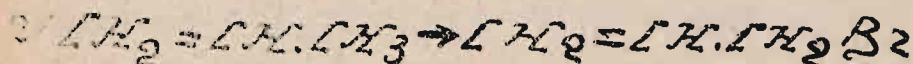
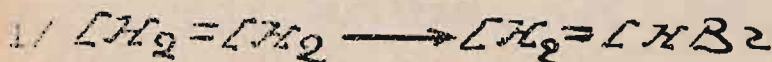


XVI. CHLOROWCOWE POCHODNE WĘGLOWODORÓW NIENASYCONYCH.

1. POCHODNE SZEREGU ETYLENOWEGO.

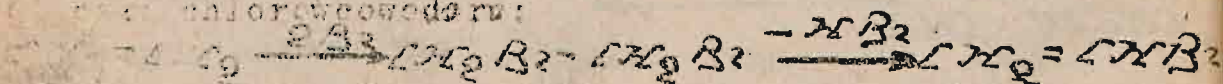
Należy odróżnić dwie grupy:



różnica polega na tem, że w związkach należących do drugiej grupy chlorowiec znajduje przy atomie węgla, połączonym pojedynczym wiązaniem z sąsiadującym z nim węglem, a w związkach pierwszej grupy przy węglu o podwójnem wiązaniu.

Metody otrzymywania.

1. Z węglowodorów szeregu etylenowego przez przyłączenie dwóch atomów chlorowca i odsczepienie części chlorowcowej:

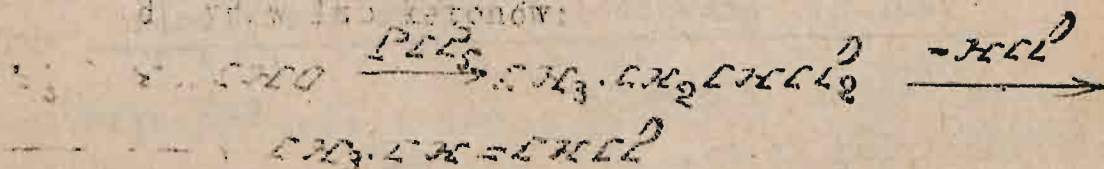


bromek etylenu inaczej

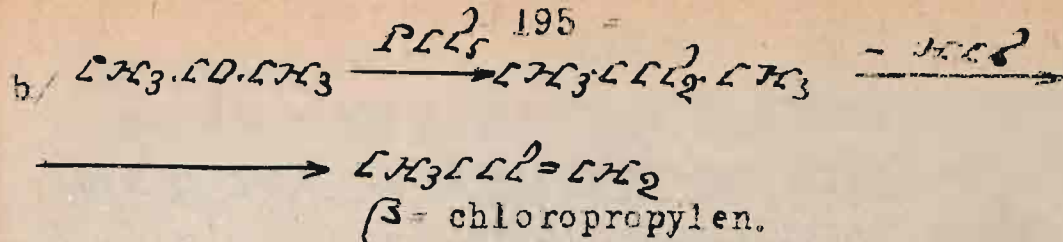
bromek winylu.

$\text{CH}_2=\text{CHBr}_2$ nazywany "winylowa".

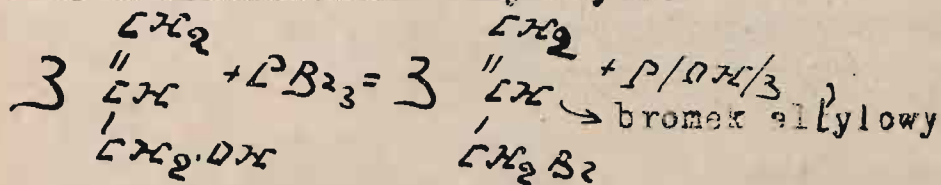
2. z węglowodorów:



- chloropropen.



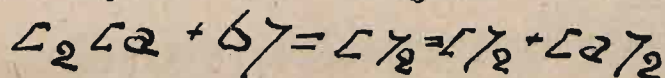
3. Z alkohółw nienasyconych:



rodnik $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ nazywamy "allylem". gdyż pochodne
jego znajdują się w czosnku /czosnek po łacinie "al-
lium sativum".

Czterojednoetylen $\angle \gamma_2 = \angle \gamma_2$.

utrzymuje się działaniem jodu na węgiel wapnia w roztworze jodku potasowego:

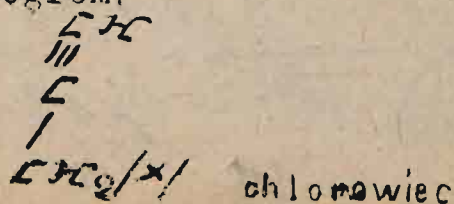


jest ciałem krystalicznym, działa jak jodoform.

II. POCHODNE SZEREGU ACETYLENOWEGO.

Dzielimy je na dwie kategorie. Do pierwszej zaliczamy związki, w których chlorowiec znajduje się obok węgla o potrójnem wiazaniu: $\text{C} \equiv \text{C} \rightarrow \text{chlorowiec}$

do drugiej - zwiazki, w których chlorowiec znajduje się przy węglu połączonym pojedynczym wiązaniem z sąsiadującym z nim węglem:

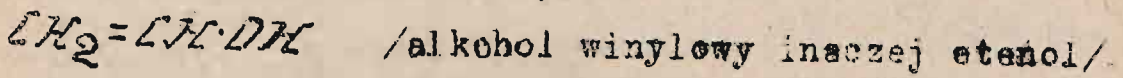


Związki należące do pierwszej grupy niezdolne są do reakcji wymiany; przedstawiciela drugiej grupy nazywamy "haloidkiem propargylowym".

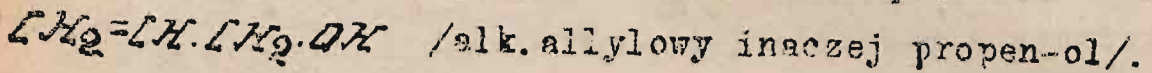
XVII. ALKOHOLE NIENASYCONE.

Dzielimy na dwa typy:

1. Alkohole posiadające grupę alkoholową przy węglu o podwójnem wiązaniu np.:

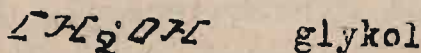
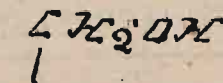


2. Alkohole, w których grupa alkoholowa znajduje się przy węglu o pojedynczem wiązaniu np.:

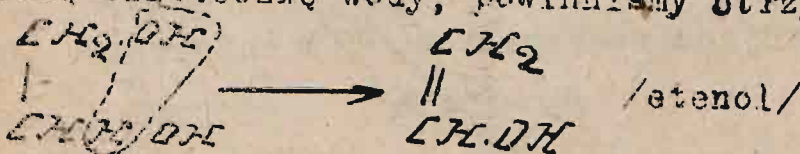


ALKOHOLE I-go TYPU.

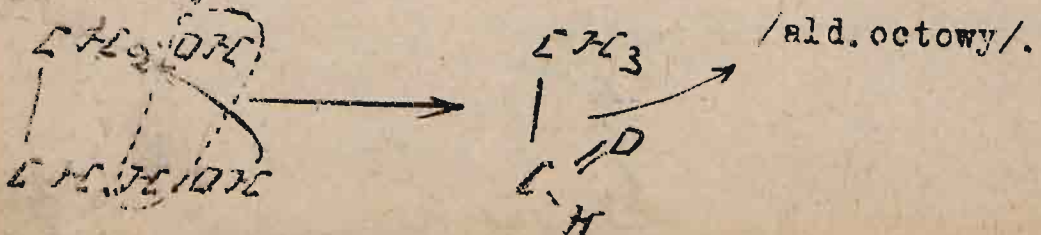
ETENOL występuje jako zanieczyszczenie eteru handlowego. Odszczepiając od alkoholu dwuwartościowego, jakim jest



jedną cząsteczkę wody, powinniśmy otrzymać etenol:

