,3 albo 1,4-dwuaminocykloheksanu.

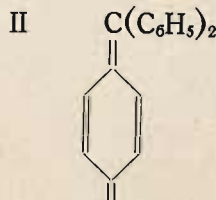
Ważne pochodne cykloheksadienów znajdziemy pośród terpenów.

Omówione poprzednio chinony, jako dwuketocykloheksadieny, należą do pochodnych tej grupy.

Tu także umieścić należy fukson (I), związek macierzysty ważnej grupy barwników, oraz czterofenylochino w me t a n (II):

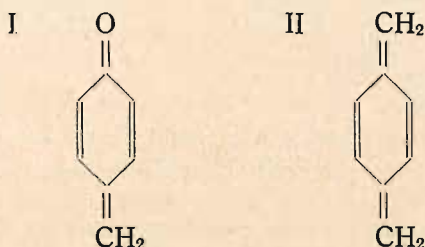


$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
temp. topn. 167°



$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
temp. topn. 240°

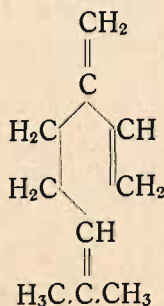
pochodzące od nieznanych dotąd związków: chinometanu (I) i chinodwumetanu (II)



TERPENY.

Otrzymywana przez destylację z parą wodną roślin, głównie jawnokwiatowych, zazwyczaj o licznych składnikach, mieszanina związków, nosi nazwę olejków eterycznych. W ich skład, obok węglowodorów alifatycznych i pochodzących od nich połączeń tlenowych, obok fenolów i ich estrów, wchodzi, często w ilościach znaczniejszych, węglowodory pewnego innego typu wraz ze swemi pochodniami tlenowemi. Węglowodory te odpowiadają wzorowi empirycznemu C_5H_8 , wzór zaś cząsteczkowy wynosi dla jednych $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, dla innych $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ lub $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$. Na podstawie badań więcej szczegółowych zostało stwierdzone, że powyższe wzajemne ustosunkowanie się wzorów nie jest przypadkowe, lecz właśnie przeciwnie jest wynikiem pokrewieństwa w budowie, a to pozwala na ujęcie tak węglowodorów, jak i pochodzących od nich połączeń, w jedną gromadę naturalną, nazwaną terpenami.

Aczkolwiek rolę podstawową w tej gromadzie odgrywają pierścieniowe węglowodory $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, to jednak należy zaznaczyć, że w olejkach eterycznych wykryto kilka związków tlenowych, jak np. geraniol i linalool (patrz str. 318), będących z niemi w pokrewieństwie, oraz jedyny dotychczas węglowodór $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ o łańcuchu otwartym — m y r c e n, o wzorze:



O tem pokrewieństwie świadczy szereg przejść tych związków w połączenia pierścieniowe, należące do gromady terpenów.

Ponieważ opis więcej szczegółowy związków tego działu rozszerzyłyby niepomierzenie zamierzone ramy wykładu, przeto omówimy nie wszystkie terpentyny; w stosunku do pewnych ograniczymy się wiadomościami najważniejszymi, inne, jakby w postaci przykładów, opiszemy cokolwiek szerzej.

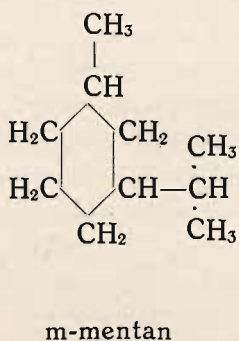
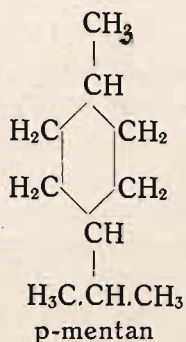
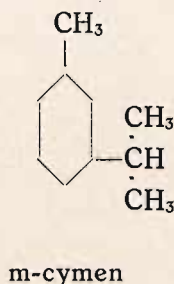
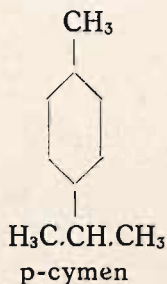
Terpeny można podzielić na: 1. terpeny właściwe — węglowodory $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ wraz z ich pochodnymi tlenowemi, 2. seskwiterpeny — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, 3. dwuterpeny — $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$.

