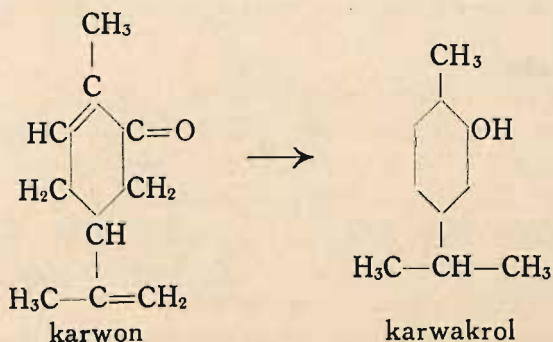


K a r w o n ($\Delta^{6,8}$ p-mentadien-2-on) $C_{10}H_{14}O$, znajduje się w olejkach eterycznych w trzech stereoizomerach. Odmiana prawoskrętna występuje często i, jak np. w oleju kminkowym, w znacznych ilościach; odmiana lewoskrętna i racemiczna spotykają się znacznie rzadziej. Karwon wrze w temp.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

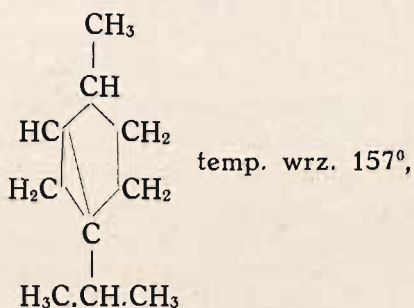
Związki, należące do gromady dwupierścieniowych terpenów, z węglowodorami na czele, posiadają w porównaniu z już opisanymi terpenami budowę więcej złożoną, gdyż jednocześnie ze szkieletem przeważnie typu p-mentanu mają w swej cząsteczce jeszcze inne ugrupowanie cykliczne. Najczęściej drugi ten pierścień 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 trój, cztero lub pięcioatomowy.

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-

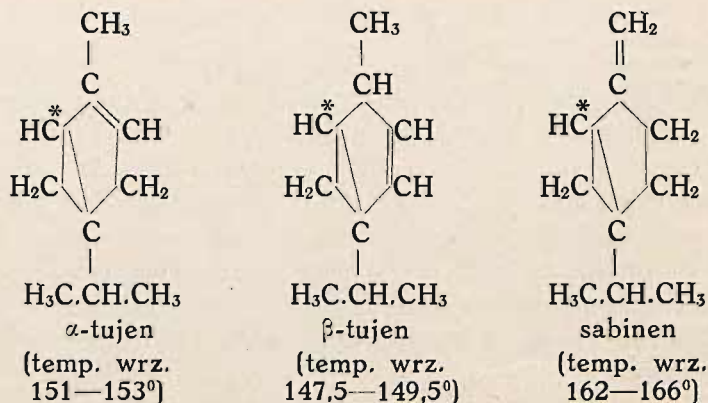
niowych. Uciążliwe i subtelne badania nad rozwiązaniem budowy tych związków ciekawych teoretycznie, a w pewnych swych przedstawicielach ważnych w sensie praktycznym, zostały dokonane głównie przez B a e y e r a (Monachjum), W a l l a c h a (Getynga) i W a g n e r a (Warszawa) wraz z ich współpracownikami.

G r o m a d a t u j a n u.

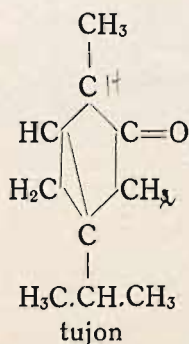
Związkiem podstawowym tej grupy jest węglowodór nasycony t u j a n, $C_{10}H_{18}$,



otrzymywany sztucznie przez katalityczne uwodornienie β -tujenu lub sabinenu, do których omówienia przechodzimy.

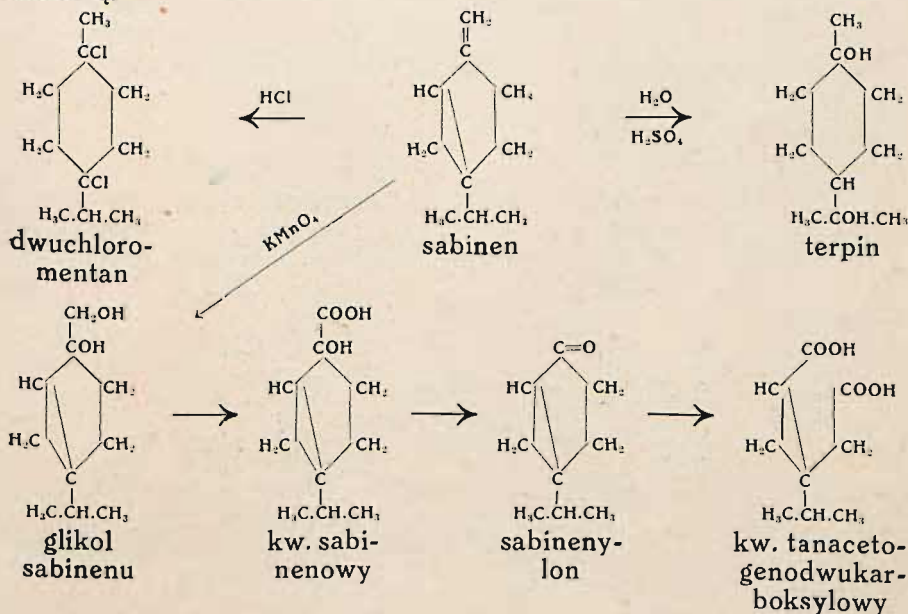


α i β -Tujen. Węglowodórów tych w przyrodzie dotychczas nie wykryto; produktem wyjściowym do ich otrzymania służył keton — t u j o n, główny przedstawiciel naturalnych związków tego typu, wyodrębniony z olejku eterycznego z żywotnika (Thuja):



