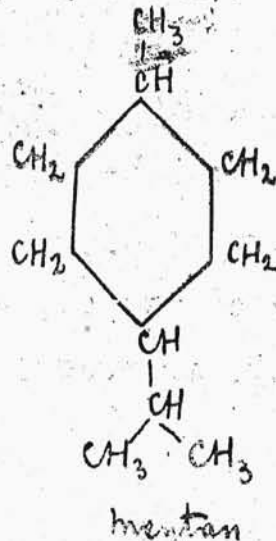
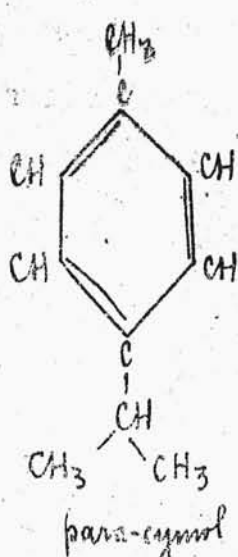


K w a s h y d r o f t a l o w y występuje w 2 stereocizomerycznych odmianach, optycznie czynnych (cis i trans), które łatwo oddzielić ze względu na niejednakową rozpuszczalność.

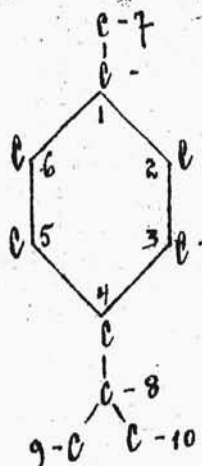
G r u p a t e r p e n ó w.

Terpenami nazywamy węglowodory o budowie cyklicznej i ogólnym wzorze empirycznym $C_{10}H_{16}$, które otrzymują się z naturalnych olejków roślinnych. Dzielią się na dwie grupy: do pierwszej z nich należą dwukrotnie nienasycone j e d n o - p i e r ś c i e n i o w e terpeny, mogące przyłączać cztery jednowartościowe atomy lub grupy atomów; są to dwuhydro - para - cymole, czyli uwodornione cymole. Do grupy drugiej należą terpeny wielocykliczne, przyłączające tylko dwa jednowartościowe atomy lub grupy atomów.

Jako przykład terpenu grupy pierwszej może posłużyć sześciohydropara-cymol (mentan):



Dla orientacji i ujednolinitenia słownictwa pochodnych uwodornionych cymolu numeruje się, według Bayera, atomy węgla w następujący sposób:



a wiązania podwójne między atomami węgla, np. między 1 a 2, oznaczają się:



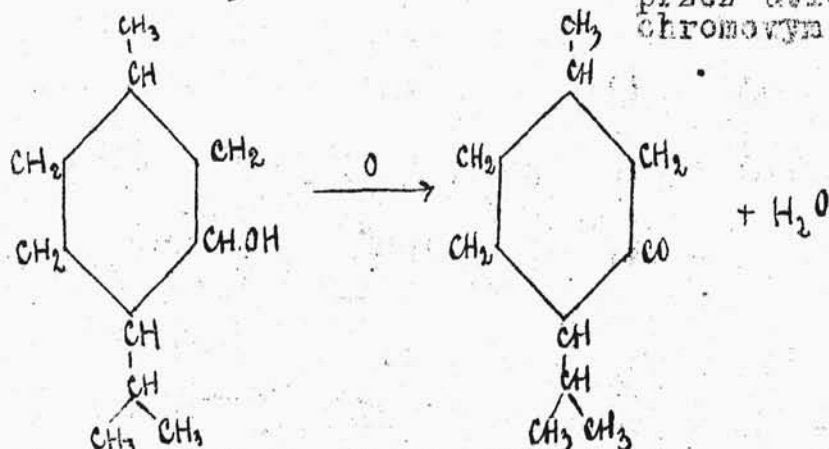
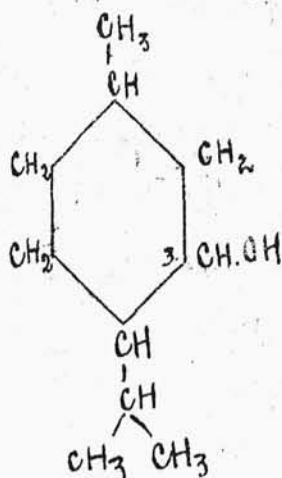
. Terpeny, w stanie czystym, są przeważnie bezbarwnymi cieczami, silnie załamującymi światło,

nieliczne tylko, np. kamfen, są w zwykłej temperaturze ciałami stałymi. Wrzą w temp. 150 - 180°, są lotne z parą wodną, w wodzie nierozpuszczalne, posiadają przeważnie przyjemny zapach. Na powietrzu utleniają się. Przyłączają wodór, przechodząc w hydroterpony; przyłączając Cl, Br, HCl, HBr, HJ, przechodzą w chlorowco-pochodne hydroterpenów; przyłączając 1/ NOCl, 2/ N₂O₄, 3/ N₂O₃, NOBr tworzą 1/ terpeno-nitrosochlorki, 2/ nitrosaty C₁₀H₁₆NO.O.NO₂, 3/ nitrosyty C₁₀H₁₆NO.O.NO. Silne środki utleniające utleniają terpeny do kwasów para-toluilowego lub tereftalowego.

