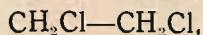


Z wieloma węglowodorami tego szeregu wiąże się bezpośrednio trójtlenek azotu, czterotlenek azotu, chlorek nitrozylu; zauważono też zdolność łączenia się alkylenów z pewnemi solami, jak np. z  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$  i innemi.

### Etylen.

Pierwszym i zarazem najważniejszym przedstawicielem węglowodorów tego szeregu jest etylen,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ . Występuje jako jeden z produktów pirogenetycznego rozkładu wielu substancyj organicznych. W laboratorium otrzymują go z alkoholu etylowego i stężonego kwasu siarkowego, w technice — przez odwodnienie tegoż alkoholu pod wpływem tlenku glinowego. Jest to bezbarwny, bezwonny gaz; skroplony wrze w temp. —  $103^\circ$ , zestalony — topnieje w temp. —  $169^\circ$ . Płonie, jak i inne jego homologi, płomieniem świecącym. Z tlenem lub z powietrzem daje mieszaninę wybuchową.

Chemicy holenderscy, którzy otrzymali etylen po raz pierwszy (1795), wytworzyli z niego i z chloru chlorek etylenu,



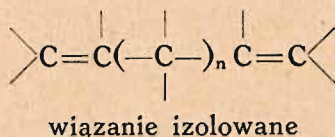
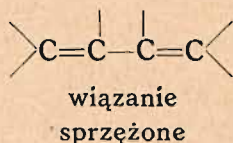
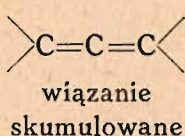
ciecz oleistą, nazywaną „olejem chemików holenderskich”. Sam zaś etylen nosił miano „gazu, tworzącego olej”; stąd powstała i utrzymała się dotychczas nazwa dla węglowodorów etylenowych — olefiny.

## WĘGLOWODORY $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Węglowodory nienasycone o składzie, odpowiadającym ogólnemu wzorowi  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , mogą być dwóch rodzajów: w cząsteczkach jednych przypuszczamy istnienie dwóch wiązań etylenowych, w drugich — jednego wiązania acetylenowego.

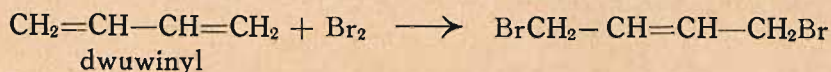
### Dwuolefiny.

Nazwę powyższą nadajemy węglowodom, które posiadają po dwa wiązania etylenowe. Odróżniamy, zależnie od ich wzajemnego położenia w cząsteczce, wiązania skumulowane, sprzężone i izolowane:



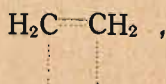
Pod względem chemicznym węglowodory tej grupy zachowują się naogół analogicznie do węglowodorów etylenowych z tą, naturalnie, różnicą, że mogą przyłączać dwie lub cztery jednostki jedno-wartościowe.

Na plan pierwszy wysuwają się węglowodory o wiązaniach sprzężonych, a to tak wskutek łatwości, z jaką wchodzą w reakcje oraz ulegają kondensacji, jak i wskutek nadmiernej refrakcji częścickowej. Zauważono też w ich przedstawicielach przypadki nie-prawidłowego przyłączania, którego przykładem może być rezultat działania cząsteczki bromu na dwuwinył:

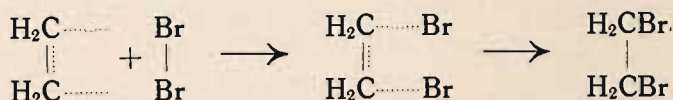


Jak widzimy, brom nie przyłącza się do węgli, złączonych ze sobą wiązaniem podwójnym, lecz staje na krańcach układu wiązań sprzężonych, w jego zaś środku powstaje wiązanie podwójne.

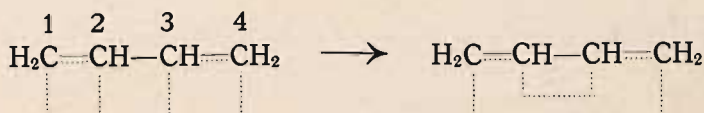
Próba wyjaśnienia tych zjawisk znana jest pod nazwą hipotezy Thiele'go. Głosi ona, że gdy dwa atomy łączą się ze sobą wiązaniem podwójnym, to ich cztery wartościowości, w łą-czeniu tem zaangażowane, nie wysycają się całkowicie, lecz tylko w większej części. Wskutek tego każdy z tych dwóch atomów posiada jeszcze wolną część siły powinowactwa; Thiele nazwał ją „wartościowością cząstkową” i zaproponował oznaczanie jej w piś-mie linią kropkowaną. W myśl tego poglądu pisownia wzorów związków etylenowych ulega zmianie w sposób nast.:



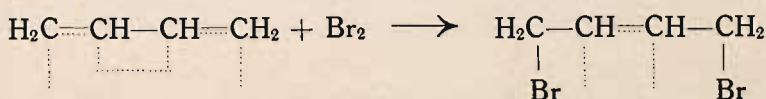
reakcje zaś przyłączania mogą być przedstawiane jakgdyby prze-biegały w dwóch etapach: początkowo wchodzą w grę wartości-wości cząstkowe, następnie dopiero ulega przerwaniu i wysyceniu wiązanie etylenowe, przechodząc w pojedyncze:



W celu wytłumaczenia przypadków nienormalnego przyłączenia do związków, posiadających wiązania sprzężone, zakłada Thiele, że wartościowości częściowe węgli 2 i 3 wzajemnie się wysycają, tworząc nowy rodzaj wiązania podwójnego, t. zw. wiązanie nieczynne:



Gdy nastąpi przyłączenie do węgli 1 i 4, wiązanie nieczynne przechodzi w zwykłe etylenowe:



Hipoteza Thiego nie zdobyła sobie ogólnego uznania, gdyż szereg faktów uchyla się od jej założeń, tak np., w układzie wiązań sprzężonych pomiędzy węglem i tlenem przyłączanie odbywa się zawsze normalnie, a w przypadkach takiego układu pomiędzy węglami często ma też miejsce addycja w sposób zwykły. Jednakże hipoteza ta przyczyniła się w znacznej mierze do wywołania szerokiego zainteresowania zagadnieniami, które starała się rozwiązać.