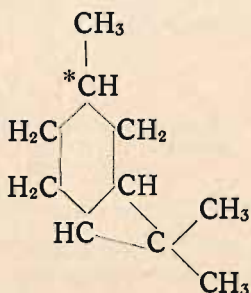
temp. wrz. 200—201°

Sabinen jest dosyć rozpowszechniony; w ilościach znaczniejszych występuje np. w olejku majerankowym i jałowcowym. Rozcieńczony kwas siarkowy powoduje jego przejście w terpin, chlorowódor — w dwuchloromentan. Podczas, gdy odczynniki powyższe powodują przerwanie się pierścienia trójczołowego, to działanie roztworów KMnO_4 prowadzi stopniowo do produktów coraz głębszego utlenienia sabinenu bez naruszenia pierścienia trójwęglowego, lecz ze zniweczeniem cyklu sześcioczłowego. Ta prawidłowość utleniania nadmanganianem oddała wielkie usługi w badaniach nad budową terpenów wielopierścieniowych. Co dotyczy sabinenu, to trzy przytoczone wyżej reakcje wyświetlają w mierze dostatecznej jego budowę.

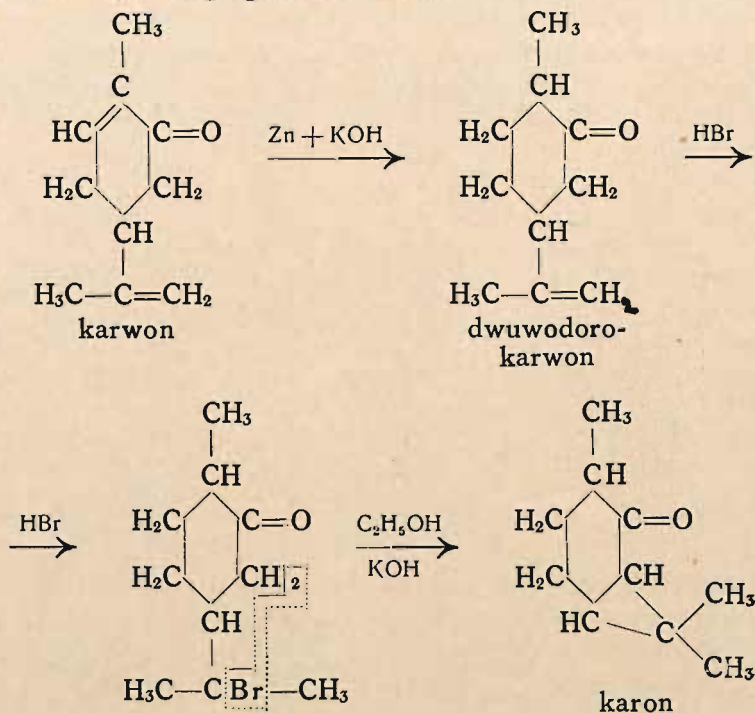


G r o m a d a k a r a n u.

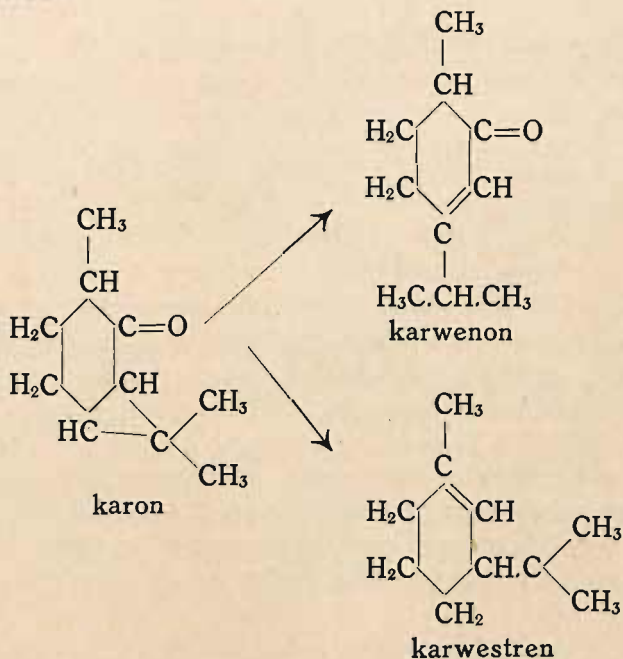
Najważniejszy przedstawiciel tej grupy keton, karon, wywodzi się teoretycznie od nie otrzymanego dotychczas naczelnego węglowodoru k a r a n u:



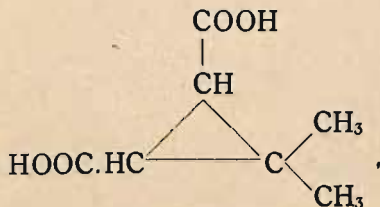
K a r o n u nie znaleziono w żadnym olejku eterycznym, jest on wytworem sztucznym, znanym w odmianach prawej, lewej i racemicznej. Izomery optycznie czynne zostały otrzymane syntetycznie z d i l karwonu drogą przemian nast.:



Stosując odpowiednie czynniki, udaje się w karonie przerwać pierścień trójcłonowy bądź tak, że grupa izopropylowa znajdzie się przy węglu 4, bądź też tak, że będzie ona związana z węglem 3. W przypadku pierwszym, zachodzącym, gdy karon, ciecz o zapachu kamfory i zarazem mięty, ogrzewać do jego temp. wrzenia, t. j. do 200°, powstaje wtedy karwenon. W przypadku drugim, do którego urzeczywistnienia prowadzi droga dłuższa (przez oksym, aminę, jej chlorowodorek i odjęcie NH_4Cl zapomocą ogrzewania), wytwarza się karwestren:



Metodą utleniania udało się otrzymać z karonu kwas karonowy:

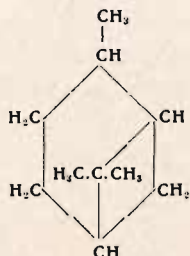


w którym został zachowany pierśień trójwęglowy.

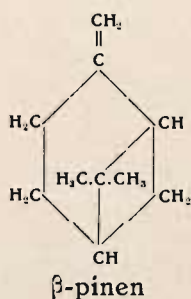
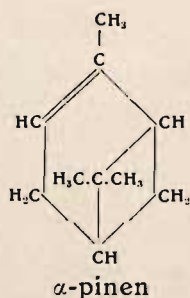
Gromada pinanu.

! 22.

Typowym związkiem tej grupy jest, otrzymany z α -pinenu przez jego redukcję, pachnący jak kamfora, wrzący w temp. 166° , węglowodór pinan:



α i β -Pinen. Żywica, wypływająca z nacieć, zrobionych w drzewach iglastych, nazywa się terpentyną. Przeróbka tego surowego produktu polega na destylacji, prowadzonej przeważnie z parą wodną. Materiał nie lotny, pozostający w retorcie po ukończeniu destylacji, jest to stała, zazwyczaj ciemno-żółta masa szklista, zwana kałafonją. Zawiera ona głównie kwas jodłowy, $C_{19}H_{29}COOH$, pochodną węglowodoru aromatycznego retenu, oraz bezwodnik tego kwasu. Kałafonja jest cennym produktem technicznym. Destylat — olejek terpentynowy — odgrywający ważną rolę w przemyśle jako jeden z najlepszych rozpuszczalników żywic, służących do wyrobu lakierów i pokostów, a także jako produkt wyjściowy do sztucznego otrzymywania kamfory, składa się z α -pinenu z domieszką β -pinenu i kilku innych węglowodorów terpenowych.



W terpentynie amerykańskiej (z *Pinus palustris*) i w europejskiej (z *Pinus silvestris*) znajduje się pinen prawoskrętny, wyjątek

stanowi terpentyna francuska (z *Pinus maritima* i *P. pinaster*) oraz wenecka (z *Larix europea*), zawierające pinen lewoskrętny. W olejkach z wielu roślin, jak np., z lauru, mirtu, rozmarynu, macierzanki i t. p., występują również pewne ilości pinenu.

Czysty α -pinen, otrzymywany przez rozkład nitrozochlorku pinenu, wytworzonego z dokładnie przefracjonowanego olejku terpentynowego, jest to ciecz, silnie załamująca światło, o przyjemnym łagodnym zapachu terpentyny, wrząca w temp. 155 — 156°. β -Pinen wrze w temp. 162 — 163°.

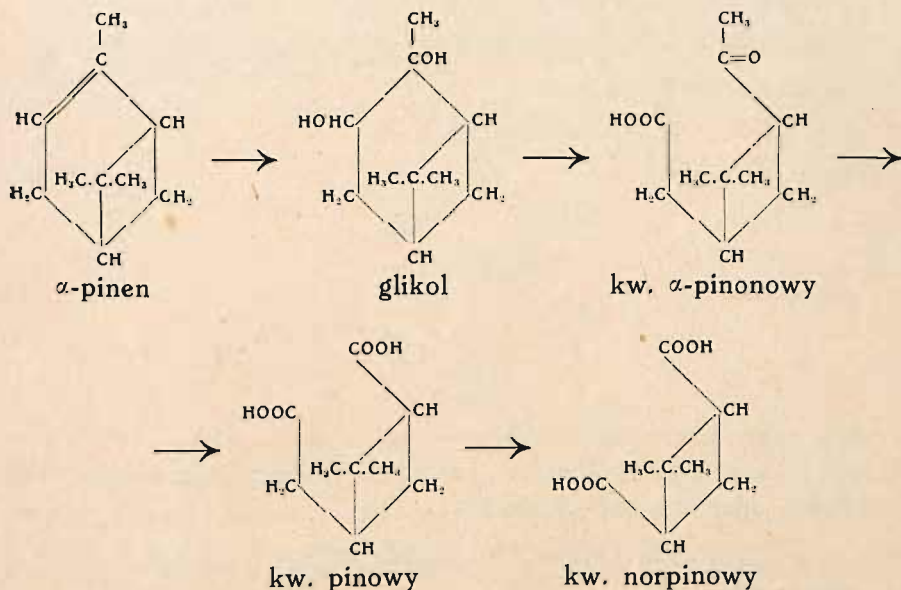
α -Pinen jest jednym z najlepiej opracowanych terpenów. Rezultaty działania nań różnych odczynników, wyrażają się w powstawaniu pochodnych: jednych, posiadających już tylko pierścień sześciowęglowy, a więc należących do terpenów jednopierścieniowych, drugich, w których uległ przerwaniu cykl sześciowęglowy, trzecich, gdzie pierścień czterowęglowy przekształcił się w pięciowęglowy, a więc i typ pinanowy uległ zmianie na typ inny.

