

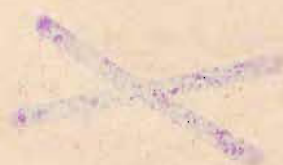
Arch. 280

LUDWIK SZPERL

WYKŁAD CHEMJI
ORGANICZNEJ

WYKŁAD CHEMJI ORGANICZNEJ

WAPRYKA PRZETWORZENIA
"POLIN"
FAB. POLIN
SPÓŁKA FARMOWA
Wapryka, Wielka Nr. 105.

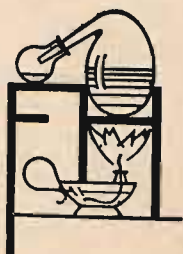


Arch. 280

LUDWIK SZPERL
PROFESOR POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ



WYKŁAD CHEMJI ORGANICZNEJ



FABRYKA PRZETWORÓW CHEMICZNYCH

~~"DOBROLIN"~~

~~F. A. B. PAL~~

~~SPÓŁKA FABRYKOWA~~

~~Warszawa, Wojska Nr 100.~~

1542.

NAKŁADEM MR. FARM. FR. HERODA
REDAKTORA I WYDAWCY „WIADOMOŚCI FARMACEUTYCZNYCH”
WARSZAWA

1930

Odbito w Drukarni Wzorowej

Warszawa, Długa 20

Telefon 416-60

Polskiej Młodzieży Akademickiej

prace z

poświadczenia

Ludwik Jędrzejko



PRZEDMOWA.

Pracy niniejszej nadałem tytuł „Wykład Chemji Organicznej“, nie chcąc korzystać z niesłusznego, mojem zdaniem, a powszechnie zakorzenionego przyzwyczajenia, nazywania książek szkolnych podręcznikami, co w gruncie rzeczy powinno oznaczać dzieła podręczne czyli encyklopedje.

Materiał, stanowiący treść tej książki, starałem się co do jakości i ilości tak odmierzyć, nie obciążając go szczegółami, a czasem nawet sprawami mniejszego znaczenia, aby wytworzył się pewien całokształt, pozwalający studującemu na zdobycie gruntownego pojęcia o obecnym stanie chemji organicznej. Materiał ten mało wychodzi poza ramy pięciogodzinnego rocznego wykładu w Szkołach Akademickich i, dając tylko zasadnicze, a tak niezbędne w czasie obecnym, rysy wzajemnych stosunków pomiędzy chemją „czystą“ i chemją „stosowaną“, nie wkracza głębiej w granice technologii.

Ponieważ „Wykład“ jest przeznaczony dla studentów początkujących, często po raz pierwszy mających do czynienia z chemją organiczną, przeto podczas jego pisania miałem stale na myśli wymagania dydaktyki. Jedynie z tego punktu widzenia znajduje uzasadnienie układ książki niniejszej, wypróbowany przezemnie z dobrym wynikiem w ciągu wieloletniej praktyki wykładowej i egzaminatorskiej.

Używając naogół słownictwa zaproponowanego przez komisję Polskiego Towarzystwa Chemicznego, wprowadziłem pewne zmiany, a to w kilku przypadkach samych nazw, w kilku — tylko pisowni.

Miło mi wyrazić serdeczne podziękowanie p. Tadeuszowi Jaroszewiczowi, asystentowi przy katedrze chemji organicznej Politechniki Warszawskiej, za wykonanie kilkunastu rysunków do tekstu „Wykładu“.

LUDWIK SZPERL.

Warszawa, wrzesień 1929 r.



T R E Ś Ć.

W S T Ę P.

Analiza związków organicznych 2: Analiza jakościowa: wykrywanie węgla, wodoru, azotu 3; wykrywanie chlorowców, siarki 4; wykrywanie fosforu, pierwiastków metalicznych 5. Analiza ilościowa: oznaczanie węgla, wodoru i tlenu 5; oznaczanie azotu 7; oznaczanie chlorowców 8; oznaczanie siarki 9. Mikroanaliza 10. Analiza elementarna podług Dennstedta 10.

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego 11.

Metody badań związków organicznych 12.

Teoria budowy 12; pojęcie izomerji 18.

ZWIĄZKI NASYCONÉ.

Węglowodory szeregu metanu 23: izomerja 23; alkyle 24; słownictwo 25; występowanie w przyrodzie i sposoby otrzymywania 26; własności fizyczne 28; własności chemiczne 29; ważniejsze węglowodory 31. Gaz ziemny 32. Ropa naftowa czyli olej skalny 33. Wosk ziemny czyli ozokeryt 35. Asfalt czyli smoła ziemna 35. Sucha destylacja 35.