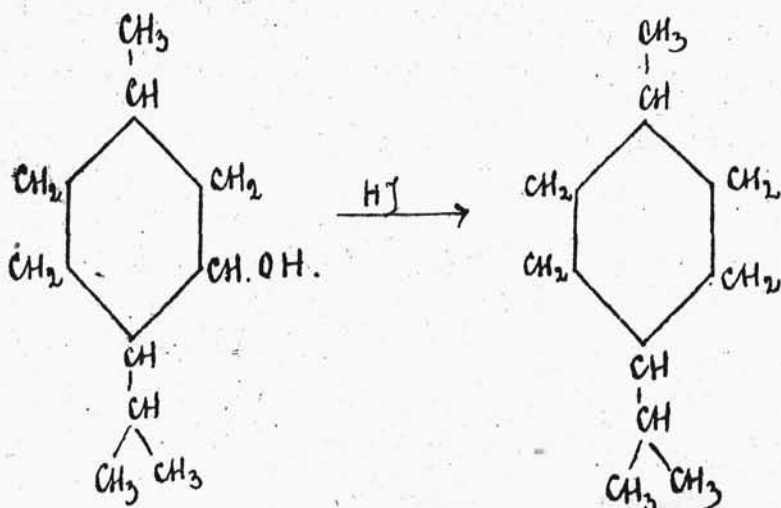
Terpeny jednopierścieniowe - mentany.

M e n t a n /6 hydrocymol/ otrzymuje się syntetycz-
nie przez redukcję para-
cymolu wobec Ni. W przy-
rodzie nie występuje.

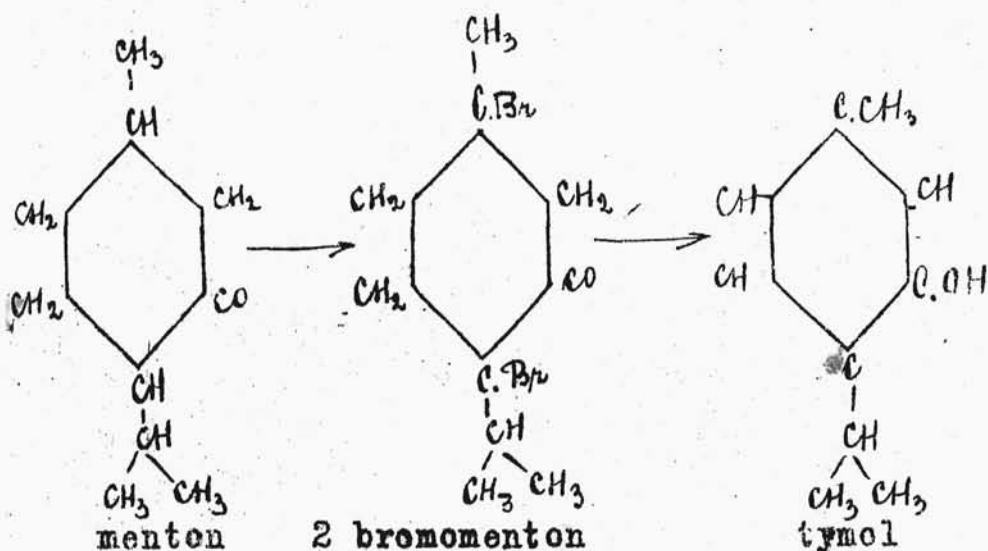
M e n t o l /para-men-
tanol 1-3/ jest alkoholem
drugorzędowym mentanu i
otrzymuje się jako odmia-
na lewoskrętna z olejku
miętowego; występuje też
w przyrodzie w *Mentha*
arvensis var. *piperascens*.
Syntetycznie otrzymuje się
przez redukcję mentonu,
który jest ketonem i w
który przechodzi mentol
przez utlenienie kwasem
chromowym.