α -Pinen pobiera tlen z powietrza, wiąże ozon, utlenia się nad-tlenkami organicznymi; powstający w pierwszym etapie reakcji nad-tlenek, gdy obecna jest wilgoć, przemienia się w jednopierścieniowy glikol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, — *s o b r e r o l*, ten zaś oprzewany z kwasami daje tlenek — *p i n o l* (porównaj z cyneolem, str. 520).

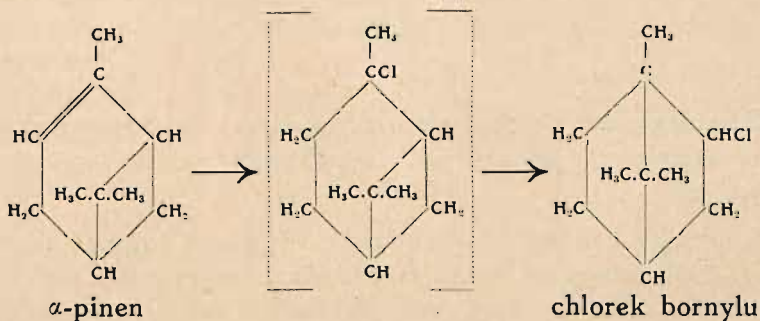
α -Pinen, ogrzewany w rurach do temp. ok. 275°, przechodzi w dwupenten, a hydrochlorki tegoż węglowodoru wytwarzają się z α -pinenu pod działaniem wilgotnego chlorowodoru.

Rozcieńczone kwasy przeprowadzają α -pinen w *terpineol*, dalej w *terpin*.

Szereg wymienionych reakcyj ilustrują schematy poniższe:



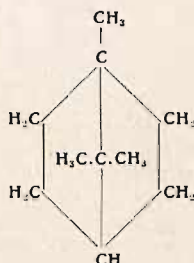
α -Pinen, poddany działaniu suchych chlorowcowodorów, przyłącza je i ulega wewnątrzcząsteczkowej izomeryzacji, której wynikiem jest wytworzenie się chlorku bornylu, związku należącego do grupy kamfanu (patrz niżej), mającego pierścień wewnętrzny pięcioczłonowy.



Przejsię to, bardzo ciekawe teoretycznie, posiada również znaczenie praktyczne, gdyż dzięki niemu pinen stał się produktem wyjściowym do sztucznego otrzymywania kamfory.

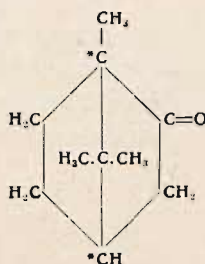
G r o m a d a k a m f a n u .

Przez redukcję, wspomnianego chlorku bornylu, powstaje wę-
głowodór nasycony k a m f a n ,



produkt stały krystaliczny. Topnieje on w temp. 153 — 154°, su-
blimuje już w temp. zwykłej, wrze w temp. około 160°, jest optycznie
nieczynny, odznacza się trwałością.

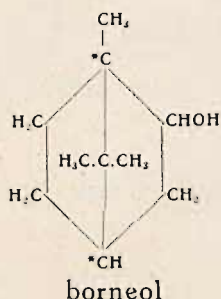
K a m f o r a , $C_{10}H_{16}O$. Najcenniejszym związkiem o budowie
kamfanowej jest kamfora:



Odmiana prawoskrętna jest otrzymywana z lauru kamforowego
(*Laurus camphora*); jej antypod lewoskrętny rzadko spotyka się
w przyrodzie.

Kamfora, produkt krystaliczny, topn. w temp. 175°, wrze
w temp. 209°, łatwo sublimuje, posiada swoisty przenikliwy zapach
jest w smaku piekąca i gorzkawa. Bardzo źle rozpuszcza się w wo-
dzie, jest natomiast dobrze rozpuszczalna w alkoholu, w eterze
i w wielu innych cieczach organicznych. Znajduje zastosowanie do
wyrobu celulooidu (patrz str. 211), prochu bezdymnego oraz jako śro-
dek dezynfekcyjny i pobudzający działalność mięśnia sercowego.

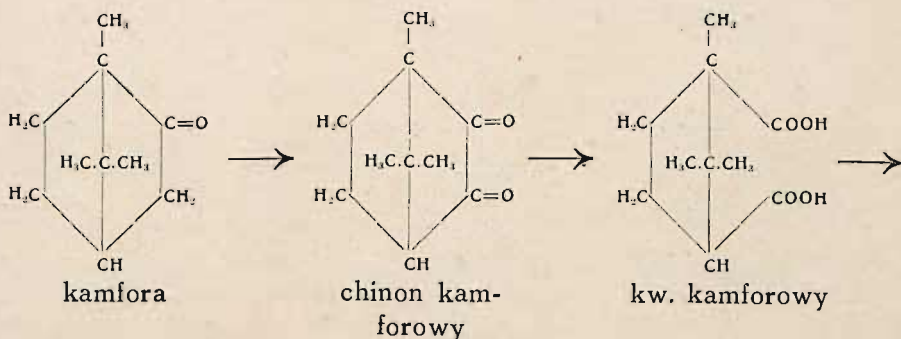
Pod względem chemicznym kamfora wykazuje wszystkie typowe cechy ketonu. Tak np., redukuje się na drugorzędny alkohol — borneol, $C_{10}H_{18}O$,