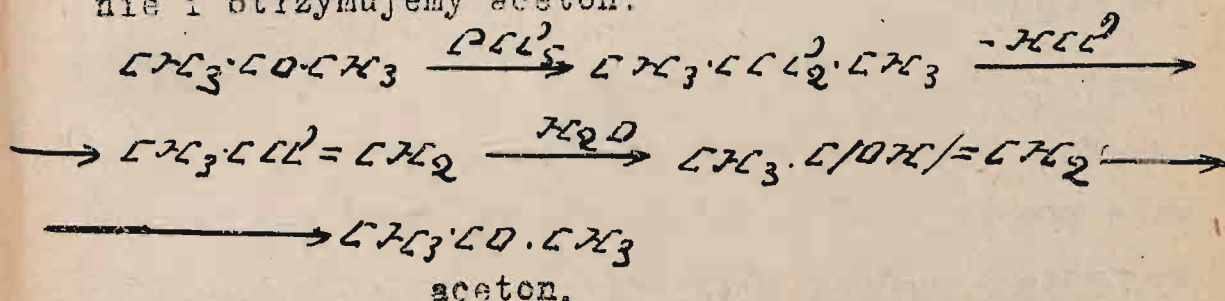


zachodzi tu jednak przegrupowanie i otrzymujemy aldehyd octowy:

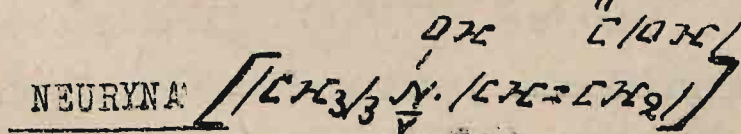


Działając na aceton pięciochlorkiem fosforu, wytwarzamy związek, od którego odszczepiając jedną cząsteczkę chlorowodoru, przeprowadzamy go w związek, który gotując z wodą, powinniśmy zastąpić chlor grupą OH . Otrzymaliśmy wówczas alkohol nienasycony o wzorze $CH_3.C/OH/ = CH_2$.

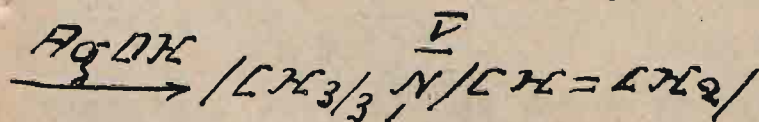
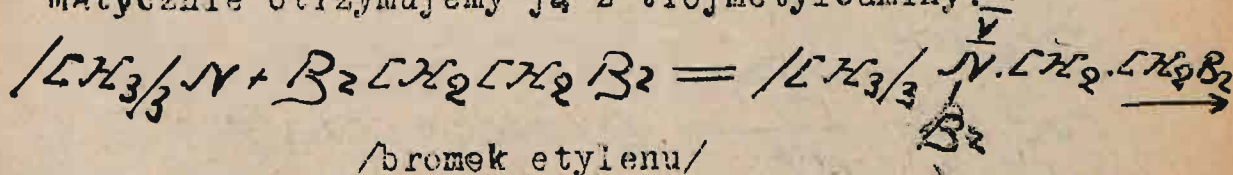
Zachodzi tu jednak natychmiastowe przegrupowanie i otrzymujemy aceton:



Słowem, /Erlenmeyer/ za każdym razem, gdy powinna się, wytworzyć grupa alkoholowa u węgla o podwójnem wiązaniu, ugrupowanie CH_2 przechodzi w CH_3



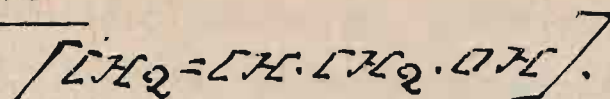
tworzy się przy procesach fermentacyjnych. Systematycznie otrzymujemy ją z trójmetyloaminy:



OH
neuryna /działa silnie trująco/

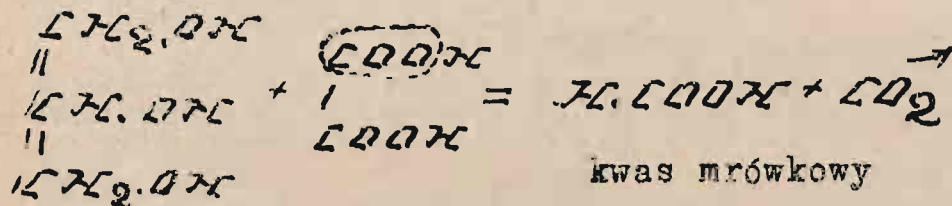
ALKOHOLE II go TYPE

ALKOHOL ALLYLOWY

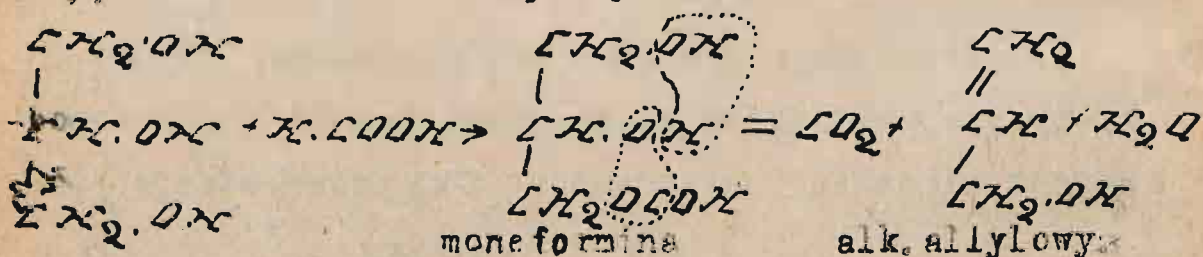


/propenol 3 /

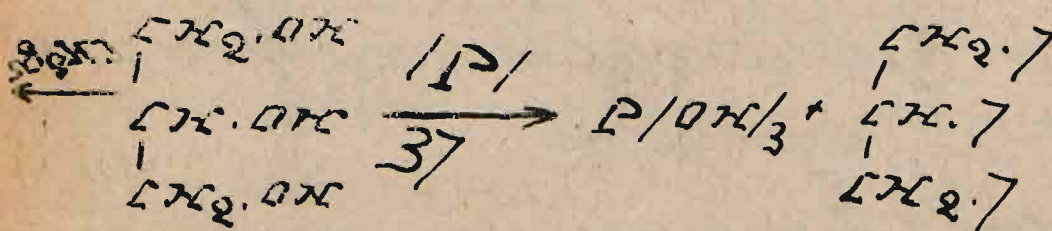
Otrzymujemy z gliceryny, ogrzewając ją kwasem szczawiowym:



powstały kwas mrówkowy reaguje natychmiast z gliceryną tworząc ester t.zw. "monoforminę", ta ogrzewana powyżej 80° rozkłada się na bezwodnik węglowy, wodę i alkohol allylowy:

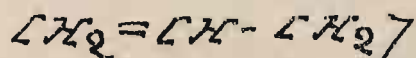


Działając na glicerynę jodem w obecności fosforu, powinniśmy się spodziewać że z wydzieleniem kwasu fosforowego jod zastąpi wszystkie grupy OH:

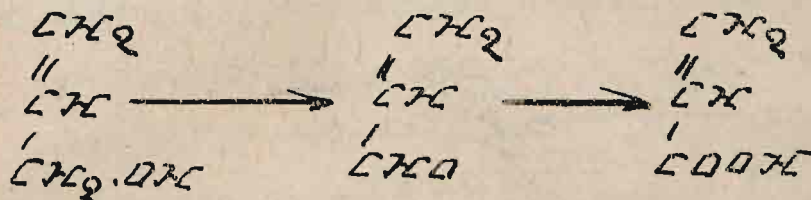


jednak związek otrzymany w ten sposób jest nietrwały;

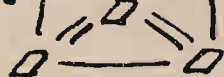
wydziela się natychmiast 27 i pozostaje jodek al-
lylowy:



Alkohol allylowy utleniany przechodzi w odpowied-
ni aldehyd, a ten przez dalsze utlenianie daje kwas
o tej samej ilości atomów węgla:



Przyłączając ozon otrzymamy "ozonek alkoholu
allylowego": $CH_2C \equiv CCH_2.OH$



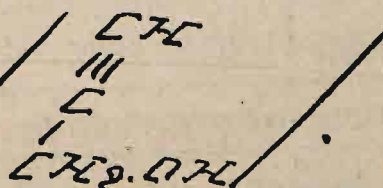
Wszystkie alkohole nienasycone wytwarzają odpo-
wiednie ozonki..

ALKOHOLE NIENASYCONE ZAWIERAJACE POTROJNE

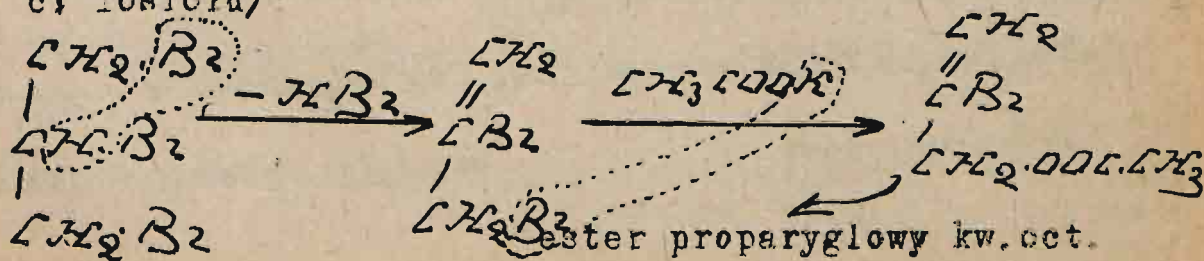
WIAZANIE.