Jako przedstawicieli dwuolefin należy wymienić:

**Allen** (propadien),  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , gaz bezbarwny, wrze w temp. —  $32^\circ$ , zestalony topnieje w temp. —  $146^\circ$ , pali się płomieniem kopącym.

**D w u w i n y l** (butadien 1,3),  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , gaz, wrzący w temp. —  $4^\circ$ . Węglowodór ten, ulegając kondensacji, daje materiał o własnościach, zbliżonych do kauczuku naturalnego.

$\text{CH}_3$   
|

**I z o p r e n** (2-metylobutadien 1,3),  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , ciecz o temp. wrzenia  $37^\circ$ . Otrzymuje się jako jeden z produktów suchej



destylacji kauczuku oraz przez pirogenację pewnych terpenów. Dro-  
gą kondensacji powstaje z niego kauczuk sztuczny — stąd zainte-  
resowanie się izoprenem i więcej drobiazgowo, w stosunku do ana-  
logów, jego opracowanie.

### Węglowodory szeregu acetylenu.

Węglowodory, na których czele stoi acetylen, nazywamy ace-  
tylenowemi lub alkinami. Początkowe człony szeregu są nast.:

$\text{CH}\equiv\text{CH}$   
acetylen,  
etin

$\text{CH}_3-\text{CH}\equiv\text{CH}$   
allilen, metylo-  
acetylen, propin

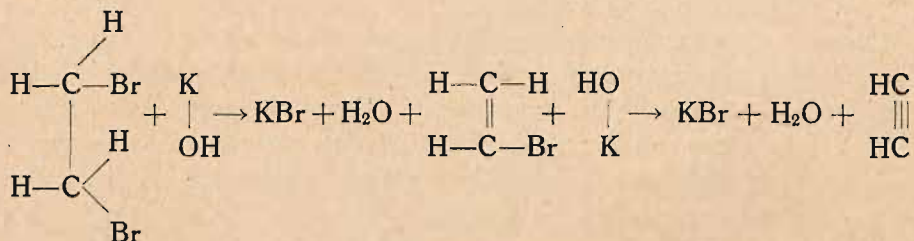
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$   
etyloacetylen,  
butin-1.

#### O t r z y m y w a n i e :

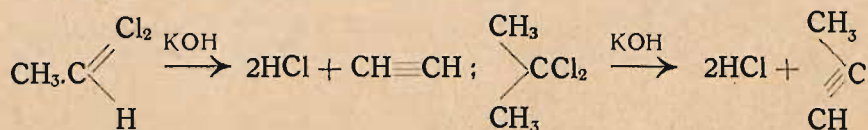
1. Przez ogrzewanie do wysokiej temp. różnorodnych sub-  
stancyj organicznych, jak np. węgla kamiennego, ropy naftowej i in-  
nych.

2. Przez odjęcie dwóch cząsteczek chlorowcowodoru za-  
pomocą wodorotlenku potasowego:

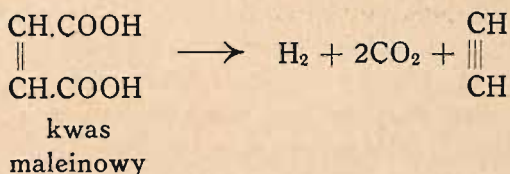
a) od pochodnych chlorowcowych węglowodorów nasyconych,  
mających atomy chlorowca przy węglach sąsiednich:



b) od chlorowcopochodnych z dwoma atomami chlorowca przy  
jednym węglu (otrzymywanych z aldehydów i ketonów przez dzia-  
łanie chlorowcowych związków fosforu):



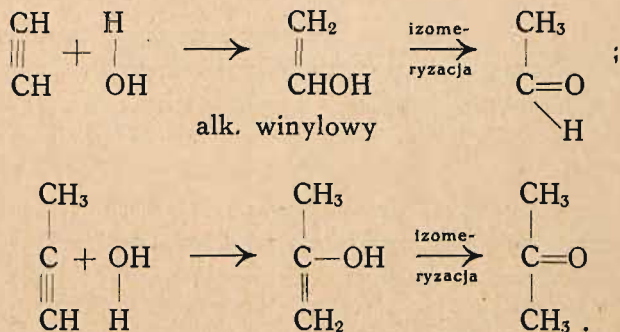
3. Przez elektrolizę pewnych kwasów dwukarboksylowych szeregu etylenowego:



### Właściwości:

Cechy fizyczne węglowodorów acetylenowych są bardzo zbliżone do właściwości węglowodorów nasyconych i etylenowych. Węglowodory niższe do krotonyleny,  $\text{C}_4\text{H}_6$ , są gazowe, człony następne do  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$  — ciekłe, dalsze — stałe.