Pochodne chlorowcowe węglowodorów 36: izomerja 36; słownictwo 37; otrzymywanie 37; własności fizyczne 39; własności chemiczne 40; ważniejsze pochodne chlorowcowe 45.

Alkohole 47: Alkohole jednowodorotlenowe 49: izomerja, słownictwo 49; otrzymywanie 50; własności fizyczne 54; własności chemiczne 56; ważniejsze alkohole 61. Alkohole dwuwodorotlenowe—glikole 65: izomerja i słownictwo 65; otrzymywa-

nie 66; własności 67. Tlenki organiczne 69. Alkohole trójwodorotlenowe 70: gliceryna 70. Alkohole cztero, pięcio, sześć i więcej wodorotlenowe 74.

Etery 74: etery alkoholów jednowodorotlenowych 75. Związki oksonowe 79. Etery alkoholów wielowodorotlenowych 80.

Aldehydy i ketony 80: Jednokarbonylowe: słownictwo 81; izomerja, otrzymywanie 82; własności fizyczne 86; własności chemiczne 87; ważniejsze aldehydy i ketony 103. Pochodne chlorowcowe jednokarbonylowych aldehydów i ketonów 104. Wielokarbonylowe aldehydy i ketony 105. Tautomerja i desmotropja 109.

Kwasy 112: Kwasy jednokarboksylowe 112: izomerja 113; słownictwo 113; otrzymywanie 114; własności fizyczne 116; własności chemiczne 117; ważniejsze kwasy jednokarboksylowe 121. Kwasy dwukarboksylowe 126: słownictwo, otrzymywanie 126; własności fizyczne 130; własności chemiczne 130; ważniejsze kwasy dwukarboksylowe 132. Kwasy trójkarboksylowe 133.

Chlorobezwodniki kwasów 134.

Bezwodniki kwasów 136.

Keteny 139.

Estry 140: Otrzymywanie 140; własności zasadnicze i klasyfikacja 141. Estry kwasów nieorganicznych 141. Estry kwasów organicznych 146. Woski 147. Tłuszcze i oleje 148: otrzymywanie 148; własności i skład 149; zastosowania 150; prace syntetyczne 152. Estry kwasów wielokarboksylowych 153.

Alkoholokwasy czyli hydroksykwasy 154: Słownictwo i podział 155. Alkoholokwasy jednozasadowe 155: otrzymywanie 156; własności fizyczne 158. Stereoizomerja optyczna 158. Własności chemiczne 162; ważniejsze hydroksykwasy 165. Alkoholokwasy dwuzasadowe 166. Kwasy winowe i ich stereoizomerja 167. Alkoholokwasy trójasadowe 173.

Aldehydokwasy i ketonokwasy 174: Aldehydokwasy 174. Ketonokwasy 174. Ester etylowy kwasu acetylooctowego 175.

Węglowodany 180: Monozy 182: słownictwo, otrzymywanie 182; własności fizyczne 183; własności chemiczne 186; ważniejsze

monozy 199. Poliozy 202: Biozy 202: własności fizyczne, własności chemiczne 202; ważniejsze biozy 203, próby syntezy bioz 206. Triozy i tetrozy 207. Wyższe poliozy 207. Fermentacja 212.

Pochodne nadtlenu wodoru 216.

Związki z siarką 219: Tioalkohole czyli merkaptany 220: otrzymywanie, słownictwo i własności 220. Tioetery 223: otrzymywanie, własności 223. Tioaldehydy i tioketony 224. Tiokwasy i dwutiokwasy 225. Pochodne usiarczone kwasu węglowego 225.

Związki z azotem 226: Aminy 226: Jednoaminy lub monoaminy 228: izomerja, otrzymywanie 228; własności 230; ważniejsze jednoaminy 233; czwartorzędne zasady amonowe 233. Wiefioaminy lub poliaminy 234. Aminoalkohole 235. Amino kwasy 236: otrzymywanie 236; izomerja, słownictwo, własności 238; ważniejsze aminokwasy 241. Ciała białkowe 242: własności 243; albumozy i peptony 245; próby syntezy 248; wielopeptydy lub polipeptydy 249; podział ciał białkowych 250: proteiny 250; proteidy 251. Chlorofil 256. Aminy (amidy) kwasów 257: aminy kwasów jednokarboksylowych 258: otrzymywanie, własności 258; aminy kwasów dwukarboksylowych 260. Pochodne azotowe kwasu węglowego 262: karbamina, karbamid czyli mocznik 262: otrzymywanie 262; własności 264; kwas moczowy, puryna, zasady purynowe 267; kwas karbaminowy 271; karbimina (karbimid) czyli kwas izocyjanowy, kwas cyjanowy 271. Kwas piorunowy 273. Nityle i izonityle 274: nityle 274; izonityle 275. Nitroparafiny 276: otrzymywanie 277; własności 278; nitrowe pochodne metanu.