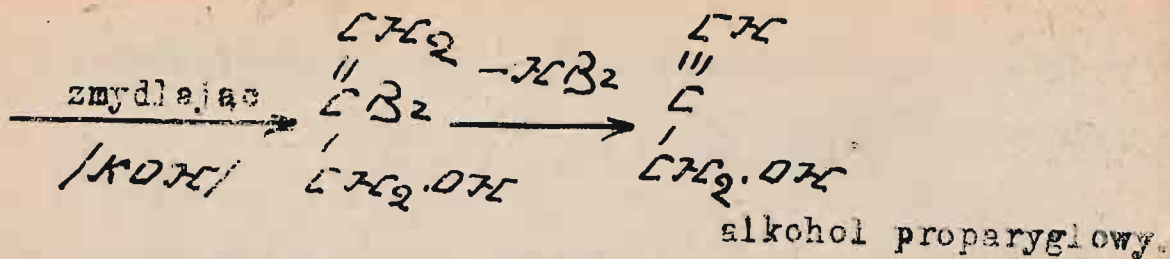
ALKOHOL PROPARGYLOWY.

/propinol/



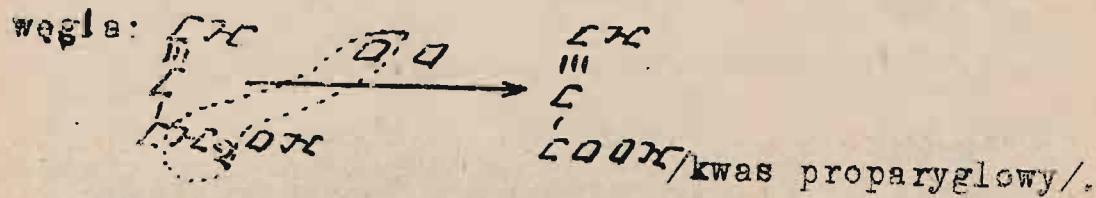
Otrzymujemy go z trójbromopochodnej gliceryny
/otrzymanej z gliceryny działaniem bromu w obecnoś-
ci fosforu/





ten wytwarza sole srebrne i miedziowe, co dowodzi, że zawiera grupę CX .

Utleniany daje kwas o tej samej ilości atomów



Jak widzimy jest alkoholem pierwszorzędowym. So-
le jego mają własności wybuchowe.

XVIII. K N A S Y N I E N - A S Y C O N E .

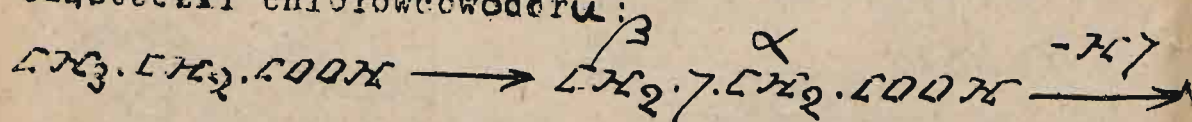
Dz i e l i m y n a :

- 1/ zalegające podwójne wiązanie
2/ " potrójne "

I. KWASY NIENASYCONE O PODWOJNEM WIAZANIU

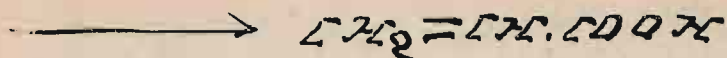
Metody otrzymywania:

1/ z odpowiednich kwasów nasyconych przez podstawienie wodoru chlorowcem i odszczepienie jednej cząsteczki chlorowcowodoru:



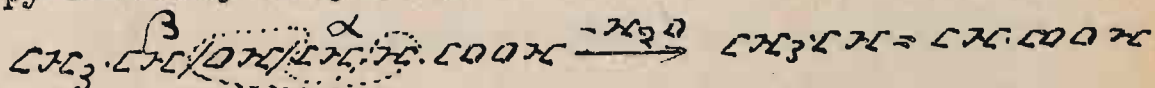
kw proponowy

kwasy β -jodopropionowy



kw. akrylowy.

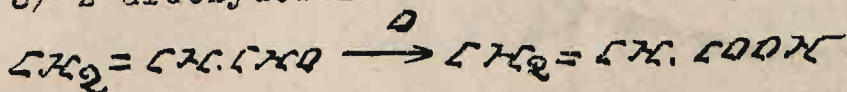
2/ z oksykwasów / kwasów zawierających oprócz grupy karboksylowej grupę alkoholową/:



kw. β = oksymasłowy

kw. krotonowy.

3/ z aldehydów lub ketonów nienasyconych:



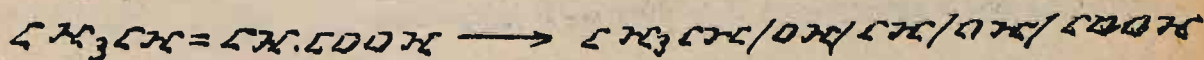
kw. akrylowy.

Własności kwasów nienasyconych.

Związki te, jako połączenie nienasycone, łączą się z dwoma jednostkami chemicznymi. Z chlorowcami dają dwuchlorowcokwasy, z chlorowodorami = kwasy chlorowcotłuszczowe. Jako kwasy dają sole, estry i t.p.

Kwasy nienasycone utleniają się łatwiej od kwasów nasyconych, co tłumaczymy obecnością podwójnego wiązania.

Łagodnie utleniane tworzą dwuoksykwasy:

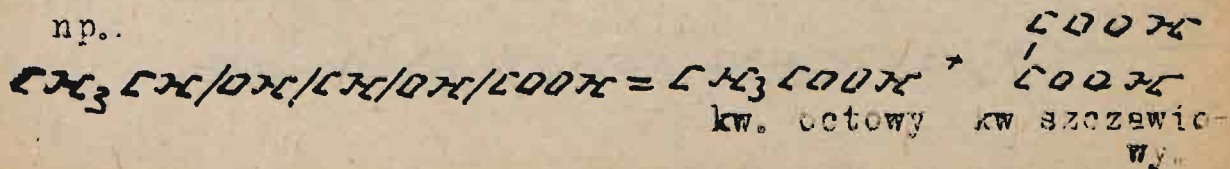


kw. krotonowy

kw. dwuoksymasłowy.

Przy silniejszym utlenianiu łańcuch węglowy pęka w miejscu podwójnego wiązania i powstają dwa kwasy:

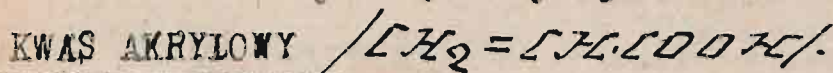
np..



kw. octowy

kw. szczawio-
wy.

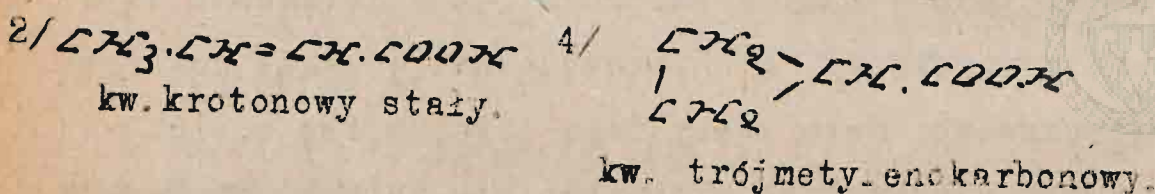
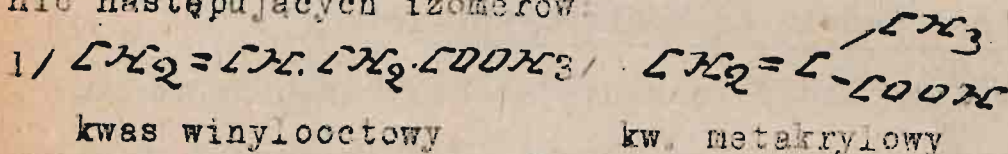
Posługując się tą reakcją można w kw. nienasyco-
nych oznaczać miejsce podwójnego wiązania.