Pod względem właściwości chemicznych acetyleny, podobnie do olefin, są związkami nienasyconymi i tak jak one posiadają zdolność do reakcji przyłączania wodoru, chlorowców, chlorowcowodorów, wiążąc jedną lub dwie ich cząsteczki. Uwagę specjalną poświęcić należy zjawisku i rezultatom przyłączania wody, o czym wspominaliśmy już poprzednio (patrz str. 64, 124). Reakcja ta przebiega w obecności soli rtęciowych oraz kwasów mineralnych i prowadzi do wytwarzania się, zależnie od budowy węglowodoru, aldehydów lub ketonów:

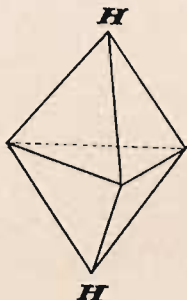


Proces powyższy jest analogiczny do hydratacji nitrylów (patrz str. 275): w obydwóch przypadkach powstające początkowo odmianny enolowe są nietrwałe.

Węglowodory acetylenowe mogą kondensować się; tę przemianę opiszemy szerzej przy acetylenie.

Acetylen i te jego homologi, które posiadają atom wodoru przy węglu związanym potrójnie (a więc acetyleny jednoalkylowane,  $R.C\equiv(H)$ ), mogą ten właśnie wodór łatwo wymieniać przez metale. Osobliwie charakterystyczne jest powstawanie związków miedziowych i srebrnych w postaci osadów krystalicznych pod działaniem amonjakalnych roztworów tlenku miedzi lub tlenku srebra. W stanie suchym ciała te są łatwo i silnie wybuchowe; kwas solny rozkłada je na wyjściowe acetyleny. Zapomocą zaznaczonej reakcji można nie tylko odróżnić jednoalkylowane acetyleny od dwuolefin, lecz również wyodrębnić je od innych węglowodorów.

A c e t y l e n (etin),  $HC\equiv CH$ . Wzór przestrzenny:

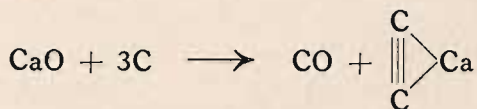


Acetylen jest naczelnym członem szeregu i zarazem najważniejszym przedstawicielem tej gromady węglowodorów. Powstaje on w nieznacznych ilościach podczas suchej destylacji drzewa, a także węgla kamiennego, i dlatego znajduje się w gazie świetlnym; tworzy się również jako jeden z produktów niecałkowitego spalania wielu połączeń organicznych. W temperaturze łuku Volty, płonącego pomiędzy elektrodami węglowymi w atmosferze wodoru, wytwarza się około 8% acetyleny w stosunku do ilości wodoru (Berthelot, 1862).

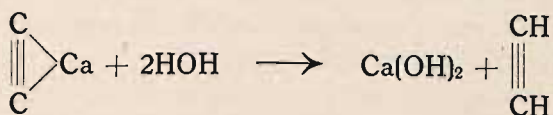
Wyżej wymienione sposoby ogólne otrzymywania węglowodorów tego szeregu mogą służyć i do fabrykacji acetyleny, jednakże metodą praktyczną, mającą obecnie najszerze zastosowanie, jest rozkładanie węgla wapnia wodą.



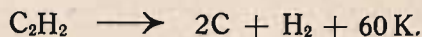
Węglik wapnia albo acetylenek wapnia, nazywany potocznie karbidem, wytwarza się przez prażenie w piecu elektrycznym (temp. 2500 — 3000°) mieszaniny wapna z węglem; reakcja przebiega w myśl równania nast.:



Pod wpływem wody ma miejsce energiczny rozkład węglika wapnia na acetylen i wodorotlenek wapniowy:



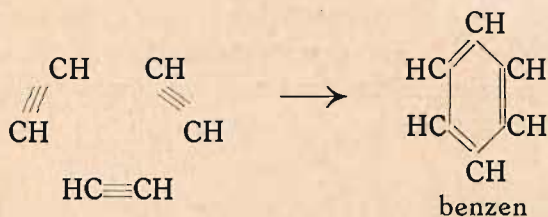
Otrzymany tą drogą acetylen, wskutek zanieczyszczeń, znajdujących się w produktach wyjściowych, zawiera domieszki, które powodują jego swoistą woń nieprzyjemną. Acetylen oczyszczony posiada słaby słodkawy zapach eteryczny. Jego stałe fizyczne są nast.: temp. kryt. = 37°, ciśn. kryt. = 68 atm., temp. topn. = — 81,5°, temp. wrz. = — 74°. Jest to związek endotermiczny; w stanie ciekłym łatwo wybucha, rozkładając się na węgiel i wodór:



W wodzie rozpuszcza się w stosunku objętościowym 1:1. w cieczach organicznych jego rozpuszczalność jest znacznie większa, zwłaszcza obficie rozpuszcza się w acetonie.

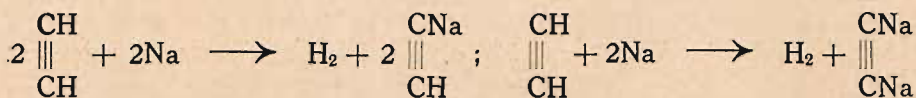
Mieszaniny acetylenu z powietrzem (w granicach od 5% do 80% acetylenu), a jeszcze więcej z tlenem są niebezpieczne, gdyż zapalone silnie eksplodują. Sam acetylen spala się płomieniem kopącym; stosując jednak odpowiednie palniki, z których węglowodór ten wypływa pod ciśnieniem zwiększonym przez szczelinę bardzo wąską, uzyskuje się płomień o dużej sile świetlnej i bez sadzy.