Terpeny właściwe.

Związki, należące do terpenów właściwych, są to przeważnie ciecze bezbarwne o swoistych zapachach. Znaczna ich większość posiada zdolność do reakcyj przyłączania, co wskazuje na charakter nienasycony. Z takich przemian na uwagę zasługuje przyłączanie chlorowców, chlorowcowodorów, trójtlenku azotu, a także chlorku nitrozyłu. Cechą istotną wielu terpenów, związków wogóle nietrwałych, jest łatwość, z jaką pod wpływem pewnych czynników, np., rozcieńczonych kwasów, ulegają izomeryzacji, polegającej w większości przypadków na przesuwaniu się w cząsteczce wiązań podwójnych z danego miejsca na inne, a to powoduje przejście terpenu pewnego typu w typ odmienny.

Z rezultatów prac badawczych nad tym działem związków udało się przedewszystkiem dojść do przeświadczenia o obecności w terpenach właściwych pierścienia sześciowęglowego, gdyż pokazało się,

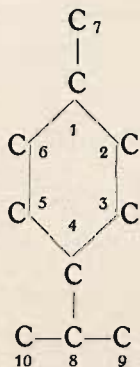
że pewne z nich można odwodnić do p lub m cymenu, a także uwodnić do 1,4 wzgl. 1,3-metyloizopropylsześciometylenu, nazwanych p i m mentanami:



Następnie udowodniono, że, gdy wzór budowy pewnych węglowodorów składa się tylko z samego pierścienia sześciowęglowego, to w innych stanowi on jeszcze kombinacje z pierścieniem trój, cztero lub pięciowęglowym. Na podstawie tego spostrzeżenia terpeny właściwe dzielimy na jedno, dwu i trójpierścieniowe.

Usilne i pracowite badania, dążące do poznania szczegółowej budowy terpenów, utrudnione w wysokim stopniu ich łatwą zmiennością, zostały uwieńczone w stosunku do znacznej liczby związków terpenowych rezultatami dodatnimi.

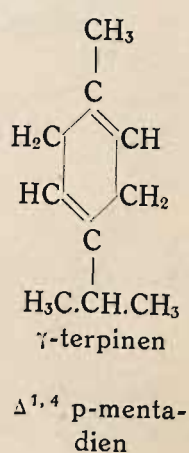
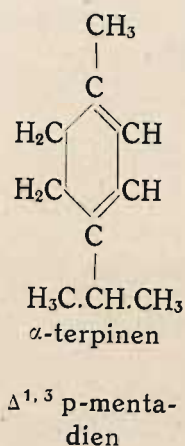
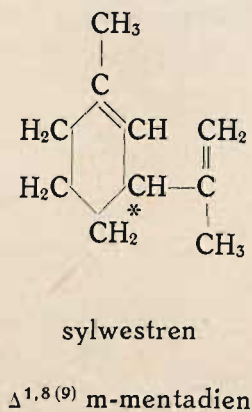
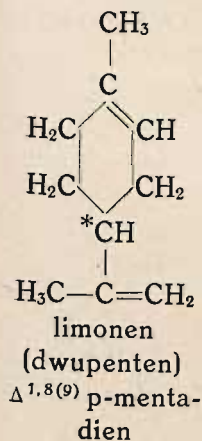
Co dotyczy słownictwa, to oprócz nadanych związkom terpenowym imion własnych, mogą być stosowane nazwy racjonalne, oparte na budowie, a wyprowadzone od mentanów czyli sześciowodorocymenów. Numeracja szkieletu węglowego została ustalona w sposób nast.:

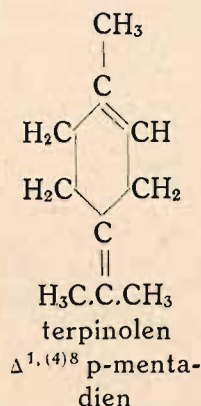
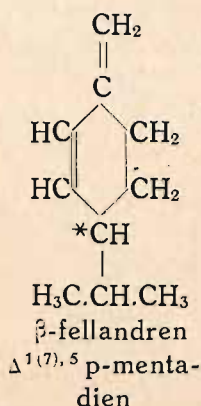
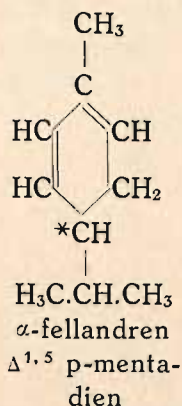