Otrzymujemy z kwasu ⁽³⁾ jodopropionowego /patrz
metoda 2/ otrzymywania kwasów nienasyconych/. Wodór
"in statu nascendi" redukuje go na kwas propionowy.
Tępe w 140°.

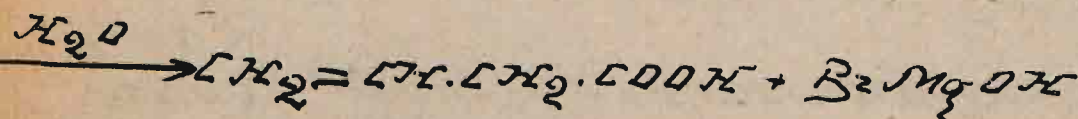
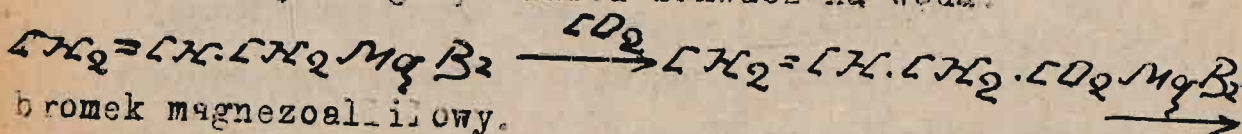


Znamy ich kilka. Teoria budowy przewodzi istnie-
nie następujących izomerów:

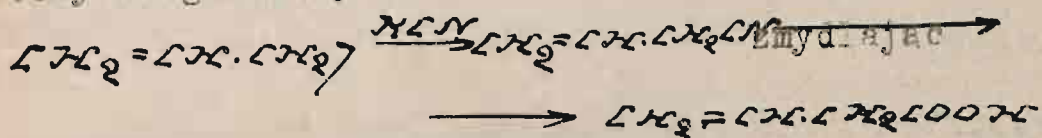


W rzeczywistości znamy pięć kwasów, odpowiadają-
cych wzorowi $C_4H_6O_2$.

Kwas winylooctowy otrzymuje się przez działanie
bezwodnika węglowego na bromek magnezoalilowy roz-
łożenie otrzymanego produktu zakwaszona woda:



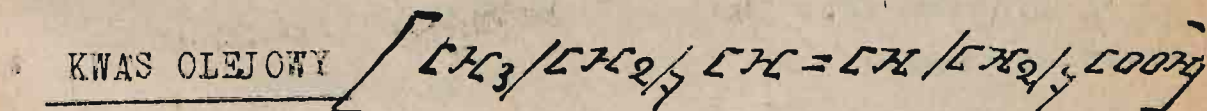
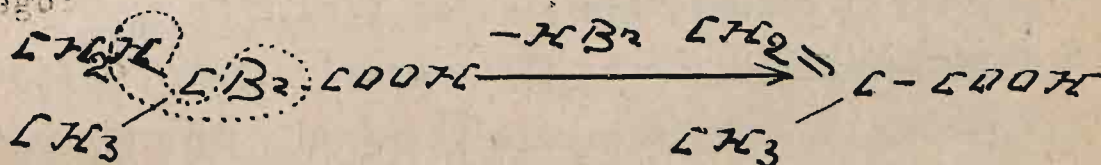
Należałoby oczekiwać wytworzenia się tego kwasu przez działanie HCN na jodek alilu i zmydlenia otrzymanego nitrilu:



W istocie powstaje kwas stały krotonowy /p.t. 71° ; p.w. 180° /. Nastąpiło więc przesunięcie podwójnego wiązania podczas pierwszej fazy reakcji.

Wzór $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ odpowiada i kwasowi izokrotonowemu /p.t. $15, 52$, p.w. 172° /.

Kwas metakrylowy otrzymujemy z kwasu bromoizomasłowego:

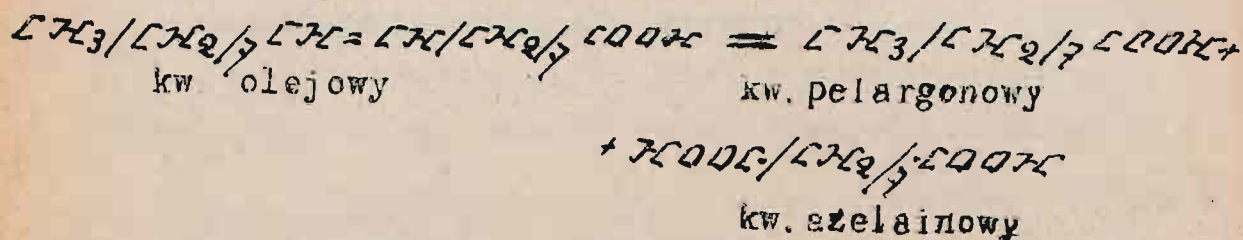


Otrzymujemy go przez zmydlenie olei.

Aby oddzielić go od kwasów stearynowego i palmitynowego, powstających jednocześnie podczas zmydlenia, przeprowadzają go w sól ołowiową; olejan ołowiowy różni się od soli ołowiowych tych kwasów tem, że łatwo rozpuszcza się w eterze. Z olejanu ołowiowego za pomocą kwasów można wydzielić wolny kwas olejowy.

Kwas olejowy tnieje w $+14^{\circ}$ w zwykłej temperaturze ma własności oleiste.

Przez utlenienie przechodzi w kwas pelargonowy i azelainowy

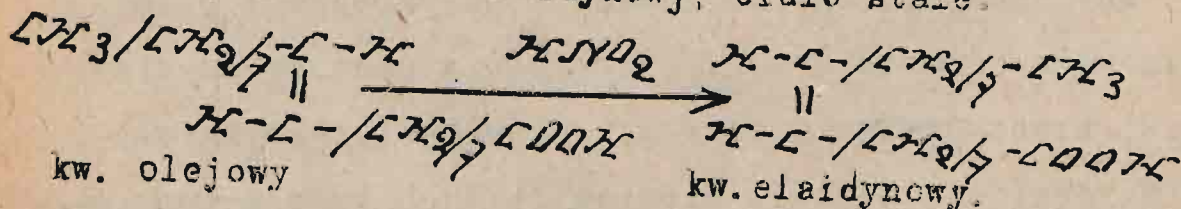


co dowodzi, że w kwasie olejowym podwójne wiązanie znajduje się między węglem 9-ym a 10-ym

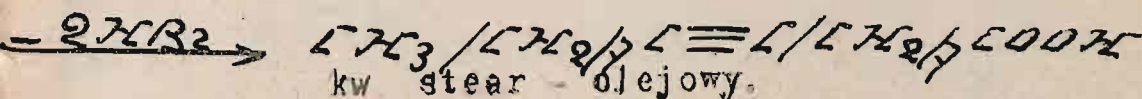
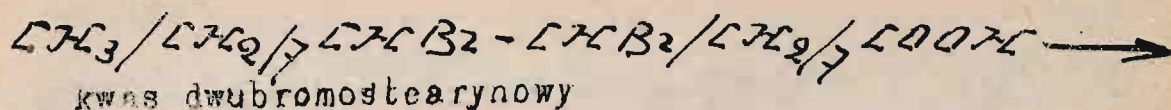
Redukowany daje kwas stearynowy, któremu przyznaliśmy budowę normalną /łańcuch jednolity złożony z 18 atomów węgla/ więc i kwas olejowy posiada łańcuch normalny..