Pod wpływem przepuszczania przez ogrzane do czerwoności rury wiążą się ze sobą przeważnie po trzy cząsteczki acetylenu i jego homologów, tworząc węglowodory aromatyczne:



Jak widzimy, ma tu miejsce ciekawe pod względem teoretycznym przejście od związków o łańcuchu otwartym do połączeń pierścieniowych, aromatycznych. Kondensację ułatwia obecność molekularnego żelaza lub niklu; użycie gąbki miedzianej może doprowadzić do kondensacji znacznie więcej złożonej: z acetyleny wytwarza się masa stała podobna do korka, zwana kuprenem, oraz smoła kuprenowa; obiedwie te substancje składają się z mieszaniny węglowodorów pierścieniowych.

Zamieniając atomy wodoru w acetylenie na metale, otrzymujemy acetylenki. Z ogrzanym sodem reakcja przebiega, jak nast.:



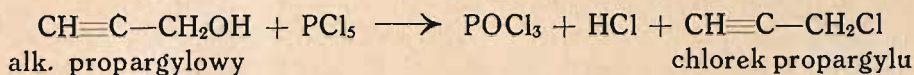
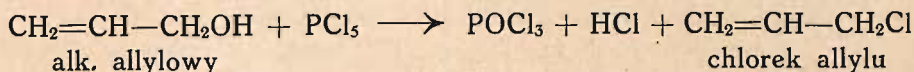
Acetylenki: miedzi,  $\text{C}_2\text{Cu}_2$ , srebra,  $\text{C}_2\text{Ag}_2$ , i rtęci,  $\text{C}_2\text{Hg}$ , są w stanie suchym silnie wybuchowe.

Acetylen zdobywa sobie coraz więcej zastosowań; gdy dawniej służył przeważnie do oświetlania na małą skalę i zapomocą płomienia tlenowoacetylenowego spawano lub rozcinano metale, to obecnie przerabiają go na aldehyd octowy, fabrykują z niego pewne pochodne chlorowcowe, służące jako rozpuszczalniki, a nawet zaczynają stosować czysty acetylen jako środek usypiający.

## POCHODNE CHLOROWCOWE WĘGLOWODORÓW NIENASYCONYCH.

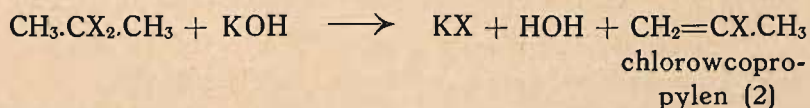
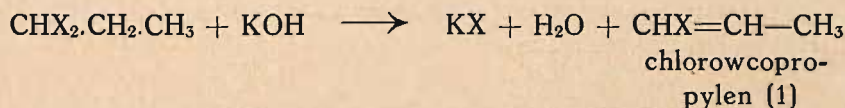
Jeżeli na alkohole nienasycone działać będziemy chlorowcowymi związkami fosforu, to otrzymamy chlorowcopochodne, w których chlorowiec stać będzie przy węglu połączonym z sąsiednim atomem węgla wiązaniem pojedynczym, np.:



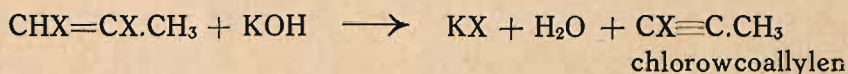


Związki tego typu nie różnią się w swych właściwościach chemicznych, oprócz zdolności do reakcyj przyłączania, od pochodnych chlorowcowych węglowodorów nasyconych. Jak tam, tak i tu chlorowiec jest podatny do reakcyj wymiany, łatwo można go podstawić grupą  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OH}$  i t. d.

Odszczepiając jedną cząsteczkę chlorowcowodoru od dwuchlorowcopochodnych, w których atomy chlorowca stoją bądź przy jednym węglu, bądź przy węglach sąsiednich, przechodzimy do pochodnych olefinowych, mających chlorowiec przy węglu, związanym podwójnie:



Analogiczne pochodne acetylenowe uzyskujemy z a dwuchlorowcoolefin;



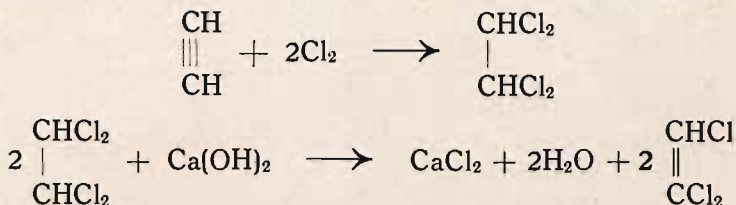
Chlorowcopochodne tej kategorii różnią się wybitnie od opisanych poprzednio tem, że znajdujący się w nich chlorowiec jest mocno związany z węglem i nie udaje się wymienić go na inne grupy; można jedynie odciągnąć chlorowcowodór, otrzymując w rezultacie węglowodory acetylenowe.

Ze związków, należących do typu pierwszego, wymienimy: chlorek allylu — temp. wrz.  $45^\circ$ , bromek allylu — temp. wrz.  $71^\circ$  i jodek allylu — temp. wrz.  $103^\circ$ .

Ważniejszymi przedstawicielami typu drugiego są:

Chlorek winylu,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , w zwykłych warunkach gaz, skroplony wrze w temp. —  $18^\circ$ .

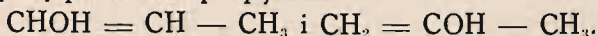
Trójkloroetylen,  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ . Wyjściowym produktem do jego fabrykacji w technice jest acetylen, który chlorują, następnie zaś od wytworzonego symetrycznego czterochloroetanu odciągają zapomocą wodorotlenku wapnia cząsteczkę chlorowodoru:



Trójkloroetylen (w przemyśle nazywają go „tri”) jest to bezbarwna ciężka ciecz, wrząca w temp.  $88^\circ$ , lotna z parą wodną. Stosują go zamiast benzyny do ekstrakcji tłuszczów i olejów, a także do szeregu prac syntetycznych.