Położenie wiązań podwójnych oznacza się zazwyczaj, stawiając przed nazwą racjonalną literę deltę Δ , za nią zaś numery węgli, od których odchodzą wiązania etylenowe; liczba umieszczona w nawiasie oznacza, że ten egzocykliczny atom węgla łączy się podwójnie z węglem, którego numer jest umieszczony przed nawiasem. Zrozumienie powyższego doskonale ułatwi staranne przejrzanie wzorów, umieszczonych nieco niżej.

Terpény jednopierścieniowe.

Węglowodory, należące do tego działu, są nast.: limonen i dwupenten (dipenten), sylwestren, α i γ terpinen, α i β fellandren, spotykane w przyrodzie oraz, otrzymany sztucznie, terpinolen.

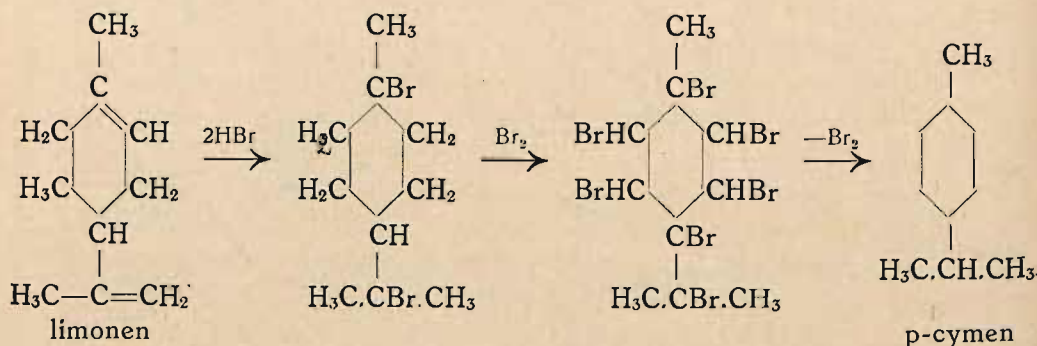




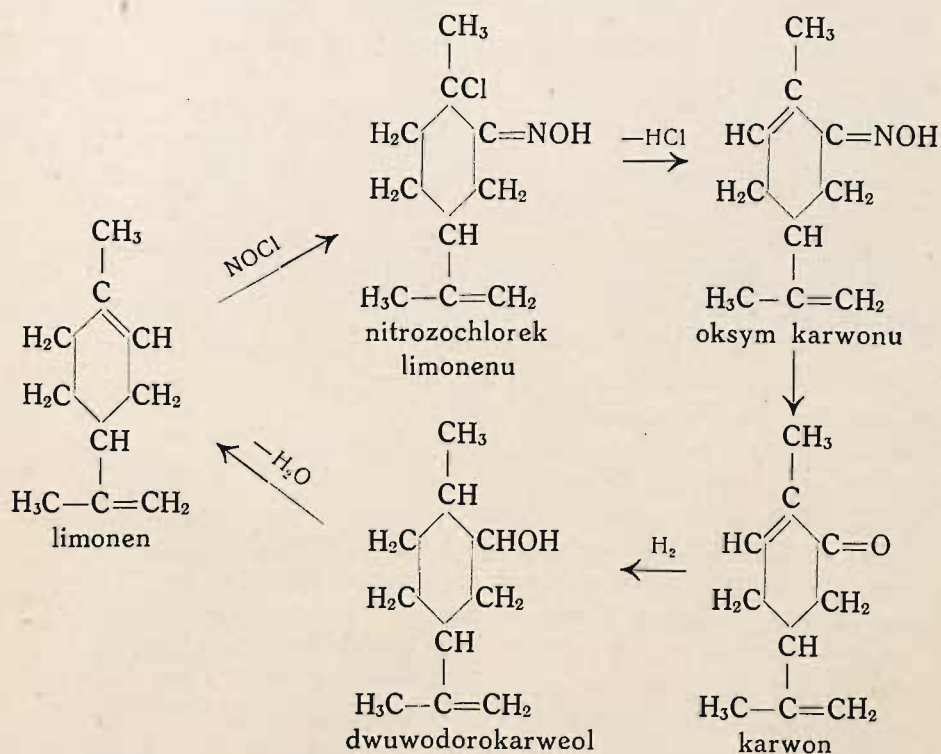
Limonen ($\Delta^{1,8(9)}$ p-mentadien) spotyka się w przyrodzie tak w odmianie prawoskrętnej i lewoskrętnej, jak i w odmianie racemicznej, znanej pod nazwą dwupentenu albo dipentenu. d-Limonen występuje w oleju eterycznym ze skórek pomarańczowych, cytrynowych, w oleju kminkowym i innych; l-limonen stanowi składnik oleju z igieł sosnowych; dwupenten znajduje się w terpentynie i w innych jeszcze olejkach. Wszystkie trzy odmiany limonenu są to ciecze, wrzące w temp. 175° , o zapachu cytryn. Pod działaniem bromu wytwarzają się czterobromki, które, dzięki łatwości, z jaką powstają i swemu stanowi krystalicznemu, są dla limonenów związkami charakterystycznymi.