Ogrzewając kwas olejowy z H_2SO_4 otrzymamy kwas oksystearynowy: $\text{C}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_3/\text{C}_2\text{H}/\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_3/\text{C}_2\text{H}_3/\text{COOH}$

Działając na kwas olejowy kwasem azotowym, przeprowadzimy go w kwas elaidynowy, ciało stałe:

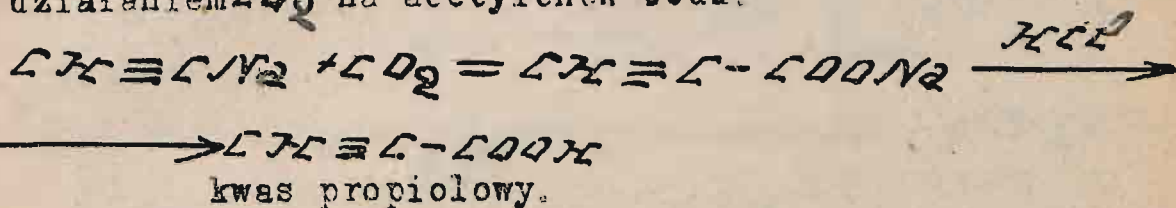


Jako związek nienasycony kwas olejowy przyłącza łatwo brom tworząc kwas dwubromostearynowy, ten przechodzi łatwo w kwas stearynowy:

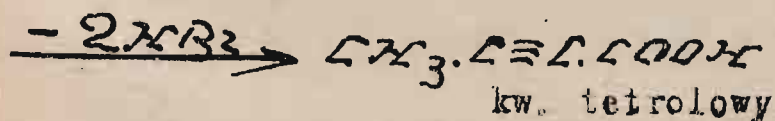
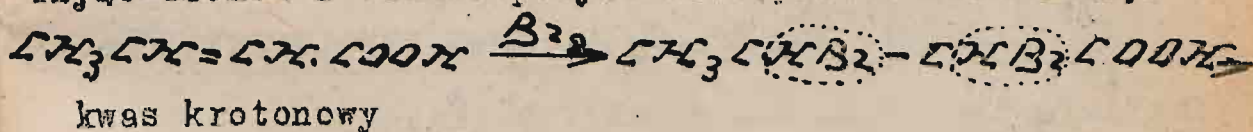


II. KWASY NIENASYCONE O POTRÓJNEM WIĄZANIU.

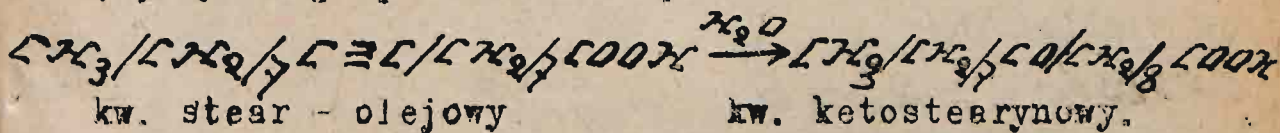
KWAS PROPIOLOWY. $[\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}]$ - otrzymuje się działaniem CO_2 na acetylenek sodu:



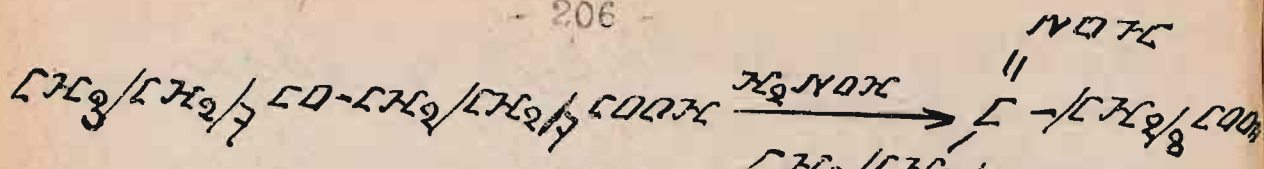
Prawie wszystkie kwasy nienasycone o potrójnym wiązaniu można otrzymać z kwasów olefinowych działając bromem i odszczepiając następnie 2 cz. HBr np.



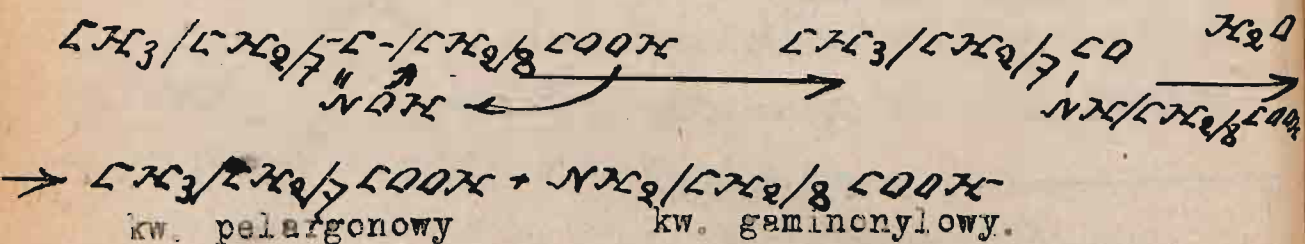
Kwasy nienasycone o potrójnym wiązaniu łatwo przyłączają wodę. w miejscu potrójnego wiązania wytwarza się przytem grupa ketonowa np.



ten ostatni jako keton reaguje z hydroksyleminą, wytwarzając odpowiedni oksim.



otrzymany w ten sposób oksim pod wpływem stęż. H_2SO_4 ulega przegrupowaniu w cząsteczce dając odpowiedni amid, a ten przez hydrolizę rozkłada się na kwas pelargonowy i gaminonylowy:

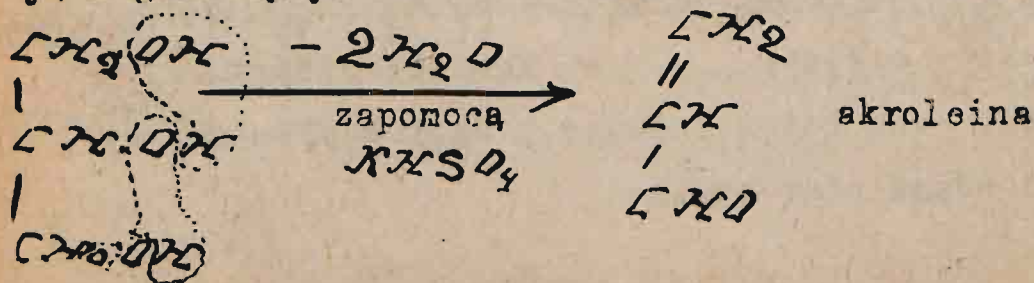


KWAS SORBINOWY $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ zawiera dwa podwójne wiązania w cząsteczce. Znajduje się w niedojrzałych jagodach jarzębiny.

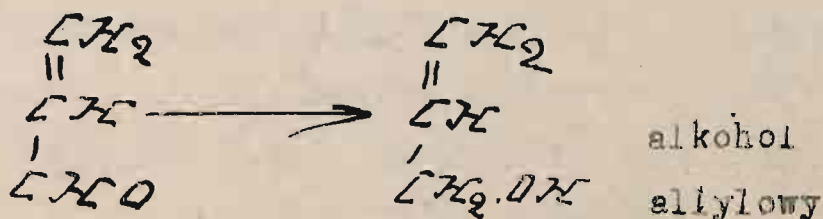
KWAS LINOŁOWY $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ / KWAS LINOLENOWY $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ znajdują się w olejach schnących lניenym, bawełnianym, i t. p. /. Kwestja budowy dotąd nie rozstrzygnięta.

XIX. ALDEHYDY NIENASYLCONE.

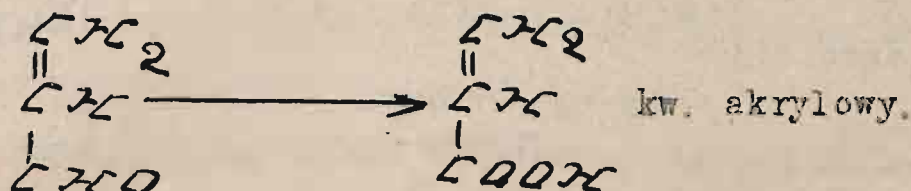
AKROLEINA $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ posiada bardzo przykry pobudzający do łez zapach. Technicznie otrzymuje się ją z gliceryny:



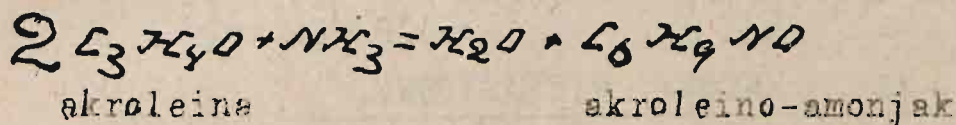
Jako aldehyd redukuje się do odpowiedniego alkoholu.



Na powietrzu utlenia się na kwas akrylowy:

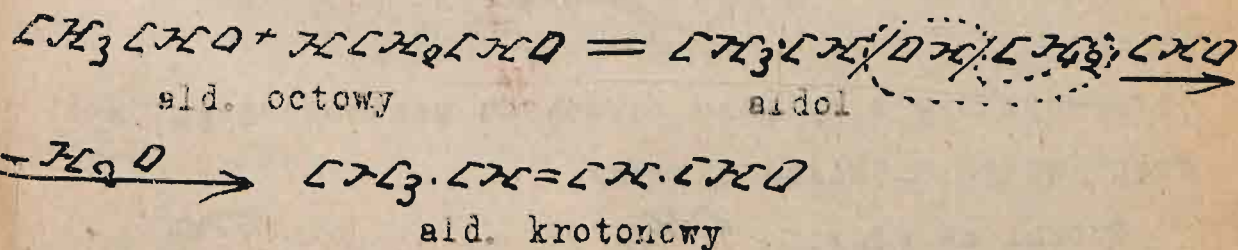


Z amonjakiem tworzy akroleinoamonjak:

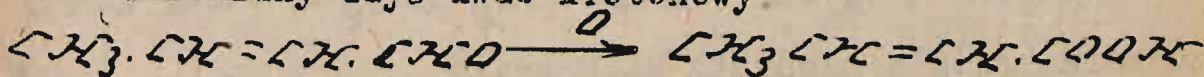


ALDEHYD KROTONOWY / $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ / otrzymuje się z aldolu /produktu kondensacji aldehydu octowego/.