## ALKOHOLE NIENASYCONE.

Z badań doświadczalnych wypływa, że tylko te nienasycone alkohole jednowodorotlenowe są trwałe, w których grupa wodorotlenowa stoi przy węglu, związanym pojedynczo, natomiast możliwe teoretycznie alkohole z hydroksylem przy węglu, połączonym podwójnie, ulegają izomeryzacji. Tak dzieje się z alkoholem winylowym,  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ , który przekształca się w aldehyd octowy, podobnie izomeryzują się pochodne propylenu:



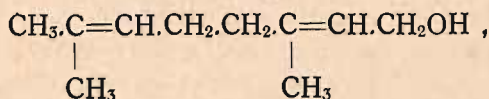
Te fakty wywołały w swoim czasie mniemanie, że wogóle związki, w których hydroksyl ma stać przy węglu połączonym wielokrotnie, nie są zdolne do istnienia. Pogląd taki, słuszny ponieważ w stosunku do nienasyconych alkoholów jednowodorotlenowych, musiał następnie ulec ograniczeniu, gdy przekonano się o mniej lub więcej trwałem istnieniu wielu odmian enolowych, z którymi i my spotykaliśmy się już w kilku rozdziałach poprzednich.

Alkohole etylenowe, z pierwszym ich trwałym członem, alkoholem allylowym,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , na czele, otrzymują się podobnie do ich analogów nasyconych, a więc np. z odpowiednich

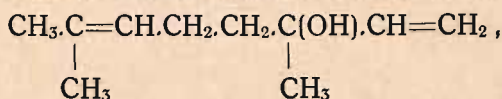




w olejkach, wyciąganych z roślin, posiadające zapachy charakterystyczne. Do nich należy geraniol,



część składowa olejku różanego i kilku innych; linalool,



ciecz o zapachu konwalii, wchodząca w skład olejku lewandowego, bergamotowego, pomarańczowego i innych.

Z alkoholów o wiązaniu acetylenowem wymienimy alkohol propargylowy,  $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ , który otrzymują z alkoholu jednobromoallylowego przez odjęcie  $\text{HBr}$ :



Alkohol propargylowy występuje jako ciecz, wrząca w temp.  $114^\circ$ ; przyłącza cztery atomy bromu, daje pochodne metaliczne oraz posiada wszystkie cechy chemiczne alkoholu.

## ALDEHYDY I KETONY NIENASYCONE.

Aldehydy i ketony nienasycone zachowują się dzięki obecności grupy karbonylowej tak, jak te same klasy w szeregu związków nasyconych, dzięki zaś istnieniu w ich cząsteczkach wiązań wielokrotnych reagują jak węglowodory nienasycone.

Na czele aldehydów olefinowych stoi aldehyd akrylowy czyli akroleina,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{O}$ , otrzymywana przez odwodnienie glice-



ryny (patrz str. 73). Preparaty świeże mają postać bezbarwnej cieczy z silnym, drażniącym błony śluzowe, zapachem, wrzącej w temp.  $52^\circ$ . Z biegiem czasu następuje zestalanie cieczy, jako rezultat polimeryzacji. Zależnie od sposobu redukcji można otrzymać z akroleiny alkohol allylowy lub aldehyd propionowy (wodór w obecności niklu). Jak każdy aldehyd, utlenia się ona bardzo łatwo, dając kwas akrylowy. Przyłącza cząsteczkę bromu, przechodząc w dwubromoakro-

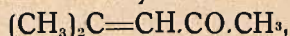
leinę:  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{C}=\text{O}$ , wiąże się z cyjanowodorem na cyjanohydrynę:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CN}$ .

Aldehyd krotonowy,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ , otrzymuje się przez kondensację aldehydu octowego i wydzielenie cząsteczki wody z pierwotnie powstającego aldolu (patrz str. 93). Jest to ciecz o ostrej woni, wrz. w temp.  $104^\circ$ . Utlenia się na stały kwas krotonowy.

Geranial albo cytral,  $\text{CH}_3.\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}=\text{CH}.\text{C}=\text{O}$ , jest aldehydem dwuolefinowym i odpowiada wyżej wspomnianemu geraniolowi. Spotyka się w wielu olejkach eterycznych; wrze w temp.  $226^\circ$ .

Aldehyd propargylowy,  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ , ciecz ruchliwa o temp. wrz.  $59 - 61^\circ$ . Jego para silnie działa na błony śluzowe. Podobnie jak alkohol propargylowy, daje pochodne metaliczne.

Nienasycone ketony znane są dotychczas w niewielkiej liczbie przedstawicieli. Do nich należy tlenek mezytylu,

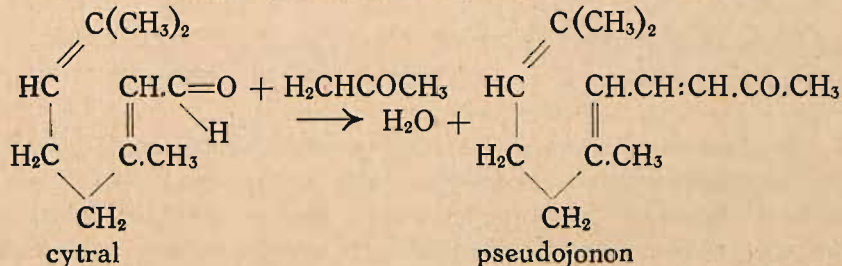


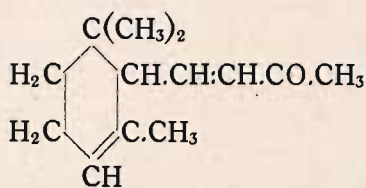
ciecz o temp. wrz.  $122^\circ$  oraz foron,



ciało stałe, topniejące w temp.  $28^\circ$ . Obywda te ketony otrzymują się jako produkty kondensacji acetonu (patrz str. 96).