Jako dowody słuszności poglądu na wzór budowy limonenu (Wagner, 1894) mogą służyć obecnie reakcje następujące:

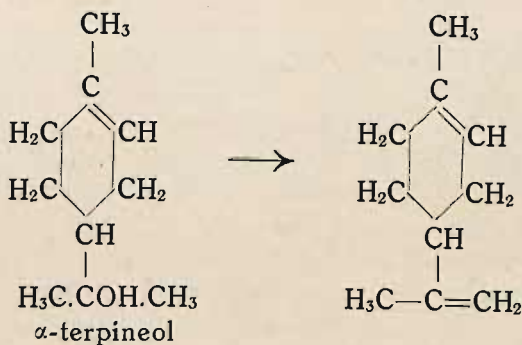
1. przejście od limonenu do p-cymenu:



2. wytworzenie z limonenu lub dwupentenu karwonu i dwuwodorokarweolu, związków o znanej budowie, oraz powrót do limonenu:



3. powstawanie limonenu z α -terpineolu wskutek straty składników wody:



Co dotyczy sztucznego otrzymywania dwupentenu, to wytwarza się on przez ogrzewanie do wyższej temp. dwupierścieniowego terpenu pinenu, przez ogrzewanie z KHSO_4 pewnych alkoholów terpenowych, jak α -terpineol i terpin; powstaje z izoprenu, C_5H_8 (patrz str. 309) w temp. 300° oraz otrzymuje się podczas destylacji rozkładowej kauczuku.

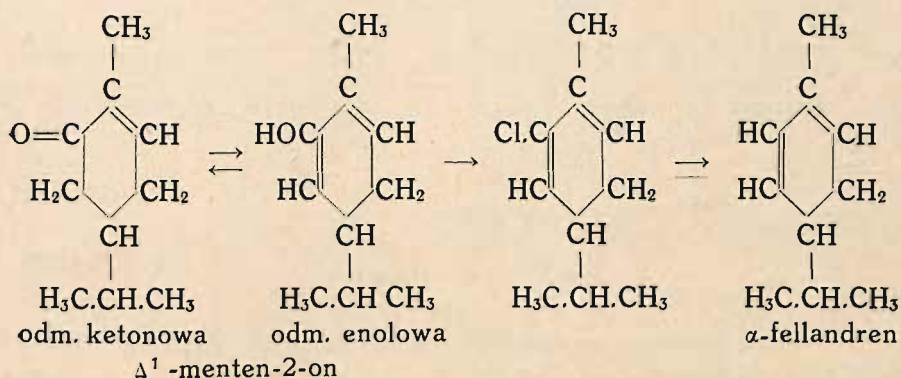
Sylwestren ($\Delta^{1,8(9)}$ m-mentadien), spotykany w swym prawoskrętnym izomerze w oleju eterycznym z drzew rodziny sosny, wrze w temp. 175° . Wykazuje w swym zachowaniu się, zgodnie z analogią wzorów, podobieństwo do limonenu. Posiada stosunkowo większą trwałość niż inne terpeny. Przyłączając do niego HCl , uzyskujemy związek krystaliczny. Przejście w m-cymen świadczy, że jest on pochodną tego właśnie węglowodoru. Wzór budowy sylwestrenu opiera się na dokonanych syntezach, jak np., z kwasu czterowodorom-toluyłowego. Z syntez wynika również, że terpen, zwany **k a r w e s t r e n e m**, jest odmianą racemiczną sylwestrenu.