Ogrzewając aldol do 40° wydzielamy zeń wodę i otrzymujemy ald. krotonowy:



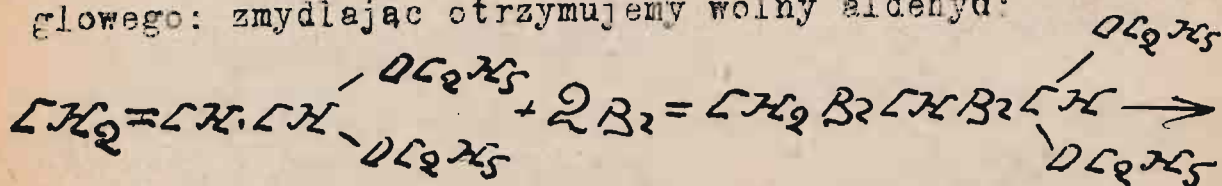
Utleniany daje kwas krotonowy:



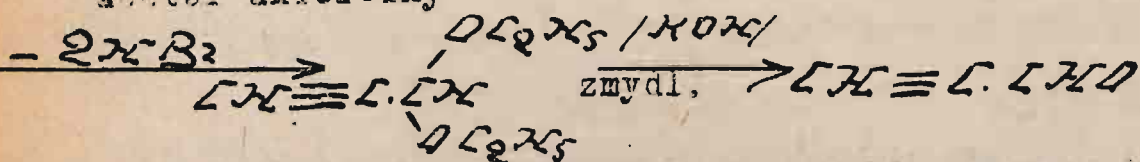
ALDEHYD PROPARGYLOWY / $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CHO}$ / /szeregu acetylenowego/.

Otrzymuje się z acetalu akroleiny; ten jako zwia-

z ek nienasycony przyłącza 2 atomy Br_2 , odszczepia-
jąc następnie 2 czasteczki HBr / za pomocą alkoho-
lowego HOH / otrzymamy acetal aldehydu propary-
głowego: zmydlając otrzymujemy wolny aldehyd:



acetal akroloiny

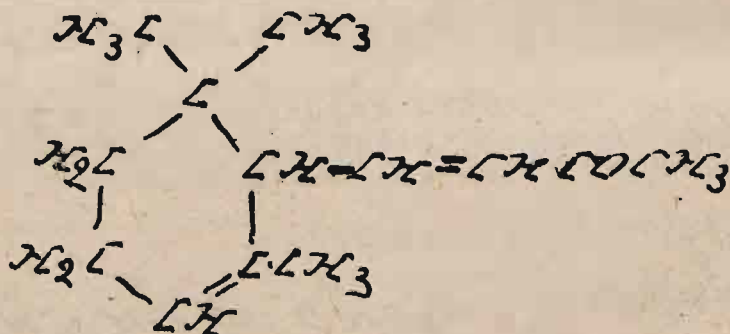


acetal ald. propargylowego

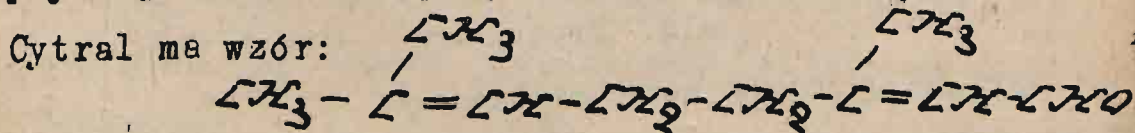
ald. propargyl.

XX. KETONY NIENASYCONE.

JONON



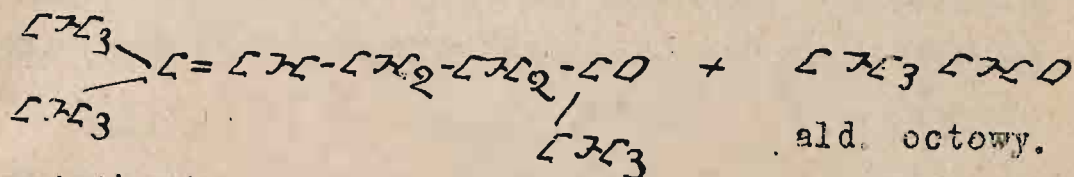
otrzymuje się z cytralu /aldehydu nienasyconego, wy-
stępującego w skórce cytryn/.



co potwierdzają produkty utlenienia.

Utleniając mianowicie cytral, rozszczepimy go
w miejscu podwójnego wiązania i otrzymamy z jednej

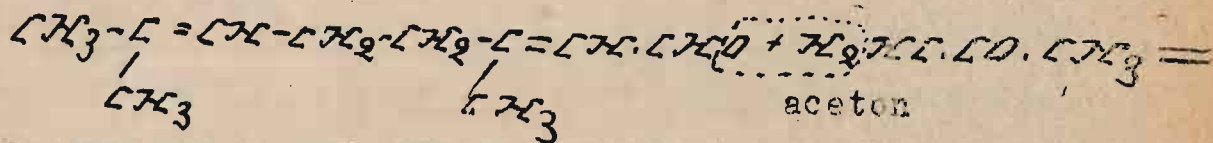
strony aldehyd octowy, a z drugiej - metylheptenon.



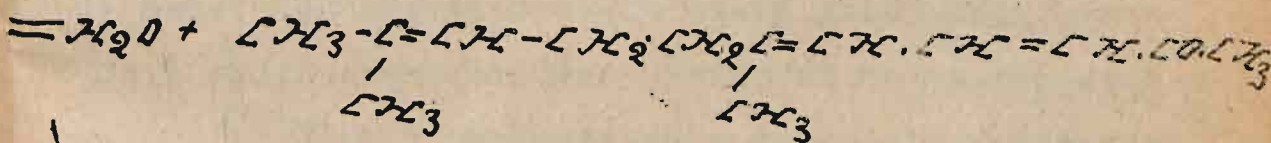
metylheptenon

metylheptenon utleniany rozszczepia się na acetylen i kwas lewulinowy.

Kondensując cytral z acetonem w obecności wody barytowej, otrzymujemy związek, zwany "pseudojononem"

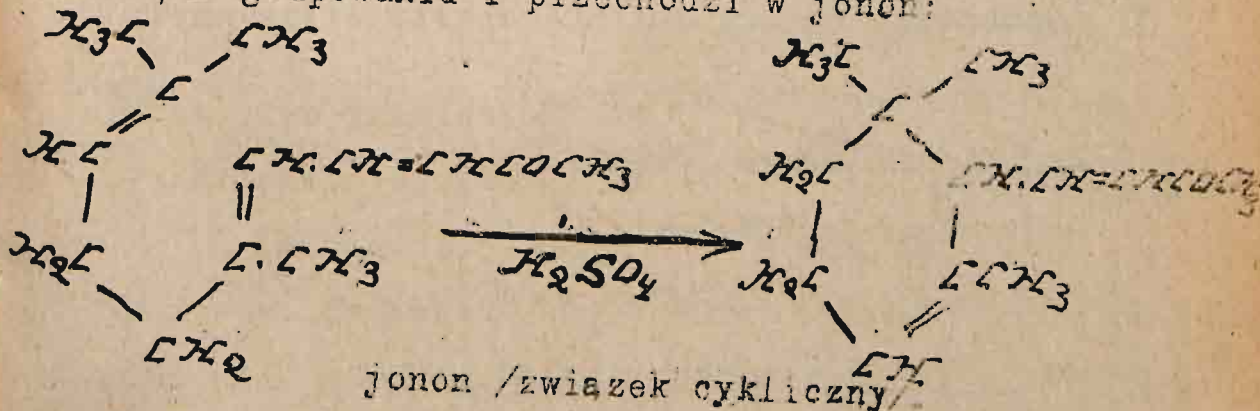


cytral



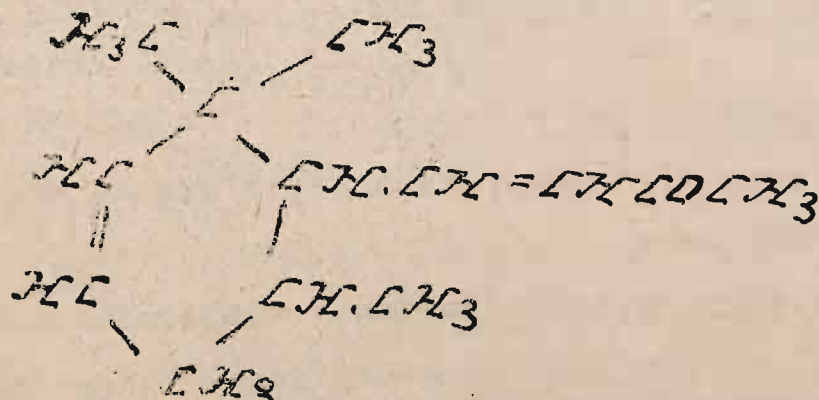
pseudo - jonon

ten gotowany z kwasem siarczanym ulega cząsteczkowemu przegrupowaniu i przechodzi w jonon:



Jonon przypomina zapachem fiołki, używany też bywa do fabrykacji perfum.

