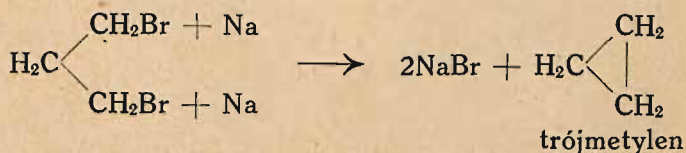


ZWIĄZKI PIERŚCIENIOWE
CZYLI CYKLICZNE

W S T Ę P.

Podział związków pierścieniowych. W rozdziałach poprzednich spotykaliśmy niejednokrotnie reakcje, których wynikiem było przejście związków o łańcuchach otwartych w związki pierścieniowe. Do takich przemian należy np. tworzenie się tlenków organicznych, paraldehydu i trójoksymetylenu, bezwodnika kwasu bursztynowego i jego analogów, imin, imin kwasowych, kwasu moczowego i szereg innych. W przytoczonych przykładach w skład pierścienia wchodzi oprócz atomów węgla również i atomy innych pierwiastków wielowartościowych, jak tlen lub azot. Znamy także reakcje, których rezultaty prowadzą do wniosku o tworzeniu się pierścieni, złożonych tylko z atomów węgla. Przykładem takich przemian może być powstawanie węglowodorów wielometylenowych jako skutek odejmowania chlorowców od dwuchlorowcopochodnych węglowodorów, mających atomy chlorowca przy różnych węglach:



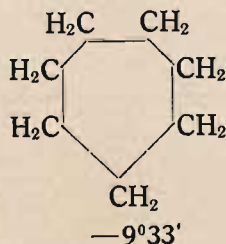
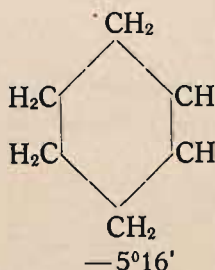
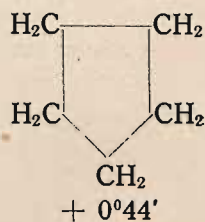
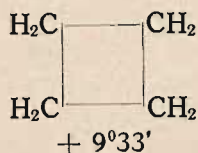
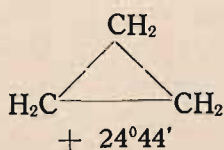
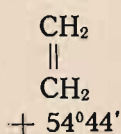
Związki, których pierścień składa się z atomów różnych pierwiastków, nazywamy heterocyklicznymi, związki zaś o pierścieniu tylko węglowym — karbocyklicznymi.

W badaniach związków karbocyklicznych istniał, zakończony niedawno okres, w czasie którego znano tylko pierścień, złożone z niewielkiej liczby atomów, a to od trzech kolejno do ośmiu. Próby otrzymania większych pierścieni dawały wyniki ujemne, ze stu-

działów zaś nad znanymi układami cyklicznymi wywnioskowano, że pierścienie węglowe 5-io i 6-io atomowe tworzą się najłatwiej, a rozrywają się najtrudniej.

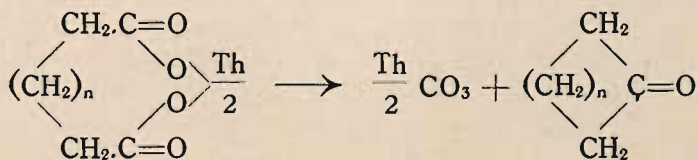
Tak ta sprawa ostatnia, jak i zdolność, według mniemań ówczesnych, do istnienia pierścieni o ściśle ograniczonej liczbie atomów, wymagała wyjaśnienia teoretycznego. Hipotezę odnośną, pod mianem „teorii napięć”, zaproponował B a e y e r (1885). Wyszedł on z założenia, opierając się na wzorze przestrzennym metanu, że cztery wartościowości węgla działają w kierunkach, które łączą środek atomu węgla, pomyślanego w postaci kuli, z wierzchołkami kątów czworoscianu. Kąt pomiędzy dwoma takimi kierunkami $= 109^{\circ}28'$.