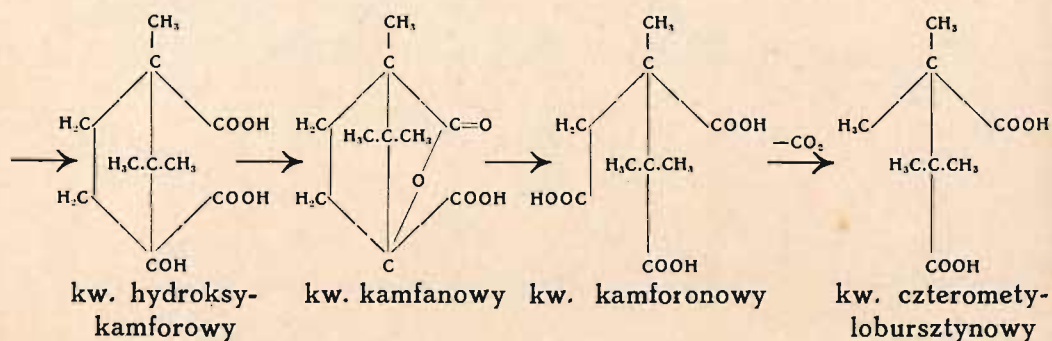


Borneol występuje także w przyrodzie (zwa go kamforą bornejską) zarówno w stanie wolnym w dwóch odmianach optycznie czynnych, jak i w postaci estrów. Pachnie podobnie do kamfory, topn. w temp. 203° , wrze w 212° .

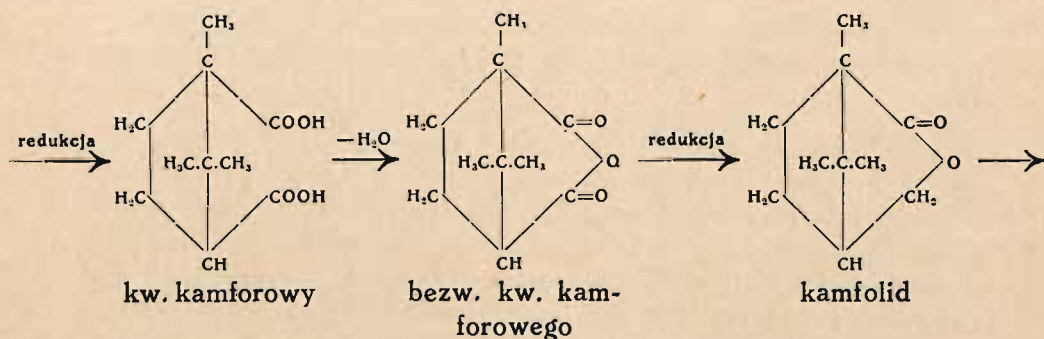
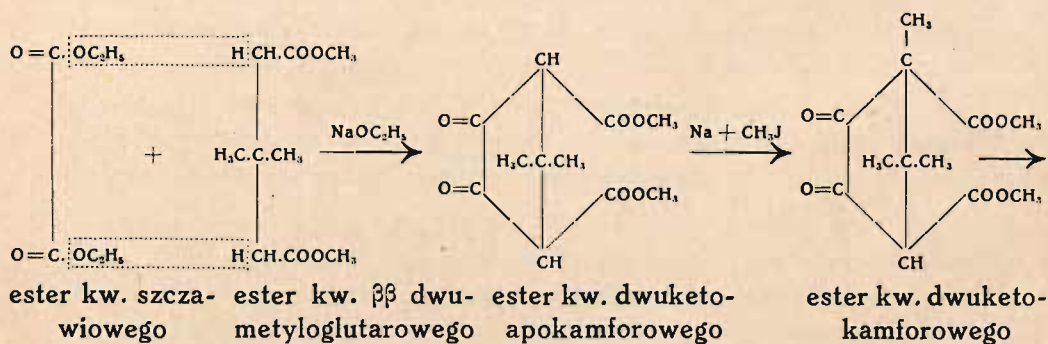
Przez redukcję kamfory, oprócz borneolu, powstaje jeszcze pewna ilość izoborneolu (temp. topn. w zalutowanych rurkach 212°). Jest to prawdopodobnie izomer geometryczny borneolu.