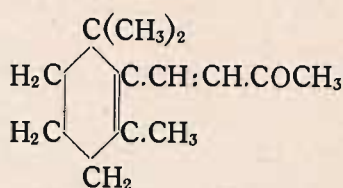
Pseudojonon, keton o trzech wiązaniach etylenowych, jest spokrewniony z substancjami, posiadającymi zapach fijołków: z dwoma jononami i ironem. Pseudojonon otrzymują przez kondensację cytralu z acetonem pod wpływem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  w celu dalszej przeróbki na jonon, używany do fabrykacji perfum fijołkowych:





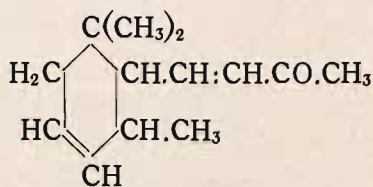
$\alpha$  jonon

(temp. wrz. 134°, ciś. 16 m.)



$\beta$  jonon

(temp. wrz. 140°, ciś. 16 m.)



iron

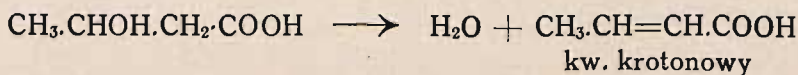
(temp. wrz. 144°, ciś. 16 m.)

## KWASY NIENASYCONE.

Znane w znacznej liczbie kwasy nienasycone mogą być otrzymywane:

1. Podobnie jak kwasy nasycone, np. z alkoholów lub aldehydów nienasyconych przez ich utlenienie.

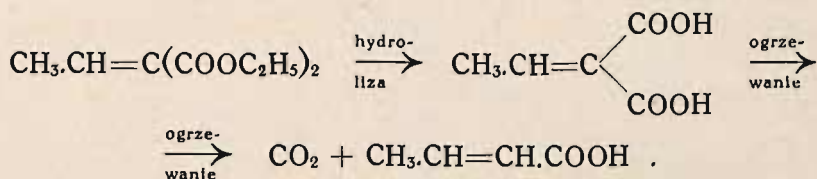
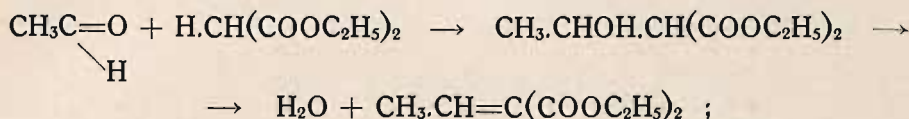
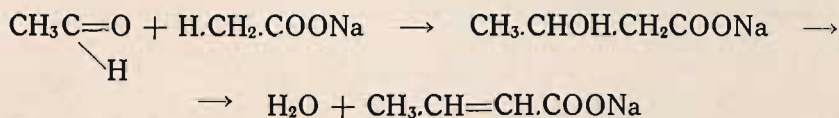
2. Zapomocą metod, stosowanych do wytwarzania związków nienasyconych, jak odejmowanie chlorowcowodoru od chlorowcokwasów, albo odejmowanie składników wody od alkoholokwasów:



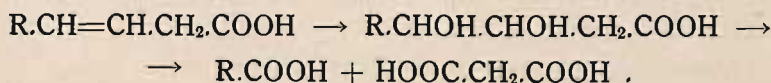
3. Zapomocą sposobów specjalnych, do tego celu prowadzących. Najczęściej bywa stosowana metoda kondensacji aldehydów z solami sodowymi kwasów jednokarboksylowych (Perkin) lub z estrem malonowym. Kondensacja ta odbywa się w przypadku



pierwszym zwykle pod wpływem bezwodnika octowego, w drugim— kwasu octowego lodowatego. Procesy te mają przebieg nast.:



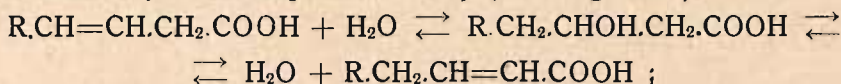
Z reakcyj, w których bierze udział grupa karboksylowa, są kwasy nienasycone zupełnemi analogami kwasów nasyconych. W przeciwieństwie natomiast do większości tych ostatnich łatwo ulegają utlenieniu, a to dzięki obecności wiązania wielokrotnego. Pod działaniem roztworu nadmanganianu potasowego przyłączają one w pierwszym uchwytnym stadium procesu dwie grupy wodorotlenowe, dając alkoholokwasy; te, utleniając się dalej, rozkładają się na dwa kwasy:



Nietrudno zauważyć, że rozpad następuje pomiędzy dwoma węglami, które w kwasie wyjściowym były połączone wiązaniem etylenowem. Dzięki temu na zasadzie jakości otrzymanych produktów utlenienia można oznaczyć położenie wiązania wielokrotnego w cząsteczce kwasu nienasyconego.

Podobny rozpad kwasów nienasyconych, przeważnie jednak niemiarodajny dla oznaczenia pozycji wiązania wielokrotnego, ma miejsce, gdy stapiamy je z alkalkami przy dostępie powietrza. Tu zauważono, że w przypadkach kwasów o dłuższych łańcuchach następuje przesuwanie się wiązania etylenowego w kierunku węgli

bliskich grupie karboksylowej. Zjawisko to jest spowodowane przyłączeniem się i odszczepieniem wody (Fittig, 1895):

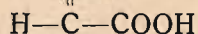
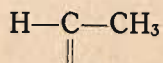


Ważniejsze kwasy:

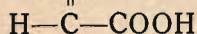
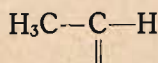
Kwas akrylowy,  $\text{CH}_2=\text{CH.COOH}$ , otrzymuje się albo z akroleiny przez jej utlenienie tlenkiem srebra w obecności wody, albo z kwasu  $\beta$  jodopropionowego przez odszczepienie jodowodoru. Topnieje w temp.  $13^\circ$ , wrze w temp.  $141^\circ$ , ulegając jednocześnie częściowo polimeryzacji.