Jeżeli kierunek przyciągania dozna odchylenia, to następstwem tego jest powstanie odpowiedniego napięcia, tem większego, im większe jest odchylenie. Wytworzenie się pierścienia może powodować zmianę naturalnego kierunku przyciągania, a więc i powstawanie napięcia, którego miarą jest kąt odchylenia. Nie trudno kąty te wyliczyć, zakładając, jak żąda tego hipoteza, że atomy węgla zajmują w układach pierścieniowych wierzchołki kątów odpowiednich wielokątów foremnych. W poniższym zestawieniu na pierwszym miejscu został umieszczony etylen, jako przykład pierścienia dwuczłonowego; znakiem + oznaczają odchylenie dowewnątrz, znakiem — nazewnątrz.



Powyższe rezultaty teoretyczne wskazują, że pierścień pięcioczłonowy, jako układ najwięcej naturalny, i pierścień sześcioczłonowy, jako układ o małym napięciu, powinny tworzyć się najłatwiej, a rozrywać najtrudniej. Ówczesne dane doświadczalne były w większości przypadków w zgodzie z hipotezą. Została ona przyjęta — i gdy w badaniach nad pierścieniami o małej liczbie atomów spełniła misję pożyteczną, to, przesądzając zgóry nietrwałość, a nawet niemożność istnienia układów pierścieniowych o znaczniejszej liczbie członów, odegrała w tej dziedzinie chemii rolę hamującą.

Teoria napięć wymaga, aby środki ciężkości wszystkich członów pierścienia znajdowały się na jednej płaszczyźnie, który to postulat nie posiada uzasadnienia teoretycznego. Jeżeli go pominąć, zakładając przeciwnie, że poszczególne człony pierścienia leżeć mogą na rozmaitych płaszczyznach, to, posilkując się odpowiednimi modelami, można budować pierścienie o dowolnej liczbie atomów, nie wywołując odchyień w kierunkach przyciągania. Aczkolwiek to spostrzeżenie zmniejszyło znacznie wartość hipotezy Baeyera i pozwoliło wierzyć w możliwość istnienia pierścieni wieloatomowych, to jednak wszystkie dążenia do wytwarzania układów pierścieniowych ponad ośmioczłonowych pozostawały bez rezultatu. Dopiero niedawno znaleziono sposób zamykania łańcuchów o dowolnej, jak się zdaje, liczbie atomów węgla (R u z i c k a, 1926—1928). Metoda ta polegała na destylacji rozkładowej (suchej) soli torowych kwasów dwuzasadowych (porównaj z otrzymywaniem suberonu, str. 132):



Kilkanaście, otrzymanych dotychczas, ketonów o pierścieniach od 10 do 30-członowych, jak również powstałe przez redukcję kilku z nich węglowodory, wykazują wybitną trwałość swych wielkich pierścieni.

W dalszym ciągu wykładu zajmiemy się związkami o budowie pierścieniowej, rozpoczynając rzecz od związków aromatycznych.

ZWIĄZKI AROMATYCZNE.

Pośród związków karbocyklicznych spotykamy takie gromady, które, jak wskazuje ich charakter chemiczny, są bardzo zbliżone do związków alifatycznych, bądź nasyconych, bądź nienasyconych; oprócz nich jednak znamy jeszcze bardzo znaczną liczbę związków karbocyklicznych, wykazujących pewne wybitne i wszystkim im wspólne cechy osobliwe, które odróżniają je wyraźnie od połączeń alifatycznych i innych pierścieniowych. Na podstawie powyższej uprawnieni jesteśmy do zebrania ich w gromadę oddzielną. Jak wynika z zestawienia cech dwóch wyżej zaznaczonych grup związków cyklicznych, zamknięcie się łańcucha, czyli powstanie pierścienia, niezawsze jest przyczyną zjawienia się własności chemicznych, które odróżniają te połączenia od związków z łańcuchami otwartymi. A więc następuje się wniosek logiczny: aby zostały wywołane chemiczne cechy osobliwe, musi nastąpić pewien specjalny stan układu pierścieniowego. Należy tu odrazu zaznaczyć, że zpośród układów karbocyklicznych, z wyjątkiem pierścienia benzenowego, nie znaleziono dotychczas żadnego innego, którego pochodne posiadałyby taki odrębny charakter. Natomiast znamy pewną liczbę układów heterocyklicznych, mających w ogólnem zachowaniu się chemicznem wybitne z benzenem i jego pochodnemi analogie. Ten charakter specjalny nazywamy a r o m a t y c z n y m, a do gromady związków aromatycznych w znaczeniu ścisłem zaliczamy benzen i jego pochodne.