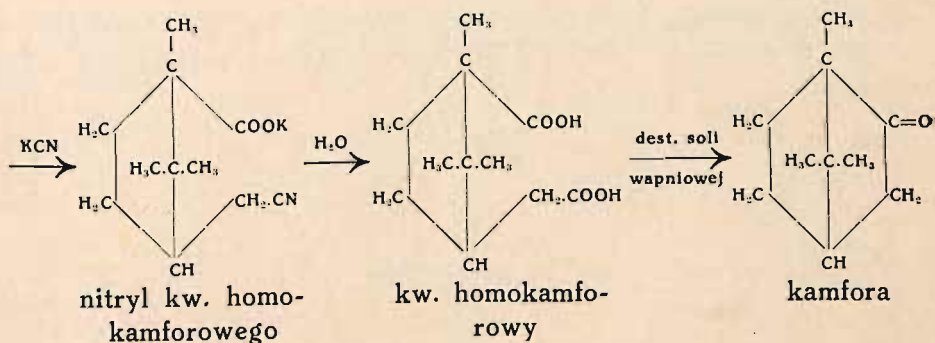
Wzór budowy kamfory (Bredt, 1893) został wyprowadzony na podstawie rezultatów jej stopniowego rozkładu; słuszność tego wzoru stwierdzono następnie drogą syntetycznego otrzymania kamfory. Zaznaczonego rozkładu dokonano zapomocą utleniania kwasem azotowym:



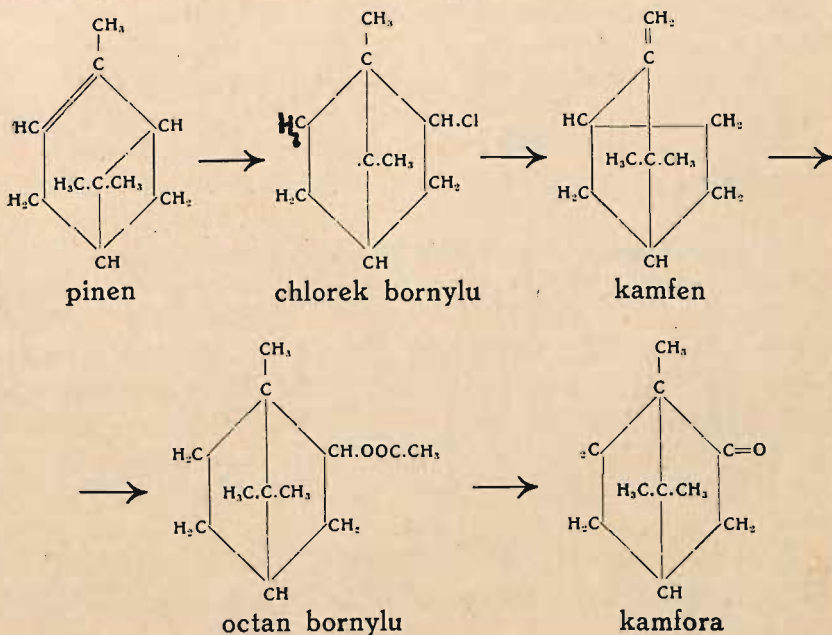


Synteza kamfory (K o m p p a, 1903) z estru kwasu szczawowego i estru kwasu $\beta\beta$ -dwumetyloglutarowego stanowi piękny przykład nowoczesnych prac tego rodzaju:

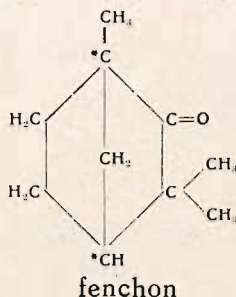




Sposoby technicznego otrzymywania kamfory polegają na wytworzeniu borneolu i izoborneolu lub ich estrów i na utlenieniu tych związków. Z kilku znanych metod zanotujemy nast.: zawarty w olejku terpentynowym pinen, przeprowadzają w chlorek bornylu. Ten pod działaniem środków odciągających HCl jak np., alkaliów, soli kwasów organicznych i t. p., przechodzi w kamfen, który, potraktowany mieszaniną kwasu octowego i siarkowego, daje octan bornylu i izobornylu, a przez ich utlenienie powstaje kamfora:

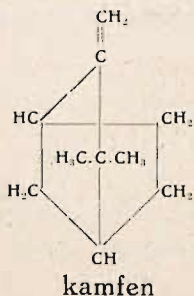


Fenchon, $C_{10}H_{16}O$. Jest to keton izomeryczny z kamforą, znany w dwóch optycznie czynnych odmianach.



Występuje w pewnych olejkach eterycznych, np. z kopru, z żywotnika. Jego temp. topn. $5 - 6^{\circ}$, temp. wrzenia $192,5^{\circ}$, pachnie podobnie do kamfory. Na podstawie niedawno dokonanej syntezy fenchonu został ustalony, wyżej podany, jego wzór budowy.

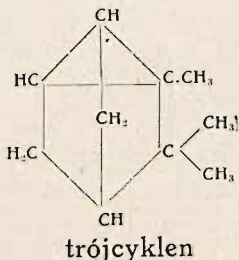
Kamfen. Związek ten stanowi pośród dwupierscieniowych węglowodorów terpenowych jedyny wyjątek, gdyż jest stały; topnie-



je w tem. 50° , wrze w temp. $159 - 160^{\circ}$, posiada zapach swoisty. Obydwa jego izomery optyczne spotykają się w olejkach roślinnych, jak np., w cyprysowym, kamforowym, z kwiatów pomarańczy, cytrynowym, bergamotowym i wielu innych. Drogą przemian chemicznych i procesów izomeryzacyjnych powstaje kamfen ze związków o budowie pinanowej i kamfanowej, czego przykład mieliśmy już powyżej.

Badania kamfenu, jego pochodnych oraz ich pokrewieństwa z innymi terpenami zajmują miejsce poczesne w literaturze związków tego działu.