Kwas krotonowy i izokrotonowy,  
 $\text{CH}_3\text{.CH=CH.COOH}.$

Obydwa te kwasy posiadają budowę jednakową, gdyż redukowane dają kwas n masłowy, utleniane — kwas szczawiowy; a więc są to izomery geometryczne:



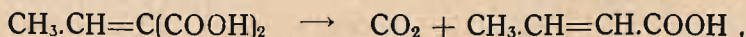
kw. krotonowy



kw. izokrotonowy

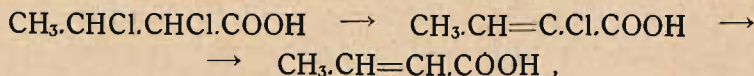
Który z nich odpowiada odmianie cis, który zaś odmianie trans, nie udało się dotychczas ustalić napewno.

Przez kondensację paraldehydu z kwasem malonowym w obecności bezwodnika kwasu octowego i odszczepienie dwutlenku węgla, z wytworzonego w ten sposób kwasu etylidenomalonowego:



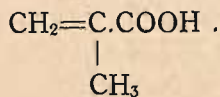
powstaje kwas krotonowy w postaci ciała stałego, topniejącego w temp.  $72^\circ$ , wrzącego w temp.  $180^\circ$ . Jest to odmiana trwalsza, której przeważnie przypisują układ cis.

Zapomocą odjęcia cząsteczki chlorowodoru od kwasu dwuchloromasłowego i następnej redukcji otrzymanego produktu:



wytwarza się ciekły kwas krotonowy, nazywany izokrotonowym lub allokrotonowym, o temp. topn.  $15,5^{\circ}$  i wrzenia  $169^{\circ}$ . Przez ogrzewanie do temp. powyżej  $100^{\circ}$  przekształca się on już częściowo w odmianę stałą.

Do kwasów o tym samym, co i kwasy krotonowe, wzorze sumarycznym  $C_4H_6O_2$  należą jeszcze: kwas winylooctowy,  $CH_2=CH.CH_2.COOH$  i kwas metyloakrylowy



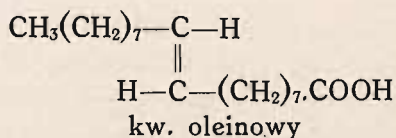
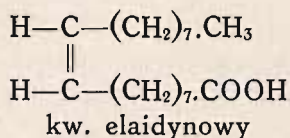
Kwas oleinowy lub olejowy i elaidynowy,  $C_{18}H_{34}O_2-CH_3.(CH_2)_7.CH=CH.(CH_2)_7.COOH$ . Kwas oleinowy, jako pełny ester gliceryny, stanowi jedną z podstawowych części składowych olejów i tłuszczów, a zwłaszcza obficie występuje w oliwie, oleju migdałowym i kilku innych. Z nich drogą hydrolizy otrzymuje się mieszanina kwasów, którą przeprowadzają następnie w sole ołowiane, a to w tym celu, aby zapomocą ekstrakcji eterem wyciągnąć rozpuszczalną w nim sól kwasu oleinowego; z niej przechodzą do kwasu wolnego.

Świeżo otrzymany kwas oleinowy jest to ciecz bezbarwna, zestalona w temperaturach niższych, topnieje w  $140^{\circ}$ , pod małym ciśn. destyluje się bez rozkładu. Przechowywany w zetknięciu z powietrzem nabiera wskutek utleniania się żółtego zabarwienia i zapachu zjełczałego masła.

Kwas oleinowy posiada łańcuch prosty, gdyż redukuje się na kwas stearynowy; położenie wiązania etylenowego w jego cząsteczce zostało ustalone na podstawie rezultatów utlenienia nadmanganianem potasowym, a mianowicie dzięki otrzymaniu dwóch kwasów: pelargonowego,  $CH_3(CH_2)_7.COOH$  i azelainowego,  $HOOC.(CH_2)_7.COOH$ .

Pod wpływem niewielkich ilości kwasu azotawego lub azotowego, jak również przez ogrzewanie z kwaśnym siarczanem sodowym, kwas oleinowy przekształca się w ciało stałe krystaliczne, topniejące w temp.  $52^{\circ}$  — kwas elaidynowy, izomer geometryczny pierwszego. Kwas elaidynowy jest uważany za odmianę cis, kwas oleinowy — za odmianę trans:

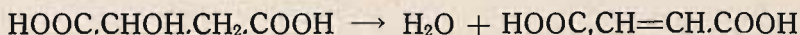




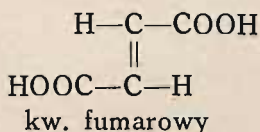
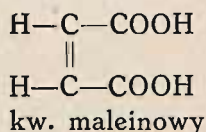
Pochodną kwasu oleinowego jest kwas hydroksyoleinowy czyli rycynowy,  $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_5.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ . Jego gliceryd stanowi główną część składową oleju rycynowego.

Kwas maleinowy i fumarowy,  
 $\text{HOOC}.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$ .