Nazwę związków aromatycznych nadawano pierwotnie połączeniom, których zapach odpowiadał temu pojęciu; między niemi znajdowały się substancje takie jak np. tolueń — C_7H_8 , aldehyd benzoowy — C_7H_6O , kwas benzoowy — $C_7H_6O_2$. Gdy z biegiem czasu zrozumiano, że związki powyższe, a więc: $C_6H_5.CH_3$, $C_6H_5.C=O$, $C_6H_5.COOH$, pochodzą od jednej substancji macierzystej—



benzenowi, C_6H_6 , nazwę tę ograniczono do niego i jego pochodnych. Obecnie nie ma ona już nic wspólnego z aromatem, którego też w istocie wiele związków tej gromady wcale nie posiada, a oznacza, jak to już wskazaliśmy wyżej, sumę pewnych cech charakterystycznych.

Teorja benzenu.

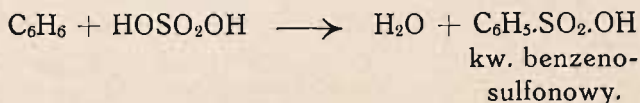
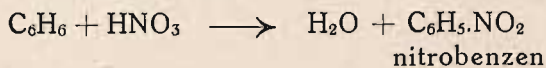
Chcąc zapoznać się z podstawowymi własnościami aromatycznymi oraz zdobyć pojęcie o węglach, włożonych w wytłumaczenie ich zapomocą wzorów, omówimy te sprawy, posilając się przeważnie benzenem, jako pierwszym i najprostszym przedstawicielem połączeń tej kategorii.

Otóż z analizy ilościowej i pomiaru ciężaru cząsteczkowego benzenu, substancji bardzo łatwo dostępnej, którą opiszemy dokładnie dalej, wypływa dla niego wzór sumaryczny C_6H_6 . Związek ten zatem, będąc o osiem atomów wodoru uboższym od heksanu, powinien, zgodnie z przykładami zdobytemi na węglowodorach, posiadających wiązania etylenowe lub acetylenowe, wykazywać w silnym stopniu własności związków nienasyconych. Tymczasem tak charakterystyczna dla związków nienasyconych reakcja, jak utlenianie ich w zwykłej temp. roztworami nadmanganianu potasowego, z benzenem nie zachodzi w tych warunkach zupełnie, a przyłączanie chloru albo bromu nie przebiega łatwo i szybko, lecz opornie i powoli, dając w rezultacie sześciochlorek względnie sześciobromek benzenu, $C_6H_6X_6$. Ostatnie to zjawisko każe mniemać, że, mimo możliwości przyłączania, charakter benzenu jest inny, niż związków o wiązaniach wielokrotnych.

Potwierdzenie powyższego znajdujemy również porównyując zachowanie się kwasu tereftalowego $C_8H_6O_4$ z zachowaniem się produktów jego redukcji — kwasami dwuwodoroftalowym, $C_8H_8O_4$ i czterowodoroftalowym $C_8H_{10}O_4$. Pierwszy kwas z trzech wymienionych, zgodnie ze swym składem, powinienby być najsilniej nienasycony, a jednak jest bardzo odporny na działanie nadmanganianu potasowego oraz wiąże chlorowce z wielkim trudem, gdy tymczasem dwa kwasy pozostałe zachowują się względem tych odczynników jak typowe olefiny. Rezultaty analogiczne otrzymano również i na drodze fizykochemicznej, pokazało się bowiem, że reakcja przyłączania dwóch atomów wodoru do kwasu tereftalowego jest endotermiczna ($-2,8$ K.), podczas gdy reakcja dalsza daje efekt cieplny dodatni ($+28,9$ K.) i prawie równy tej ilości ciepła, jaka powstaje podczas uwodornienia związków etylenowych. Podobnie i łączeniu się samego benzenu z dwoma wodorami towarzyszy wydzielanie się zaledwie $0,8$ K.,

przyłączenie natomiast dwóch następnych atomów tegoż pierwiastka wywołuje efekt cieplny = 25 K.