Trójcyklen (cyklen), $C_{10}H_{16}$, jest przedstawicielem terpenów trójpierścieniowych. Otrzymano go (J. Godlewski, Wa-



gner, 1897) przez ogrzewanie dwubromku pinenu, $C_{10}H_{16}Br_2$, z pyłem cynkowym. Topnieje w temp. $67,5 - 68^\circ$, wrze w temp. $152 - 152,5^\circ$. Roztwór $KMnO_4$ nie utlenia go nawet podczas dłuższego ogrzewania do wrzenia.

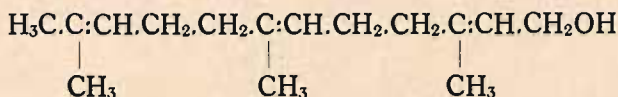
Seskwiterpeny i dwuterpeny.

Seskwiterpeny, węglowodory $C_{15}H_{24}$ oraz ich pochodne tlenowe należą do produktów szeroko rozpowszechnionych i istniejących w znacznej liczbie. Łatwo mogą być one wyodrębniane z olejków eterycznych drogą destylacji dzięki ich znacznie wyższym temp. wrzenia w stosunku do terpenów właściwych.

Węglowodory seskwiterpenowe są to bezbarwne, pachnące ciecze, wrzące w granicach temp. $250 - 280^\circ$, skłonne do zagęszczania się w masy żywcowate.

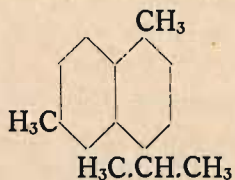
W porównaniu z terpenami właściwymi wiadomości o seskwiterpenach, a więcej jeszcze o dwuterpenach, są naogół znacznie mniej gruntowne i wyczerpujące. Na podstawie badań nad ilościowymi wynikami reakcji łączenia się rozmaitych seskwiterpenów z chlorowcami i chlorowcowodorami nie trudno zdobyć wiadomości o liczbie wiązań etylenowych, znajdujących się w ich cząsteczkach, a stąd mając na uwadze wzór sumaryczny $C_{15}H_{24}$, wywnioskować, że jeżeli liczba ta wynosi 4, to w badanym węglowodorze nie ma pierścienia, lecz należy on do związków alifatycznych, 3 wiązania podwójne wskazują na obecność jednego pierścienia, 2 — na dwa pierścienie, 1 — na trzy pierścienie, brak wiązań podwójnych — na układ czterocyklowy.

Podobnie, jak z terpenami właściwymi są spokrewnione i wraz z nimi wyodrębniane pewne związki o łańcuchu otwartym, które nawet nazywają terpenami alifatycznymi, tak i w dziale omawianym spotykamy się z przypadkami analogicznymi. Znamy np., o budowie łańcuchowej węglowodór farnezen oraz jego pochodną, dosyć dokładnie zbadany alkohol farnezoł, $C_{15}H_{26}OH$, składnik pachnący pewnych olejków kwiatowych, jak np., lipowego, konwaljowego. Wzór budowy farnezołu jest nast.:



Jako przykład jednopierscieniowego seskwiterpenu wymienimy z y n g i b e r e n z olejku imbirowego, do dwupierscieniowych należy k a d i n e n z olejku jałowcowego, do trójcyklicznych — spotykany w olejku sandałowym, α -s a n t a l e n.

O budowie seskwiterpenów pierścieniowych wiemy niewiele. Stosowana w celu jej poznania metoda utleniania, która dała w dziale terpenów właściwych tak cenne rezultaty, okazała się tu nieskuteczną. Dopiero niedawno, dzięki zastosowaniu odwodorniania za pomocą ogrzewania z siarką, udało się dociec struktury pierścienia w kilku seskwiterpenach z kadinenem na czele, przeprowadzając je w ten sposób w 1,6-dwumetylo-4-izopropylonaftalen:



Jako pogląd zasadniczy, powstały na tle badań związków tego działu, zjawiało się twierdzenie (R u z i c k a), że wszystkie seskwiterpeny wraz z ich więcej złożonymi pochodnymi, z kauczukiem włącznie, powstają z izoprenu drogą jego różnorodnych kondensacji.

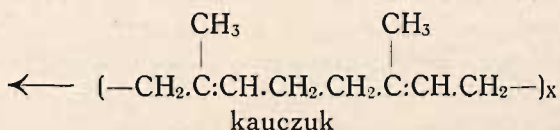
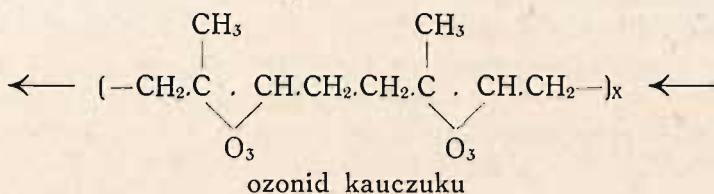
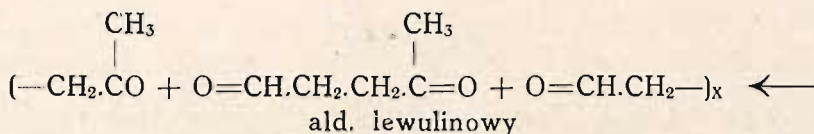
Dwuterpeny, $C_{20}H_{32}$, są dosyć rzadko spotykane; do nich należą dwa k a m f o r e n y, znajdujące się w olejku kamforowym. Jeden z nich został otrzymany syntetycznie przez ogrzewanie do wyższ. temp. myrcenu.

KAUCZUK.