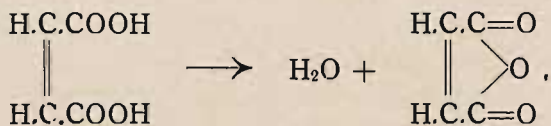
Pierwszy z nich nie spotyka się w przyrodzie, drugi znajduje się w pewnych grzybach, w mchu islandzkim, *Fumaria officinalis*, skąd wziął swą nazwę, oraz w innych jeszcze roślinach. Mieszanina obydwóch tych kwasów powstaje, gdy od kwasu jabłkowego odciągnać, ogrzewając go, składniki wody:



Kwas maleinowy topnieje w temp.  $130^\circ$ , łatwo rozpuszcza się w wodzie; kwas fumarowy sublimuje w temp.  $200^\circ$ , topi się w temp.  $287^\circ$ , w wodzie rozpuszcza się trudno i jest kwasem słabszym od poprzedniego. Z nich obydwóch otrzymuje się przez uwodnienie kwas jabłkowy, przez redukcję kwas bursztynowy, przez przyłączenie bromowodoru kwas bromobursztynowy. To zachowanie się świadczy, że różnice ich cech fizycznych, jak również i pewnych własności chemicznych, które niżej poznamy, są spowodowane izomerją geometryczną:

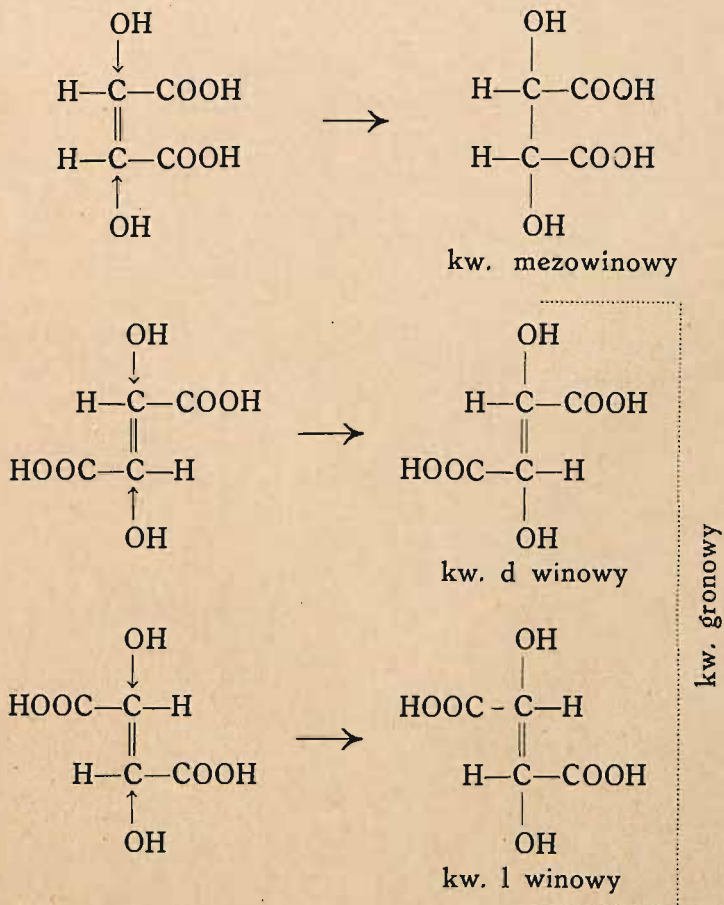


Kwas maleinowy jest niewątpliwie odmianą cis; najprostszym tego dowodem jest fakt, że łatwo, tracąc wodę, przechodzi w bezwodnik:



co w zupełności odpowiada pozycji dwóch karboksylów; kwas fuma-

rowy własnego bezwodnika nie daje, natomiast podczas destylacji wytwarza się z niego bezwodnik maleinowy. Rezultaty utlenienia obydwóch tych kwasów nadmanganianem potasowym potwierdzają również przyjęty już wniosek, dotyczący budowy przestrzennej każdego z nich. Z kwasu maleinowego otrzymujemy kwas mezowinowy, z kwasu fumarowego — kwas gronowy. Przyłączenie grup OH ilustrują wzory poniższe:



Pod wpływem pewnych czynników fizycznych i chemicznych następuje izomeryzacja kwasu maleinowego na trwalszy kwas fumarowy. Tak np., przekształcenie to zachodzi pod wpływem światła zwykłego, ogrzewania do temp. topnienia, pod działaniem kwasu azo-

tawego, stężonych kwasów cholorowcowodorowych, a zwłaszcza jodu. Odwrotnie częściową zmianę kwasu fumarowego w maleinowy wywołują promienie ultrafioletowe.

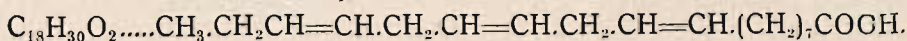
Analogiczną do poprzedniej parę izomerów geometrycznych stanowią kwasy: metylomaleinowy czyli *cytrakonowy* i metylofumarowy czyli *mezakonowy*.

Z kwasów więcej nienasyconych od wyżej opisanych zasługują na uwagę:

Kwas linolowy,



i kwas linolenowy



Są to składniki olejów schnących (patrz str. 150); same na powietrzu łatwo się utleniają i przechodzą w stałą żywicową masę.

Przedstawicielem kwasów z wiązaniem acetylenowem jest kwas propiolowy (propargylowy)  $HC \equiv C \cdot COOH$ . Otrzymują go z sodoacetyleny i dwutlenku węgla:



Jest to ciecz o kłójącym zapachu, wrząca w temp.  $83^\circ$ . Jako kwas wymienia na metale wodór w karboksylu, jako pochodna acetyleny — również wodór w grupie  $HC$ .