Związki z azotem i siarką 281: Tiomocznik 281; kwas siarkocyjanowy czyli rodanowy 282; guanidyna 284.

Związki z fosforem, arsenem, antymonem i bizmutem 285: Fosfiny 285. Arsyny 286; związki kakodylowe 277. Związki z antymonem 288, Związki z bizmutem 288.

Związki z krzemem 288.

Związki metaloorganiczne 289: Związki litu i sodu 289. Związki magnezoorganiczne 290. Związki cynkoorganiczne 291. Związki cyny, ołowiu, rtęci 292.

ZWIĄZKI NIENASYCONE.

Hipoteza o wiązaniach wielokrotnych 295.

Węglowodory C_nH_{2n} 298: Izomerja geometryczna 298; słownictwo 301; otrzymywanie 302; własności fizyczne 303; własności chemiczne 304; etylen 307.

Węglowodory C_nH_{2n-2} 307: Dwuolefiny 307. Hipoteza Thielego 308; przedstawiciele dwuolefin 309. Węglowodory szeregu acetylenu 310; otrzymywanie 310; własności 311; acetylen 312.

Pochodne chlorowcowe węglowodorów nienasyconych 314.

Alkohole nienasycone 316.

Aldehydy i ketony nienasycone 318.

Kwasy nienasycone 320; ważniejsze kwasy 322.

ZWIĄZKI PIERŚCIENIOWE CZYLI CYKLICZNE.

Wstęp: Podział związków pierścieniowych 329. Teorja napięć 330.

Związki aromatyczne 332. Teorja benzenu 333: izomerja podstawienia, oznaczanie doświadczalne położenia podstawników 338. Węglowodory aromatyczne 340: Benzen i jego homologi 341; otrzymywanie homologów benzenu 341; słownictwo, własności 344; ważniejsze węglowodory 347. Węglowodory o dwóch i więcej pierścieniach benzenowych 351; wolne rodniki 355. Węglowodory o pierścieniach skondensowanych 358. Naftalen i jego homologi 359; izomerja 362; otrzymywanie, własności fizyczne 363; własności chemiczne 364. Antracen 367. Fenantren 369. Pochodne chlorowcowe węglowodorów aromatycznych 372: Pochodne z chlorowcem w pierścieniu 372; związki jodozo, jodylo 376; zasady jodonowe 377. Pochodne z chlorowcem w łańcuchu bocznym 378. Nitrowęglowodory aromatyczne 379: Grupa nitrowa w pierścieniu 379; otrzymywanie 379; własności fizyczne 383; własności chemiczne 383; ważniejsze nitrowęglowodory 387. Grupa nitrowa w łańcuchu bocznym 388. Nitrozowęglowodory 389. Jednoarylohydroksyloaminy 390. Kwasy sulfonowe 390. Fenole 395: Fenole jednowodorotlenowe: otrzymywanie 395; własności 396; etery fenolów 399; chlorowcofenole, nitrofenole 403; kwasy

naftolosulfonowe 405; ważniejsze fenole jednowodorotlenowe 407, Fenole wielowodorotlenowe 410. Alkohole aromatyczne 419; ważniejsze alkohole aromatyczne 419. Fenoloalkohole 420. Aminy 420: Aminy aromatyczne: Jednoaminy pierwszorzędne 421: otrzymywanie 421; własności fizyczne 423; własności chemiczne 425; przedstawiciele 431. Jednoaminy drugo i trzeciorzędne 433. Aminy tłuszczowoaromatyczne 435. Dwuaminy 436. Aminy z resztą amonjaku w łańcuchu bocznym 439. Aminofenole 440. Związki dwuazonowe i dwuazowe 441: otrzymywanie 441; własności fizyczne i chemiczne 442. Związki azoksy, azo i hydrazo 450: Związki azoksy 450. Związki azo 451. Związki hydrazo 452: przegrupowanie benzydynowe 452; przegrupowanie semidynowe 453. Pochodne hydrazyny 454. Związki z arsenem 455. Aldehydy aromatyczne 459: otrzymywanie 459; własności: syn i anti aldoksy 461; kondensacja benzoinowa 461. Fenoloaldehydy i eteroaldehydy 463. Ketony aromatyczne 465. Chinony 467. Pochodne chinonów 474: oksymy chinonów albo nitrozofenole 474; iminy chinonów (chinonoiminy) 475; pochodne antrachinonu 476. Kwasy aromatyczne 478. Fenolokwasy 489. Depsydy i garbniki 493. Alkoholokwasy 496.