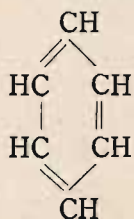
W stosunku do alifatycznych węglowodorów nasyconych występuje ta wyraźna różnica, że benzen reaguje ze stężonymi kwasami azotowym i siarkowym, tworząc z dobrą wydajnością w pierwszym przypadku nitrobenzen, w drugim — kwas benzenosulfonowy:



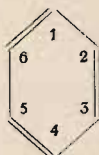
W celu łatwiejszego zorientowania się w słuszności poglądów, dotyczących budowy benzenu, zdajmy sobie sprawę, że jego wzór powinien wyjaśniać teoretycznie zachowanie się chemiczne samego benzenu i połączeń genetycznie z nim związanych. A więc: tłumaczyć możliwość istnienia odmian izomerycznych, w praktyce otrzymanych, pozwalać na wytłumaczenie istnienia związków o skondensowanych pierścieniach benzenowych (to znaczy takich połączeń, w których cząsteczkach pierścienie są tak ułożone, że pewne atomy węgla stanowią człony dwóch lub trzech pierścieni), wyjaśniać stosunki pomiędzy właściwymi pochodnymi benzenu, a produktami ich uwodornienia oraz innymi związkami, otrzymanymi z nich drogą przyłączenia, wyświetlać przyczynę osobliwych cech charakteru aromatycznego, a także dać odpowiedź zadawalającą na pytanie, dlaczego sześć atomów węgla wystarcza i jest niezbędne do wywołania cech aromatycznych.

Pierwszym badaczem, który starał się rozwiązać sprawę wzoru benzenu, był K e k u l é (1865). Wyszedł on z faktów nast.: 1. jednopodstawione benzeny nie mają izomerów, 2. dwupodstawione istnieją w trzech odmianach, 3. benzen tworzy się z acetyleny (patrz str. 314). Z faktu 1 wypływa wniosek, że wszystkie sześć atomów wodoru w benzenie są powiązane jednakowo; z 1 i 2 — że cząsteczka C_6H_6 może składać się tylko z sześciu CH ze sobą połączonych; jak są połączone, daje odpowiedź fakt 3. Na powyższych podstawach został zaproponowany wzór, składający się z sześciu CH, połączonych ze sobą naprzemian pojedynczemi i podwójnemi wiązaniami. Ma on

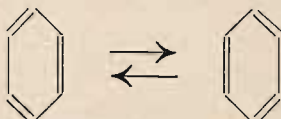
zatem wygląd sześcioboka foremnego; w wierzchołkach jego kątów znajdują się atomy węgla:



schematycznie

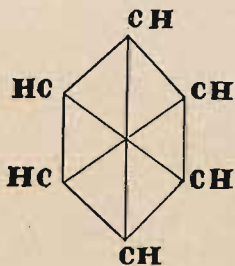


Niezmiernie doniosłą zasługą Kekulé'go jest świetna koncepcja łańcucha zamkniętego, czyli pierścienia; lecz już sam twórca pierwszego wzoru benzenu dostrzegł w nim pewną niezgodność z faktami, a mianowicie: ponieważ pozycja 1, 2 nie jest identyczna z pozycją 1, 6, to dwupodstawione benzeny powinnyby występować w czterech odmianach, gdy tymczasem w praktyce znane są zawsze tylko trzy izomery. Przez przypuszczenie, że wiązania podwójne mogą oscylować, t. j. rytmicznie zmieniać swe miejsca:



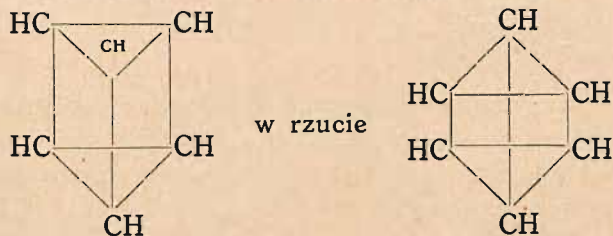
sprawa została formalnie załatwiona. Jednakże wzór Kekulégo, aczkolwiek odpowiada zjawiskom izomerji i możliwości istnienia związków skondensowanych, nie tłumaczy ani różnicy ilościowej zachowania się benzenu w porównaniu do połączeń nienasyconych, ani innych jego cech aromatycznych.