Terpineny ($\Delta^{1,3}$ i $\Delta^{1,4}$ p-mentadieny) występują zawsze razem w wielu olejkach eterycznych, jak np. w oleju majerankowym; wytwarzają się też z innych węglowodorów i tlenowych związków terpenowych pod wpływem kwasów. Nie zostały one dotychczas dokładnie jeden od drugiego oddzielone. Ich mieszanina, zawierająca być może obce domieszki, wrze w temp. $178 - 180^\circ$, pachnie podobnie do cymenu, jest optycznie nieczynna.

Terpineny łatwo przechodzą w p-cymen; z kwasem azotawym tworzy się krystaliczny nitrozyt, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3)_2$. Na podstawie szczegółowych badań nadano im wzory budowy, zaznaczone wyżej.

Fellandreny ($\Delta^{1,6}$ i $\Delta^{1,(7)5}$ p-mentadieny). Z szeregu roślin, między innymi z kopru wodnego (*Phellandrium aquaticum*), otrzymujemy prawą odmianę α -fellandrenu, z eukaliptusu migdałowego (*Eucalyptus amygdalina*) — lewą. Produkty te, wrzące w temp. $173 - 175^\circ$, zawierają stale domieszkę β -fellandrenu. α -F e l l a n d r e n cechuje się znaczną nietrwałością; tworzy, podobnie do terpinenów krystaliczny nitrozyt, łatwo ulega kondensacji, jak również izomeryzuje się pod wpływem rozcieńczonych kwasów na dwupenten i terpineny. Wytycznymi dla jego budowy mogą być

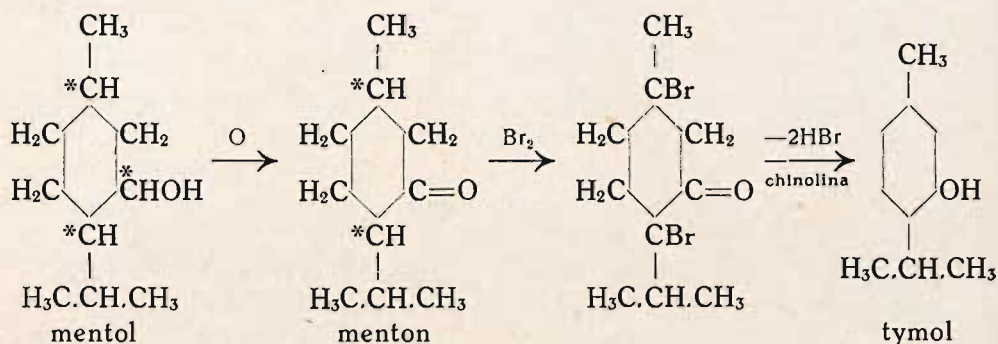
przemiany nast.: redukcja na Δ^1 -menten oraz jego powstawanie z Δ^1 -menten-2-onu drogą chlorowania i redukcji:



Terpinolen ($\Delta^{1,4(8)}$ p-mentadien), temp. wrzenia 185—187°. Istnienie tego terpenu w olejkach eterycznych nie jest bezspornie stwierdzone. Można go otrzymywać z α -terpineolu, pozbawiając ten alkohol składników wody, przez ogrzewanie z kwasem szczawowym; pod działaniem rozcieńcz. kwasów limonen i pinen przechodzą w terpinolen. On zaś pod wpływem tych samych odczynników izomeryzuje się na terpineny.

Opis ważniejszych związków tlenowych terpenów jednopierścieniowych rozpoczniemy od pochodnych mentanu, omawiając następnie pochodne mentenów i mentadienów.