Związki wielometylenowe 497: Trój, cztero, pięciometylen i ich pochodne 497. Sześciometylen i jego pochodne 504. Terpeny 512: terpeny właściwe 513: terpeny jednopierścieniowe 515, terpeny wielopierścieniowe 523: gromada tujanu 524, gromada karanu 526, gromada pinanu 528, gromada kamfanu 532; seskwiterpeny i dwuterpeny 537, Kauczuk 539.

Związki heterocykliczne 542. Związki o pierścieniu pięcioczłonowym 542: gromada furanu 542, gromada tiofenu 545, gromada pirolu 548. Związki o pierścieniu sześcioczłonowym 560: gromada piranów 561, gromada pirydyny 566.

Barwniki 573: Barwniki azowe 578; barwniki trójfenylometanowe 581: gromada zieleni malachitowej 584, gromada fuksyny 585, auryny 587; barwniki ksantenowe 588, barwniki antrachinonowe 590, barwniki benzopironowe i benzopiranowe 592, barwniki chinonoiminowe i akrydynowe 593,

Alkaloidy 602.

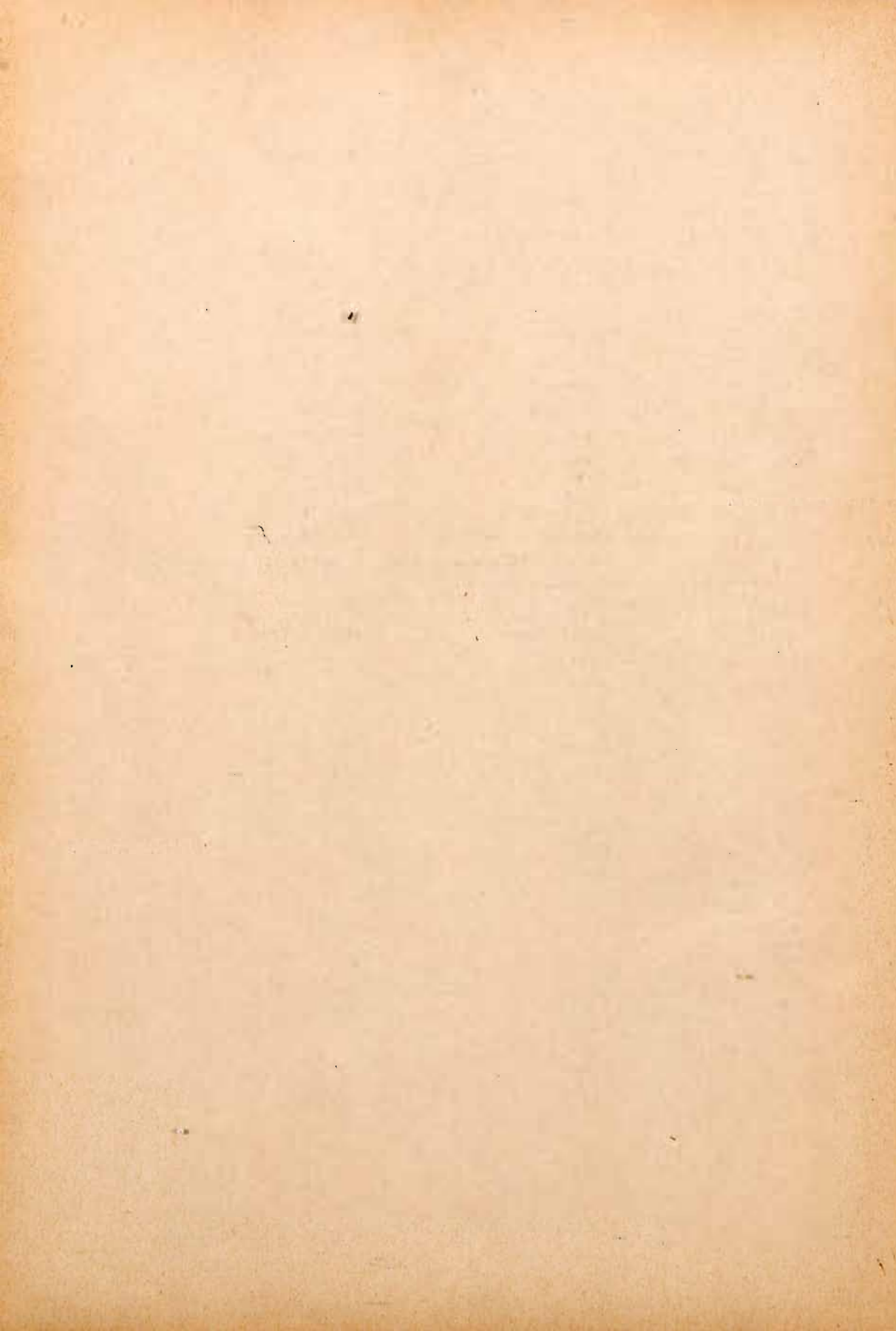
Skorowidz 617.