Z pośród sporej liczby materiałów, otrzymywanych z państwa roślinnego, z którymi Europa zapoznała się dopiero po odkryciu drogi morskiej do Indyj i odkryciu Ameryki, jedno z miejsc naczelnych zajmuje kauczuk, zaliczany do politerpenów. Stał się on obecnie produktem powszechnie potrzebnym; jego otrzymywanie oraz przeróbka na rurki, opony, zabawki gumowe i na wyroby z „gumy twardej” stanowi poważną gałąź przemysłu.

Kauczuk znajduje się w wielu roślinach, jest nawet i w rosnących u nas wilczomleczowatych, lecz w bardzo małych ilościach (do 0,5%); znacznie więcej zawierają go pewne rośliny klimatu gorącego, jak np. *Hevea brasiliensis*, *Castilloa elastica* (Ameryka), *Landolphia* (Afryka), *Ficus elastica* (Azja). Z drzew tych otrzymują sok mleczny zapomocą ich nacinania lub przez prasowanie, albo ekstrakcję. W celu wydzielania kauczuku, substancji koloidalnej, z soku, w którym znajduje się w postaci zemulgowanej, wywołują jego koagulację, poddając sok parowaniu, albo stosując środki chemiczne, jak np. kwas octowy. Najcenniejszym gatunkiem surowego kauczuku, zawierającym tylko nieznaczne domieszki ciał obcych, jest brazylijski „para kauczuk”.

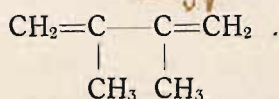
Oczyszczony kauczuk w temp. zwykłej odznacza się elastycznością, w temp. około 50° stanowi masę plastyczną, w temp. niskich jest twardy i kruchy. Tych dwóch ostatnich własności nabiera również stopniowo z biegiem czasu. Najlepiej rozpuszcza się w benzenie. Ciężar cząsteczkowy kauczuku jest nieznany; z rezultatów analizy wypływa dla niego wzór $(C_5H_8)_x$. Poddany destylacji rozkładowej daje głównie izopren i dwupenten, co ustala jego związek rodowy z terpenami, zwłaszcza, że izopren może się skondensować na produkt do kauczuku podobny. To samo pokrewieństwo zostało bezsprzecznie dowiedzione przez wytworzenie ozonidu para kauczuku (Harries, 1910) z którego pod działaniem wody wytwarza się jedynie aldehyd lewulinowy. Powyższy rezultat może być interpretowany tylko w ten sposób, że jednostkami składowymi kauczuku są reszty izoprenu:



Pytanie, ile reszt izoprenu tworzy cząsteczkę kauczuku nie jest dotychczas rozwiązane; jedni badacze sądzą, że cząsteczka nie jest wielka i posiada budowę pierścieniową, drudzy są zdania, że liczba reszt izoprenu jest znaczna i że układ ich jest łańcuchowy.

Najwięcej wartościową technicznie cechą kauczuku jest jego zdolność do pobierania siarki czyli do wulkanizacji. Proces ten bywa wykonywany dwoma sposobami: przez ogrzewanie kauczuku z siarką (G o o d y e a r, 1839)—wulkanizacja na gorąco, lub przez działanie na kauczuk S_2Cl_2 (P a r k e s, 1846) — wulkanizacja na zimno. Jedynie kauczuk wulkanizowany jest używany w technice. Znaczny dodatek siarki (18 — 40%) daje gumę twardą czyli ebonit, dodatek mniejszy (8 — 10%) powoduje tworzenie się gumy miękkiej, elastycznej i odpornej na wpływ czynników chemicznych, zwłaszcza tlenu powietrza. Ponieważ z kauczuku wulkanizowanego część obecnej w nim siarki może być usunięta zapomocą rozpuszczalników, część zaś pozostaje, przeto sądzą, że znajduje się ona tam i w postaci roztworu stałego i jako połączona chemicznie.

Coraz większy popyt na kauczuk wywołał próby otrzymywania tego produktu drogą sztuczną, drogą kondensacji pewnych węglowodorów dwuolefinowych, a to początkowo izoprenu, następnie również i innych, jak butadienu (1,3) : $\text{CH}_2 : \text{CH}.\text{CH} : \text{CH}_2$ i 2,3-dwumetylobutadienu (1,3):



Istotnie produkty kondensacji tych węglowodorów są bardzo do kauczuku naturalnego podobne, lecz ustępują mu w pewnych cen-nych technicznie cechach, są bowiem podatniejsze na działania che-miczne, elastyczne dopiero za ogrzaniem i trudniej poddają się wul-kanizacji. Przemysłowo był fabrykowany w czasie wojny światowej sztuczny kauczuk ze wspomnianego wyżej dwumetylobutadienu.

Gutaperka i balata, produkty otrzymywane z soku mlecznego pewnych gatunków drzew podzwrotnikowych (np. Iso-nandra gutta), pod względem chemicznym wykazują analogję z kau-czukiem, dając także aldehyd lewulinowy jako produkt rozkładu ich ozonidów; są one zapewne również wytworami kondensacji izopre-nu. W swych własnościach fizycznych różnią się natomiast znacznie od kauczuku, gdyż są w zwykłej temp. twarde i mało elastyczne, w gorącej wodzie stają się miękkie i plastyczne. Gutaperka służy głównie jako bardzo dobry materiał izolacyjny przewodników prądu elektrycznego. Balatą nasycają odpowiednie tkaniny w celu wyrobu z nich pasów transmisyjnych.