Podobnie nie rozwiązują sprawy całkowicie i inne, proponowane następnie, wzory benzenu, których cechą najwięcej istotną jest brak wiązań podwójnych. A więc wzór „przekątniowy” (Cl a u s, 1867):

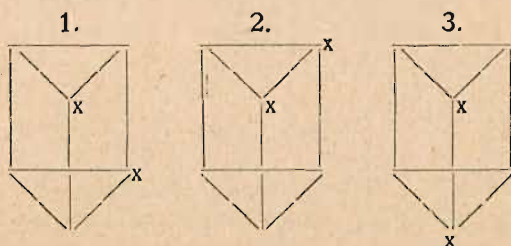


Nie trudno zauważyć, że pozycja 1, 2 równa się położeniu 1, 4, a zatem dwupodstawione powinny istnieć tylko w dwóch odmianach, co nie jest zgodne z rzeczywistością. Byłoby dopiero wtedy inaczej, gdybyśmy, nie mając po temu słusznych podstaw, założyli, że wiązanie przekątniowe jest inne, niż zwykłe boczne.

Wzór „pryzmatyczny” (L a d e n b u r g, 1869):



tłumacząc dobrze fakt istnienia trzech odmian dwupodstawionych benzenu:

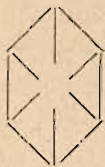


3: x i x są ze sobą w pośrednim związku przez dwa węgle, gdy w 1 i 2—tylko przez jeden węgiel.

nie przewiduje zjawiska przyłączania ani też istnienia związków o skondensowanych pierścieniach.

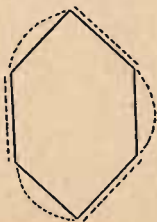
Postępy w dziedzinie dokładniejszego poznania charakteru aromatycznego spowodowały założenie, że te sześć wartościowości, które, według Kekulego, wysycając się wzajemnie, powodują przez to istnienie trzech wiązań podwójnych, skierowane są ku środkowi sześciokąta i, dzięki swemu symetrycznemu układowi, paraliżują się jakgdyby wzajemnie, znajdują się w stanie potencjalnym, nie mogą ujawnić swej czynności. Lecz, gdy tylko dwie z tych wartościowości zostaną wysyczone, wówczas równowaga zostaje naruszona i z wartościowości pozostałych powstają dwa zwykłe wiązania etylenowe. Rzeczywiście, odpowiadające temu założeniu zjawiska, jak to wyżej zaznaczyliśmy, zostały stwierdzone tak na drodze czysto chemicznej,

jak i fizykochemicznej. Wzór oparty na rozumowaniu powyższem nosi nazwę „centrycznego” (Armstrong, 1890, Baeyer):

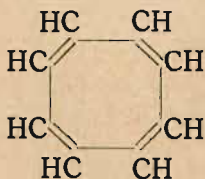


Wzór powyższy, oświetlając w sposób oryginalny pewne główne postulaty, dotyczące budowy benzenu, przyczynił się do pogłębienia i rozszerzenia tego zagadnienia. Główny i istotny zarzut, jaki mu postawić należy, jest ten, że pojęcie sparaliżowanych wartościowości jest zamaskowaniem założeniem istnienia w benzenie trójwartościowego węgla.

Jeszcze wspomnimy o wzorze Thielego, wyprowadzonym na podstawie hipotezy o wiąźaniach sprzężonych (patrz str. 308):



Wzór ten, podobnie jak poprzedni, tłumaczy w sposób zadowalający pewne osobliwe cechy benzenu; przestał on jednak wzbudzać zaufanie, gdy wykryto, że węglowodór, składający się z ośmiu CH, cyklooktateń:



żadnych szczególnych cech, podobnych do aromatycznych, nie posiada, lecz przeciwnie zachowuje się jak typowy związek nienasycony z czterema wiąźaniami etylenowymi.

A więc, rozpatrzywszy wyżej wymienione wzory benzenu, dochodzimy do wniosku, że nietylko zapomocą żadnego z nich nie udało się wyrazić całokształtu cech charakterystycznych benzenu,

lecz również, że terazniejsze podstawy teorii budowy, na których przecież opiera się wyprowadzanie wzorów strukturalnych wogóle, nie wystarczają w tym przypadku. Nie mając tedy właściwego wzoru benzenu, posilkują się przeważnie schematem w postaci foremnego sześciokąta bez notowania w wierzchołkach jego kątów grup CH:



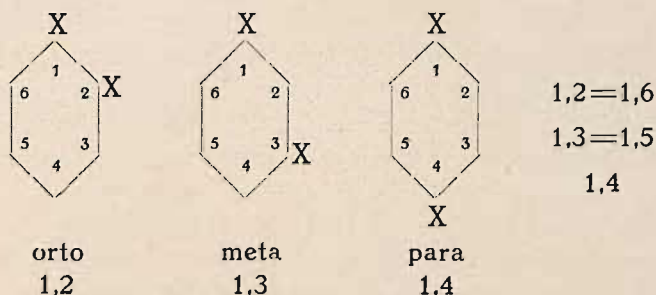
Często też bywa używany wzór Kekulégo, w którym jednak nie nadają wiązaniom podwójnym tego znaczenia, jakie mają one w związkach etylenowych.

O przestrzennej budowie benzenu wiemy również niewiele. Przypuszczeniu, że wszystkie atomy węgla leżą na jednej płaszczyźnie, nie sprzeciwiają się żadne spostrzeżenia chemiczne, natomiast rezultaty pewnych badań fizycznych, jak np. spektroskopowych, wskazują na budowę oktaedryczną benzenu. Tu znowu występuje, nie dający się z tem pogodzić, brak stereoizomerji odpowiednich pochodnych, która powinna mieć miejsce, jeżeli wyobrazimy sobie benzen w postaci oktaedru. Tę widoczną rozbieżność postarano się usunąć, zakładając, że jakkolwiek węgle benzenu nie leżą na jednej płaszczyźnie, to jednak nie są one w przestrzeni umiejscowione, wykonują ruchy wahadłowe, podczas których przechodzą przez wspólną wszystkim płaszczyznę, a to w dostatecznej mierze wyjaśnia brak stereoizomerji.

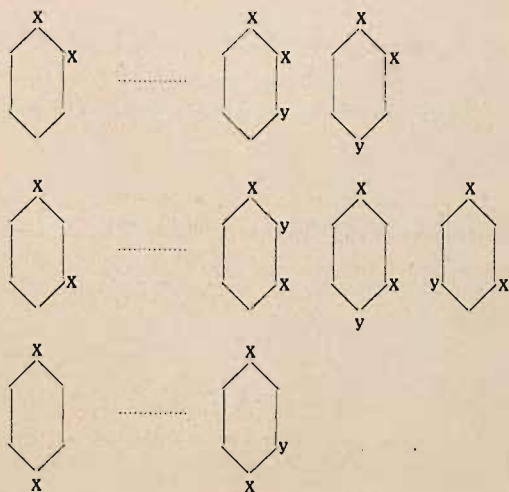
Izomerja podstawienia. Oznaczanie doświadczalne położenia podstawników.

Mieliśmy już sposobność zaznaczyć, że podstawienie w benzenie jednego wodoru atomem innego pierwiastka lub grupą nie powoduje izomerji, innymi słowami, jednopodstawione pochodne benzenu istnieją w jednej odmianie. Podstawienie dwóch wodorów dwoma jednowartościowymi, jednakowymi lub różnymi atomami albo resztami staje się przyczyną występowania trzech izomerów, nazywanych: *o r t o*, gdy substytuenty stoją przy węglach sąsiednich, *m e t a*, gdy przegradza je jedna grupa CH, *p a r a*, gdy pomiędzy nimi znajdują się dwie grupy CH; w skróceniu piszemy zazwyczaj: *o*, *m*, *p*, np. *o*-dwubromobenzen, *m*-bromonitrobenzen. Numerując w schemacie benzenu jego węgle liczbami kolejnymi, poczynawszy od jedyńki, mo-

żemy zamiast powyższych przystawek wskazywać w mowie i w piśmie numery atomów węgla, przy których znajdują się podstawniki, np. 1,2-dwubromobenzen, 1,4-bromonitrobenzen.