DOSTRZEŻONE OMYŁKI

Str.	Wiersz	Od góry od dołu	J E S T	P O W I N N O B Y Ć
10	12	od góry	elementarna	elementarna
11	8	od dołu	Raulta	Raoult'a
14	6	" "	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{—C—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{C—} \\ \end{array}$
16	1	" "	HCl	2HCl
53	4	" "	HO	H ₂ O
56	8	" "	alkoholany zupełnej	alkoholany prawie zupełnej
56	6	" "	→	↔
59	13	" "	duże się wodorotlen i wskutek tego z grupy CH ₂ OH powstaje grupa	proces utleniania przebieg- nie analogicznie: grupa CH ₂ OH dozna
64	9	od góry	w temp. 114,5°	w temp. — 114,5°
67	13	od dołu	πιναξ	πιναξ
73	13	" "	CH ₂ Cl.CHCl.CH ₂ CH	CH ₂ Cl.CHCl.CH ₂ OH
79	1	" "	[(C ₂ H ₅) ₂ O .H]·Cl'	[(C ₂ H ₅) ₂ O ...H]·J'
82	7	od góry	metanon	butanon
86	2	" "	→ H ₂ O	→ H ₂ O ₂
125	9	od dołu	karboksylowych	jednokarboksylowych
133	12	od góry	HCOOC.CHOH.CH ₂ .COOH	HOOC.CHOH.CH ₂ .COOH
150	8	" "	KOH	NaOH
165	8	" "	β-oksykwasy	β-hydroksykwas
167	3	" "	kwas l-chlorobursztynowy	kwas l-chlorobursztynowy
167	4	" "	AgOH ↓	AgOH ↑
242	5	" "	↓ NOBr	↑ NOBr
242	12	" "	HOOC.CHNH ₂ .S HOOC.CHNH ₂ .CH ₂ S	HOOC.CHNH ₂ .CH ₂ .S HOOC.CHNH ₂ .CH ₂ .S
254	7	" "	C ₃₄ H ₃₂ O ₄ Fe(OH)	C ₃₄ H ₃₂ O ₄ N ₄ Fe(OH)
254	15	" "	C ₃₄ H ₃₂ N ₄ FeCl	C ₃₄ H ₃₂ O ₄ N ₄ FeCl
255	3	" "	C ₃₄ H ₃₄ O ₄ (OH) ₂	C ₃₄ H ₃₄ O ₄ N ₄ (OH) ₂

XV

Str.	Wiersz	Od góry od dołu	J E S T	P O W I N N O B Y Ć		
			$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{H} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
262	11	od góry				
262	13	„ „	karbamina	karbimina		
265	14	„ „	→ 2H ₂ O	→ 3H ₂ O		
286	1	od dołu	arsynowe	arsonowe		
287	3	od góry	arsynowe	arsonowe		
288	13	„ „	antymonowego	antymonawego		
292	4	od dołu	2PbJ	PbJ ₂		
303	10	„ „	C ₂ H _{2n}	C _n H _{2n}		
312	6	od góry	miedziowych	miedziawych		
323	16	od dołu	topnieje w 140°	topnieje w 14°		
325			(w kw. d i l winowym wiązania etylenowe)	(powinny być pojedyncze)		
352	3	„ „	C ₆ H ₆	2C ₆ H ₆		
372	12	„ „	chlorowodór	chlorowcowodór		
410	6	od góry	Antrol	Antranol		



W S T Ę P.