Mentol (mentan-3-ol) $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$. Wydobywany z olejku miętowego, w którym znajduje się w ilościach znacznych, produkt krystaliczny, topn. w temp. 43°, wrzący w temp. 215,5°, łatwo lotny i silnie pachnący miętą, nazywa się mentolem. Skręca on płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo. Reaguje, jak alkohol drugorzędny. Posiada zastosowanie jako środek antyseptyczny i anestetyczny. Wzór budowy mentolu opiera się tak na syntezie tego alkoholu z tymolu drogą redukcji, jak i na jego przejściu w tymol zapomocą reakcji nast.:



Wobec istnienia w mentolu trzech niesymetrycznych atomów węgla, teoria przewiduje 8 optycznie czynnych odmian. Z nich znamy cztery, a to: mentol lewy naturalny, prawy — wytwarzany drogą rozkładu racemicznego, otrzymywanego laboratoryjnie, oraz d i l, zwane **neomentolami**.

Powstający drogą utlenienia l-mentolu keton — **menton**, jest, oczywiście, lewoskrętny, wrze w temp. 207° , pachnie miętą. Ta sama odmiana znajduje się w olejku miętowym i kilku innych. Prawy antypod znaleziono także w przyrodzie. Druga para antypodów jest dotychczas mało poznana.

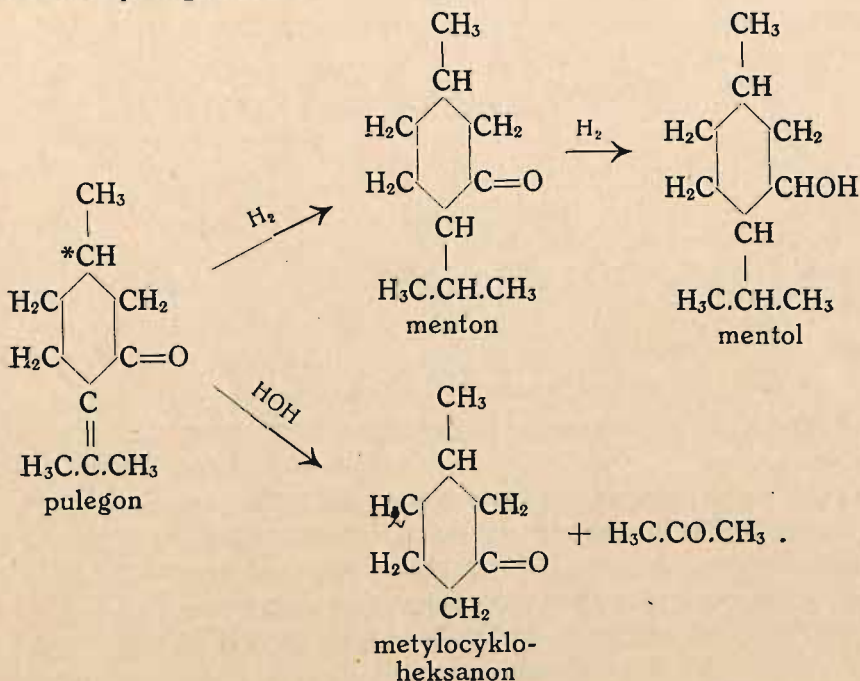
Terpiny (mentan-1,8 i 1,4-diole), $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Ze znanych dwóch terpinów o położeniu grup OH przy węglach 1 i 8 oraz 1 i 4, pierwszy, jako produkt, służący do otrzymywania terpineolu, posiada większe znaczenie. Nie znaleziono go w świeżych olejkach eterycznych, natomiast jego wodnik, $C_{10}H_{18}(OH).H_2O$ (temp. topn. $117,5^{\circ}$) zjawia się w pewnych węglowodorach terpenowych, jak np. w pinenie i dwupentenie, po ich dłuższem przechowywaniu w stanie wilgotnym. Najlepiej otrzymywać go z terpentyny, działając na nią rozc. kwasem siarkowym.