W naturalnym olejku fiołkowym znajduje się "iron"

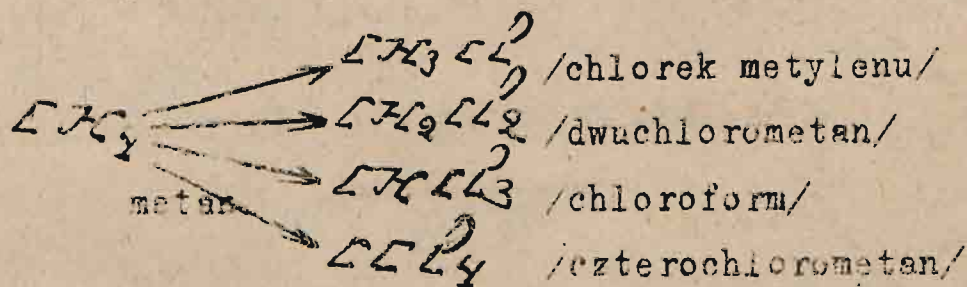


ZWIĄZKI O WIELOKROTNEJ FUNKCJI.

Dotychczas zajmowaliśmy się związkami, zawierającymi tylko jedną grupę charakterystyczną. Teraz przejdziemy do związków, zawierających kilka grup charakterystycznych w cząsteczce.

XXI. WIELOCHLOROWCE POCHODNE METANU.

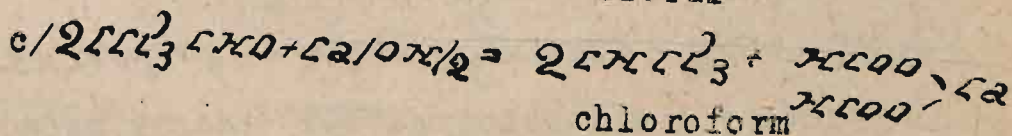
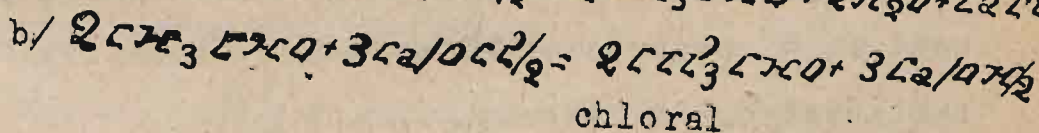
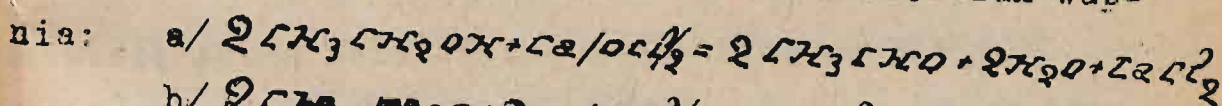
Zastępując wolory metanu chlorem otrzymamy:



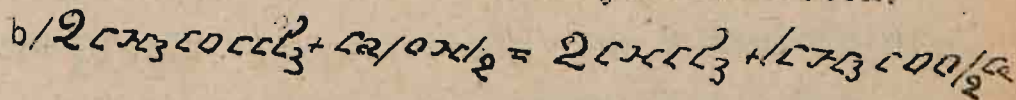
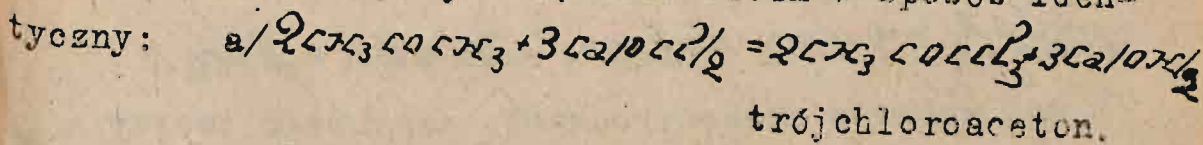
najważniejszym z tych związków jest:

CHLOROFORM $/\text{CH}_2\text{Cl}_3/$ zwany inaczej tróchloro-
metanem. Został odkryty przez Liebiega i Sonberona.
Dumas ustalił jego skład chemiczny, a Wauli Simpson
wprowadził go do chirurgji.

Technicznie otrzymuje się z alkoholu etylowego
bądź z acetonu działaniem chloru bielącego $[\text{Ca/OCl}_2]$
Reakcja jest bardzo złożona. Chlorek mianowicie dzia-
ła nie tylko chlorujaco, ale i utleniajaco; pod jego
wpływem alkohol etylowy utlenia się do aldehydu oc-
towego, na ten ostatni działają nowe cząsteczki chlo-
ru, ale już chlorujaco, tworząc tróchloroacetalde-
hyd /chloral/, ten pod wpływem wytworzonego wodzia-
nu wapnia rozkłada się na chloroform i mrówczan wap-
nia:



Z acetonu otrzymuje się chloroform w sposób iden-
tyczny:



W rzeczywistości reakcja jest bardziej skompli-
kowana - tworzą się rozmaite uboczne produkty.

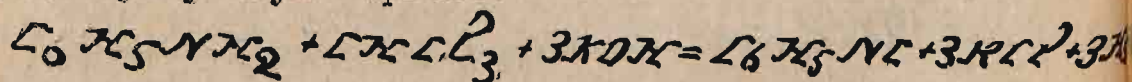
Chloroform ma szerokie zastosowanie w medycynie jako środek usypiający.

Na powietrzu rozkłada się powoli na fosgen i chlorowódor: $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}^0$

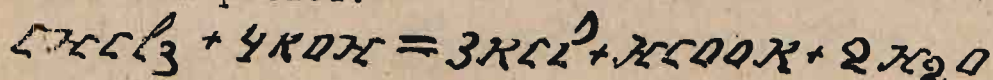
Dlatego chloroform przechowują w ciemnych dobrze napełnionych flaszkach z dodatkiem 1 % alkoholu, jako środka, opóźniającego rozkład.

Dla sprawdzenia czy chloroform jest zupełnie czysty, używają reakcji z azotanem srebra: czysty chloroform nie daje żadnego osadu, gdyż chlor nie jest w nim w stanie jonowym: jeżeli jest choć trochę zanieczyszczony, *da* natychmiast dość obfity osad.

Chloroform ogrzewany z jakąkolwiek aminą pierwszorzędową w obecności KOH wytwarza "izonitryl" o charakterystycznym zapachu:

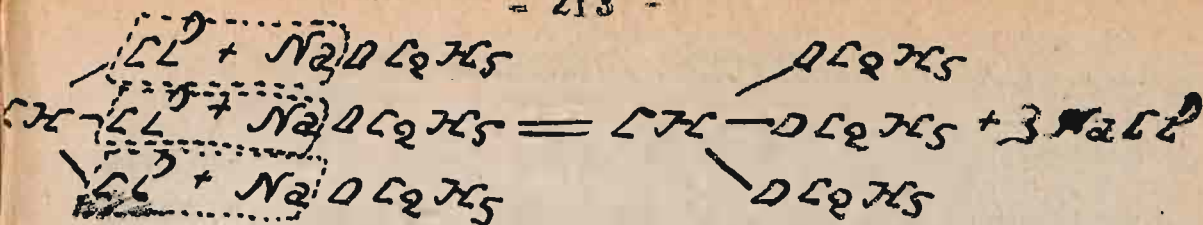


Ogrzewany z alkoholowym KOH , tworzy mrówczan i chlorek potasu:



Pod wpływem stężonego kwasu azotowego tworzy chloroform t. zw. "chloropikrynę": $\text{CHCl}_3 + \text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Z etylanem sodowym tworzy t. zw. "ester etylowy kwasu ortomrówkowego".