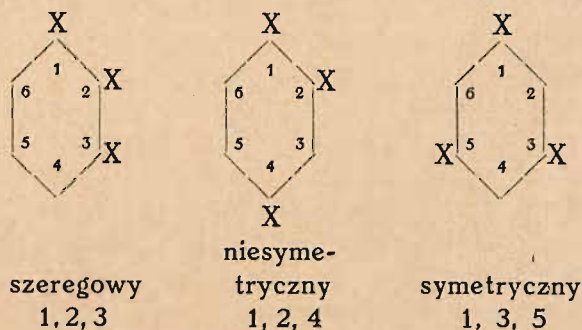


W początkowym okresie rozwoju chemji związków aromatycznych natknęto się na bardzo ważne zagadnienie, jak przekonać się doświadczalnie o położeniu podstawników w każdej z trzech odmian dwupodstawionych. Z szeregu różnorodnych metod, jakie dotychczas w tym celu stosowano, podamy pierwszą co do czasu. Jej podstawa opiera się na rozważeniu teoretycznem ustosunkowania się trójpodstawionych benzenu do dwupodstawionych (K ö r n e r, 1875). Nie trudno zauważyć na schematach poniższych, że, przechodząc od izomeru orto do pochodnej trójpodstawionej, należy oczekiwać dwóch odmian, podobnie od izomeru meta wywodzą się trzy odmiany, od izomeru para — tylko jedna:



Chcąc zatem w praktyce oznaczyć położenie dwóch podstawników, możemy przeprowadzić badany związek w pochodną trójpodstawioną; jeżeli otrzymamy dwie odmiany tej ostatniej, to w substancji wyjściowej podstawniki zajmują pozycję orto, jeżeli powstaną trzy odmiany, to dwupodstawiona jest izomerem meta, jeżeli jedna — to para. Przykład realny, podany przez Körnera: trzy dwubromobenzeny: 1. ciecz, wrząca w temp. 224°, 2. ciecz o temp. wrz. 220°, 3. produkt stały, przez dalsze bromowanie dają: pierwszy — dwa trójbromobenzeny, sam więc jest odmianą orto, drugi — trzy trójbromobenzeny — meta, trzeci — jeden trójbromobenzen — para.

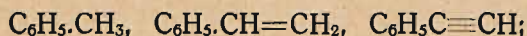
Trójpodstawione benzeny o wszystkich podstawnikach jednakowych występują w trzech izomerach, które nazywamy szeregowym, niesymetrycznym i symetrycznym; często, zamiast tych nazw, oznaczamy położenie podstawników liczbami: 1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 3, 5.



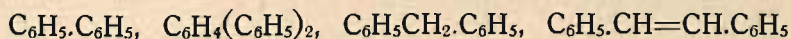
Liczba izomerów trójpodstawionych, mających dwie reszty jednakowe, wynosi 6, gdy wszystkie trzy podstawniki są różne — 10 izomerów. Czteropodstawione występują w 3 odmianach; pięcio i sześciopodstawione — w jednej odmianie.

WĘGLOWODORY AROMATYCZNE.

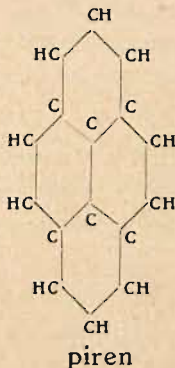
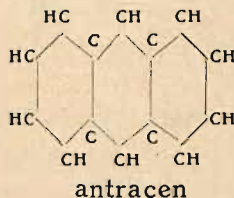
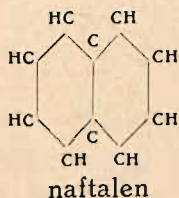
Węglowodory aromatyczne wyprowadzać możemy: 1. z benzeny, jako węglowodoru podstawowego, przez zamianę jego wodorów na rozmaite reszty, składające się z węgla i wodoru; a więc na reszty alifatyczne, skąd powstają alkylo, alkyleno i alkynobenzeny, np.:



dalej, na reszty aromatyczne, wskutek czego dochodzimy do węglowodorów, zawierających w cząsteczce dwa lub więcej pierścieni benzenowych, związanych ze sobą bezpośrednio, lub zapomocą reszt alifatycznych:



2. z naczelných węglowodorów o pierścieniach skondensowanych, jak naftalen, antracen, piren:

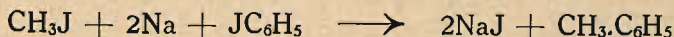


i inne, rozumując analogicznie do poprzedniego.

Benzen i jego homologi.

Otrzymywanie homologów benzenu:

1. Z pochodnych chlorowcowych alifatycznych i aromatycznych pod działaniem sodu (Fittig i Tollens, 1864; porównaj str. 27):



Posiłkując się tą metodą, można przyczepić do pierścienia tak jeden łańcuch boczny, jak również i więcej, lub istniejące przedłużyć.