Przy redukcji mentolu HJ powstaje sześciohydrocymol
/mentan/:



Wzór budowy mentolu wynika z faktu otrzymania go przez redukcję mentonu; zaś budowę mentonu daje się wyjaśnić w ten sposób, że przy bromowaniu mentonu w roztworze chloroformu wytwarza się dwubromomenton, który przez gotowanie z chinoliną /odszczepienie się HB/ daje tymol:

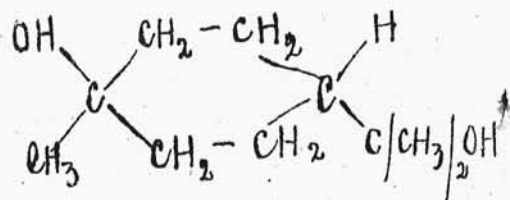
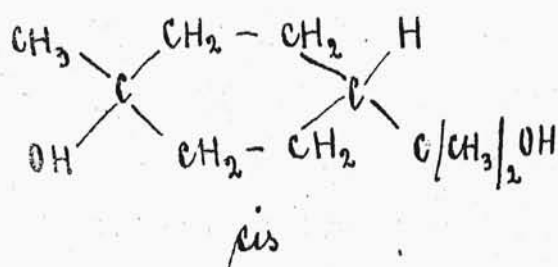


Jasnym jest tedy, że i grupa fenolowa w mentolu zajmuje pozycję 3.

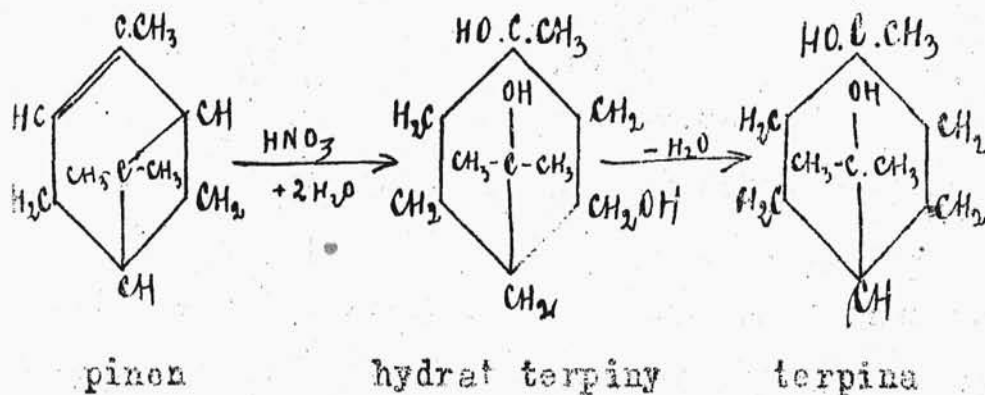
Z pochodnych, znajduje zastosowanie w lecznictwie jako środek przeciw chorobie morskiej, ester izowalerjanowy 1 - mentolu t.zw. w a l i d o l .

Alkohole 2-wartościowe.

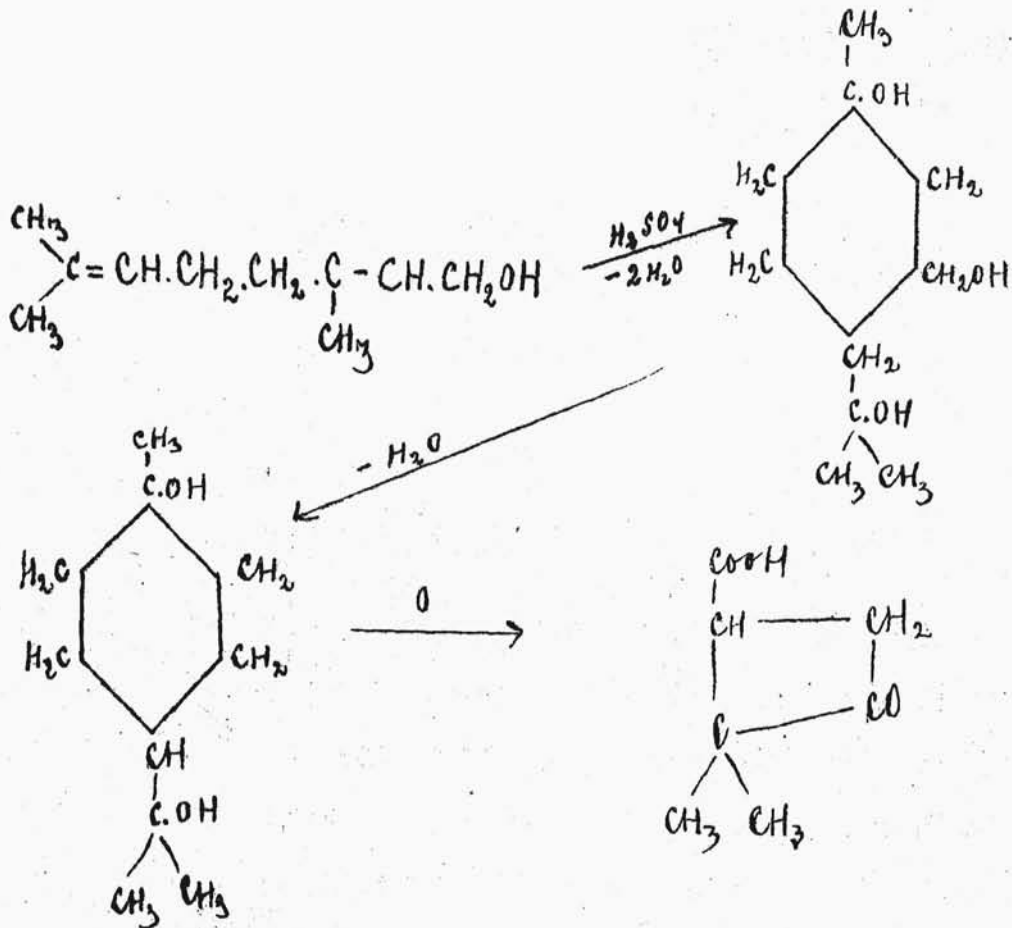
T e r p i n y . Występują w 2 stereoisomerycznych odmianach:



cis - terpina otrzymuje się z hydratu terpinu przez destylację /odszerzenie H_2O /. Hydrat terpinu powstaje przy działaniu kwasów na olej terpentynowy; reakcja ta polega na tem, że znajdujący się w olejku terpentynowym dwucykliczny terpen - pinen, przyłącza cząsteczkę wody, a przy destylacji traci wodę, przechodząc w *cis*-terpinę.



Analogiczna reakcja zachodzi przy syntetycznym otrzymaniu terpinu z geraniolu:

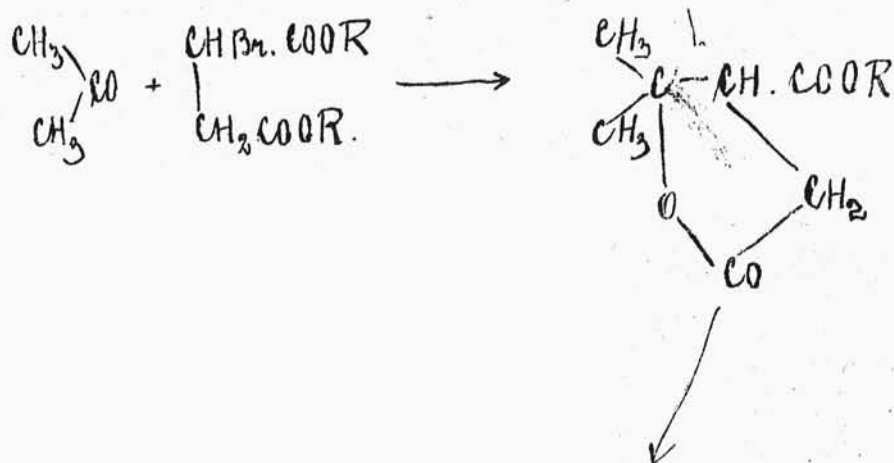


terpina

kw. terebinowy.