Chemja związków węgla nosi miano chemji organicznej. Nazwa ta powstała w czasach, gdy związki mineralne umiano nietylko rozkładać na prostsze, lecz również i syntezować, ciała zaś otrzymywane z przyrody żywej, z organizmów, udawało się tylko analizować; próby syntezy, próby naśladowania natury, dawały wyniki ujemne. Stąd utrwalilo się przypuszczenie o różnicy pomiędzy czynnikami, powodującemi powstawanie połączeń, spotykanych w przyrodzie martwej i w przyrodzie żywej. Tworzeniem pierwszych miał zawiadywać „chemizm”, drugie zaś powstawały rzekomo pod wpływem specjalnej zdolności organizmów, t. zw. „siły życiowej”. Na podstawie powyższego rozumowania istniał podział związków na nieorganiczne i organiczne.

Rok 1828 był przełomowy dla panujących wówczas wierzeń: w tym bowiem roku Fryderyk Wöhler dokonał pierwszej syntezy organicznej: otrzymał mocznik, typowy wytwór organizmów zwierzęcych. Z biegiem czasu został otrzymany syntetycznie kwas octowy (Kolbe), węglowodory (Frankland, 1850) i inne. Możliwość syntezy organicznej stała się oczywistą. Stopniowo słabła wiara w istnienie „siły życiowej”, aż nakoniec zniweczona została zupełnie. Jednocześnie upadła dawna podstawa podziału związków chemicznych. Wtedy zwrócono uwagę na orzeczenie, dane jeszcze przez Lavoisier'a, że w skład związków organicznych wchodzi zawsze pierwiastek węgiel, i fakt ten, jako jedynie słuszny, został uznany za nową podstawę klasyfikacji. W ten sposób chemja organiczna stała się chemją związków węgla.

Chemja organiczna stanowi zazwyczaj dział oddzielny od chemji innych pierwiastków. Na to nie wpływają zasadnicze przyczyny

naukowe, lecz przedewszystkiem ogrom materiału: gdy bowiem liczba związków, wytworzonych przez pierwiastki, z wyłączeniem węgla, dochodzi do 40.000, to związków organicznych znamy obecnie przeszło 200.000; w tem nietylko ciała, spotykane w przyrodzie, lecz i całe szeregi w niej nie spotykanych. Ten obfity materiał wzrasta jeszcze nieustannie; powstał on w swej części przeważającej i powstaje obecnie dzięki coraz więcej udoskonalanym i wysubtelnianym metodom pracy syntetycznej. Pod względem swej jakości, obok związków kwasowych, zasadowych i o charakterze soli — a więc analogicznych do połączeń innych pierwiastków, — zawiera on jeszcze klasy związków o właściwościach chemicznych specjalnych, jak np. aldehydy lub ketony. Co do znaczenia nie brak tu połączeń ważnych teoretycznie, jednak w olbrzymiej mierze przeważają związki o niepospolitej wartości użytkowej, jak np. tłuszcze, węglowodany, białka, barwniki, środki lecznicze i wiele innych.

ANALIZA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.

W badaniach związków chemicznych rolę pierwszorzędną odgrywa analiza, której rezultatem jest poznanie ich składu jakościowego i ilościowego. W praktyce poprzedza analizę oczyszczenie związku, oddzielenie towarzyszących mu domieszek, to jest innych połączeń. Miarą czystości są stałe fizyczne. W chemii organicznej bywają stosowane różnorodne metody oczyszczania związków, zależne od charakteru fizycznego i chemicznego tak samego produktu, jak i jego domieszek. Do najczęściej stosowanych, bądź pojedynczo, bądź w kombinacjach, należą metody następujące: substancje gazowe przepuszczamy przez odpowiednio dobrane ciecze lub ciała stałe, pochłaniające domieszki; produkty ciekłe i stałe oczyszczamy za pomocą destylacji, aż do uzyskania stałej temperatury wrzenia pod stałym ciśnieniem; sama zaś destylacja może być prowadzona pod ciśnieniem zwykłym, lub zmniejszonym, bądź też z parą wodną. Powszechnie używa się również dla oczyszczania ciał stałych krystalizacji, czasami sublimacji; suszenia dokonywa się z udziałem ciał pochłaniających parę wodną, np. CaCl_2 , H_2SO_4 (1,84), P_2O_5 , albo za pomocą ogrzewania do odpowiedniej temperatury.