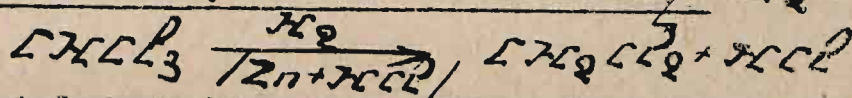
Kwas ortomrówkowy w stanie wolnym nie jest znany.

Śmiertelność przy użyciu różnych środków usypiających w chirurgji przedstawia się następująco:

Pental	1 : 211
CHCl_3	1 : 2075
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	1 : 5396
CHCl_3 + eter	1 : 7613

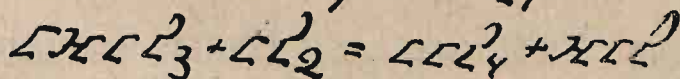
Redukując chloroform otrzymujemy

Chlorek metylenu /dwuchlorometan/ $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$



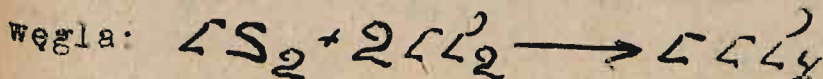
Działając chlorem na chloroform otrzymujemy:

Czterochlorometan $[\text{CCl}_4]$.

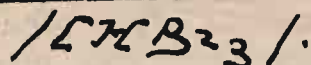


ten ma wielkie znaczenie techniczne jako znakomity rozpuszczalnik tłuszczów.

Otrzymują go też działaniem chloru na siarczek

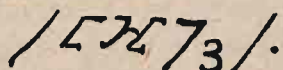


BROMOFORM /TROJ BROMOMETAN/

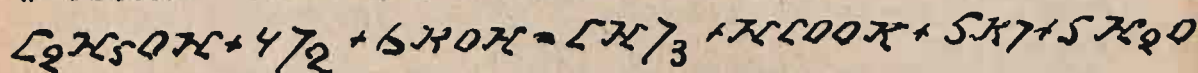


Otrzymuje się działaniem bromu i wapna lub potażu żrącego na alkohol lub aceton.

JODOFORM /TROJ JODOMETAN/



Odkryty przez Serullas'a /1822 r./. Otrzymuje się działaniem jodu na alkohol etylowy lub aceton w obecności KOH:



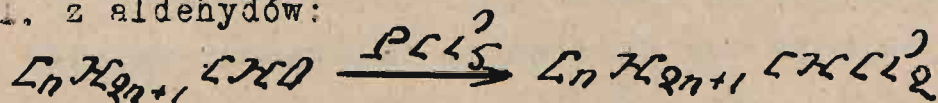
Otrzymują go też poddając elektrolizie roztwór jodku potasowego i węglanu potasowego w obecności KOH alkoholowego

Jodoform jest ciałem krystalicznym o zapachu przypominającym szafran. -

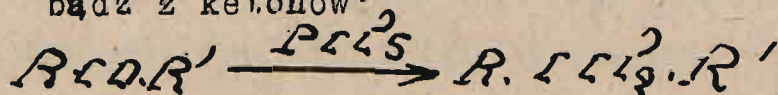
WIELOCHLOROWCOWE POCHODNE HOMOLOGÓW METANU.

Otrzymujemy:

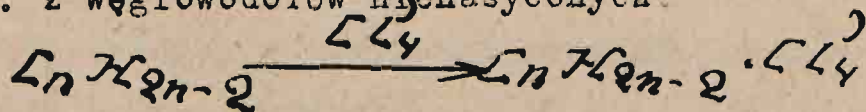
1. z aldehydów:



badź z ketonów:

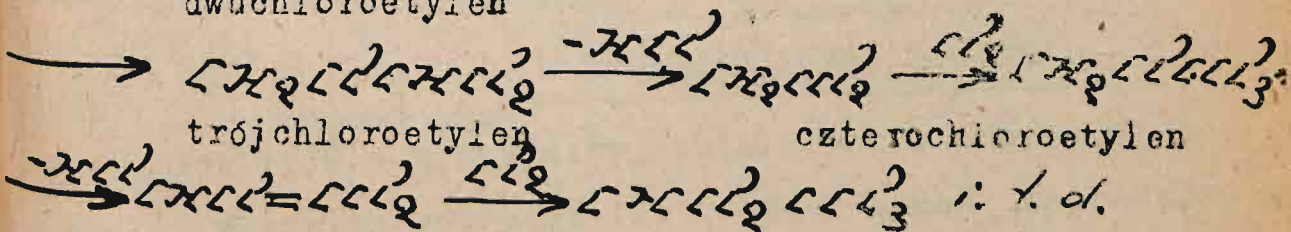
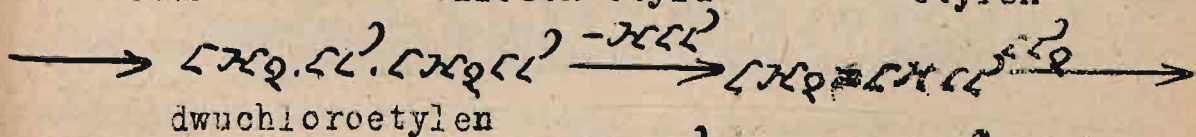
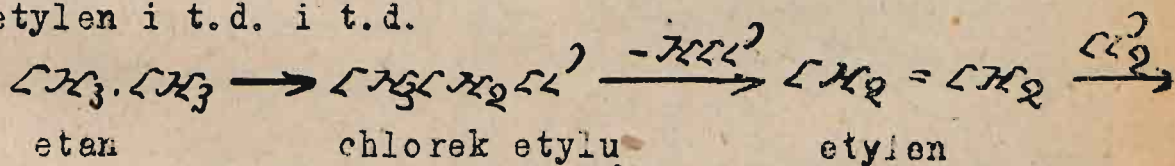


2. z węglowodorów nienasyconych:

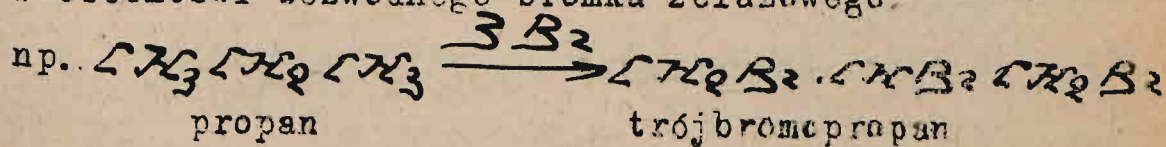


3. Ogólna metoda polega na kolejnym wytwarzaniu wielochlorowcowych pochodnych i jednochlorowcowych pochodnych:

Wytwarzając chlorek etylu /jednochloropochodny/ z etanu i odszczepiając odeń następnie i na czasteczkę HCl /zapomocą alkoholowego KOH /, otrzymamy etylen, który jako węglowodór nienasycony przyłącza dwa atomy chloru - otrzymamy dwuchloroetylen z tego, odszczepiając i na czasteczkę HCl , otrzymamy związek nienasycony który jako taki przyłącza dwa atomy chloru, tworząc trójchloroetylen odszczepiając jedną czastkę HCl otrzymamy związek, działając na który dwoma atomami chloru, wytworzymy czterochloroetylen i t.d. i t.d.



4. Inna metoda /Meyera/ polega na działaniu bromu w obecności bezwodnego bromku żelazowego.



Tabl. XV. Własności fizyczne.

	P.W.	C.Wł.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12,5°	0,9214
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	57,5°	1,2124
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	83,5°	1,2808
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	74,5°	1,3657
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	114,5°	1,4784
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$	130,0°	1,5825
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$	147,0°	1,6258
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Cl}$	161,7°	1,7089
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	185,0°	2,011

Jak widzimy z tej tablicy izomery, w których atomy chlorowca są symetrycznie ustawione do łańcucha mają punkt wrzenia wyższy niż te, w których atomy chlorowca są niesymetryczne. Tak samo rzecz się ma z ciężarem właściwym.

XXI. ALKOHOLE WIELOWARTOSCIOWE.

1. ALKOHOLE DWUWARTOSCIOWE.

Są to alkohole zawierające dwie grupy alkoholowe w cząsteczce. Znamy tylko kilka wyjątków związków, w których obie grupy alkoholowe są połączone z jednym węglem.

Rozpatrujemy więc tylko te alkohole dwuwartościowe-