Terpin znany w dwóch odmianach geometrycznych, zależnie od położenia grup OH względem płaszczyzny pierścienia. Gdy z wodnika terpinu usunąć wodę, bądź ogrzewając go, bądź przechowując nad kwasem siarkowym, to otrzymuje się **cis terpin** o temp. topn. 104° , łatwo, wskutek wydzielenia wody kosztem swych grup wodorotlenowych, przechodzący w tlenek — **cynol**:

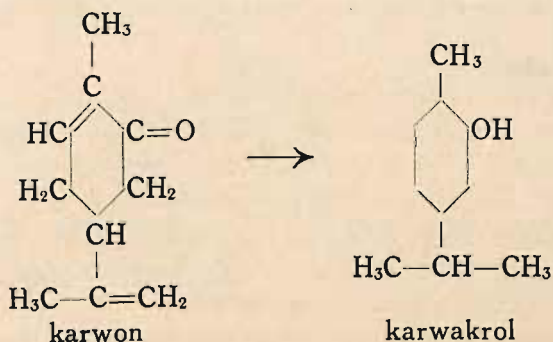
wi jakby ogniwo, łączące pewne terpeny ze sobą, można go bowiem z nich otrzymać jak również w niektóre z nich przeprowadzić. Tak np. terpineol powstaje z limonenu, pinenu, terpinolenu, terpinu, sam zaś uwodorniony daje terpin, odwadniany—dwupenten albo terpinolen.

P u l e g o n ($\Delta^{4(8)}$ p-menten-3-on) $C_{10}H_{16}O$. Głównem źródłem naturalnem otrzymywania tego nienasyconego ketonu jest mięta polejowa (*Mentha pulegium*). Wrze on w temp. 224° , pachnie podobnie do mentolu, skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo. Pulegon był pierwszym z ketonów terpenowych, którego budowa została poznana (S e m m l e r, 1892), co pociągnęło za sobą prawidłowe wnioski o budowie mentonu, mentolu i związków im bliskich oraz wpłynęło dodatnio na rozwój chemii terpenów wogóle.

Obecnie można sprawdzić wzór pulegonu, posilkując się reakcjami nast.: redukcją, wskutek której przechodzi on w menton, a następnie w mentol — przejście to wyjaśnia położenie, istniejącej w nim grupy ketonowej, i uwodnieniem przez ogrzewanie z wodą pod ciśnieniem zwiększ., a to sprowadza rozpad na metylocykloheksanon i aceton, dzięki czemu można stwierdzić, że wiązanie etylenowe łączy węgle 4 i 8.



K a r w o n ($\Delta^{6,8}$ p-mentadien-2-on) $C_{10}H_{14}O$, znajduje się w olejkach eterycznych w trzech stereoizomerach. Odmiana prawoskrętna występuje często i, jak np. w oleju kminkowym, w znacznych ilościach; odmiana lewoskrętna i racemiczna spotykają się znacznie rzadziej. Karwon wrze w temp. $230 - 231^\circ$, posiada zapach kminkowy. Łatwo, głównie pod wpływem kwasów, izomeryzuje się na fenol — karwakrol:



Zaznaczone wyżej przejście od limonenu do karwonu, w zupełności uzasadnia jego wzór budowy.

Terpeny wielopierścieniowe.

Związki, należące do gromady dwupierścieniowych terpenów, z węglowodorami na czele, posiadają w porównaniu z już opisanymi terpenami budowę więcej złożoną, gdyż jednocześnie ze szkieletem przeważnie typu p-mentanu mają w swej cząsteczce jeszcze inne ugrupowanie cykliczne. Najczęściej drugi ten pierścień jest uformowany przez połączenie się środkowego atomu węgla grupy izopropylowej z jednym z węgli pierścienia pierwszego, rzadziej wskutek bezpośredniego połączenia się dwóch, nie sąsiadujących ze sobą, węgli cyklu pierwszego. Pierścień drugi może być trójkątny, cztero- lub pięciocatomowy.

Rzecz jasna, że różnice powyższe warunkują różnorodność typów budowy terpenów dwupierścieniowych. Mimo to między przedstawicielami tej gromady panuje naogół podobieństwo cech fizycznych i poniekąd chemicznych, istnieje możliwość łatwych nieraz przejść od pewnego typu do innego oraz do terpenów jednopierście-