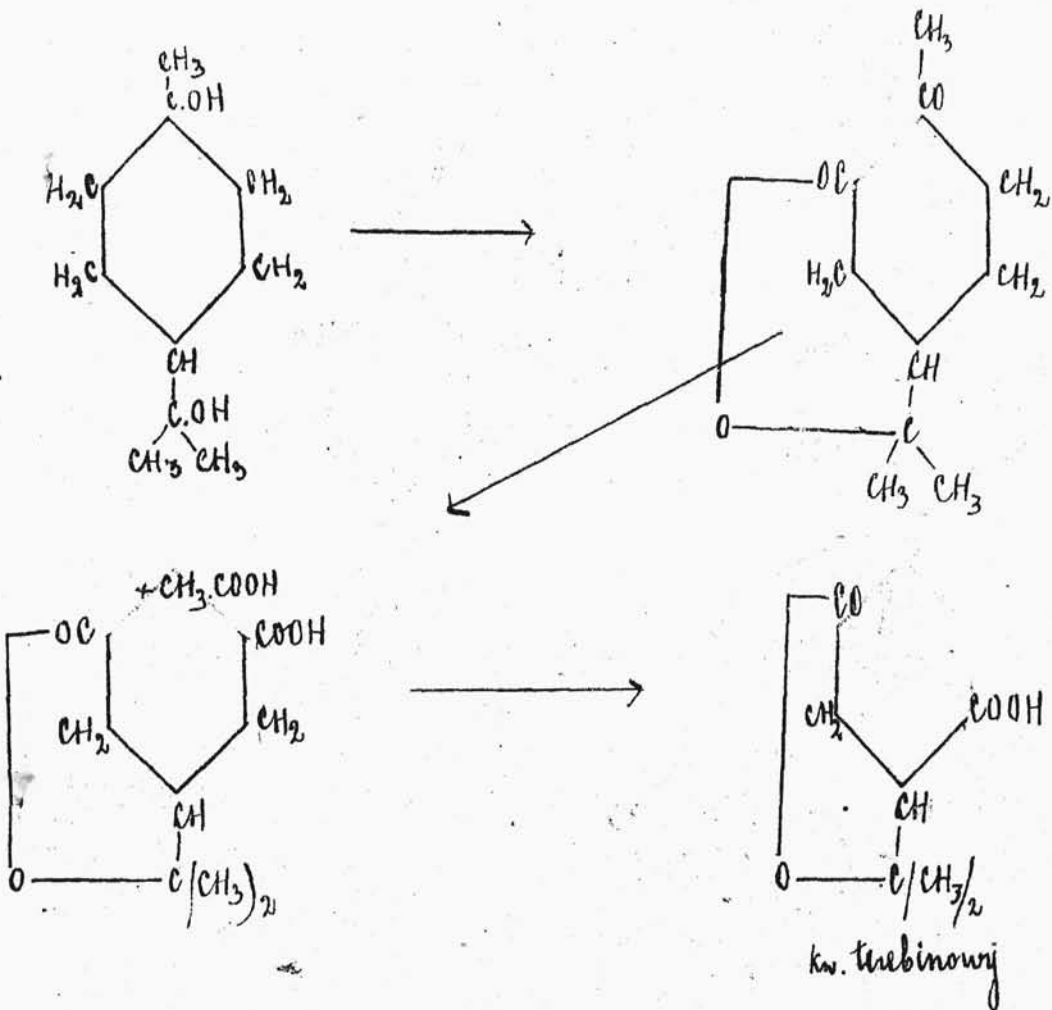
Potwierdzenie takiej budowy terpiny daje fakt, że przez utlenienie terpiny otrzymuje się kwas terebinowy, którego budowa została wyjaśniona przez syntezę z acetonu i estru kwasu bromo-bursztynowego, a który tą ostatnią drogą otrzymany, okazał się identyczny z kwasem terebinowym, otrzymanym przez

utlenienie terpinu:

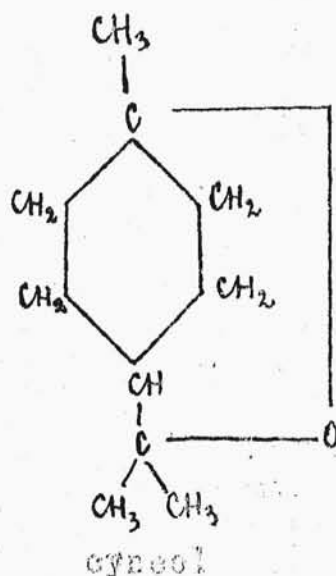
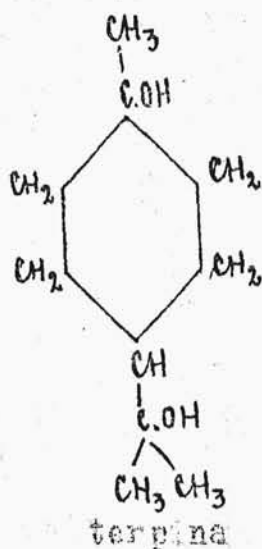


kw. terebinowy.

Syntezy powyższe dowodzą, iż terpin jest p-mentadiolem /1,8/ t.j. iż dwie trzeciorzędowe grupy alkoholowe znajdują się przy węglu 1 i węglu 8. Gdyby bowiem grupa alkoholowa nie znajdowała się przy węglu 1, a przy węglu 2, to węgiel 2 byłby asymetryczny, i co za tem idzie, związek ten byłby optycznie czynny, co nie jest zgodne z rzeczywistością. Że zaś druga grupa alkoholowa znajdować się musi przy węglu 8, to wynika to z faktu tworzenia kwasu terebinowego, który powstaje z terpinu przez utlenienie reagentem bromowym w następujący sposób:



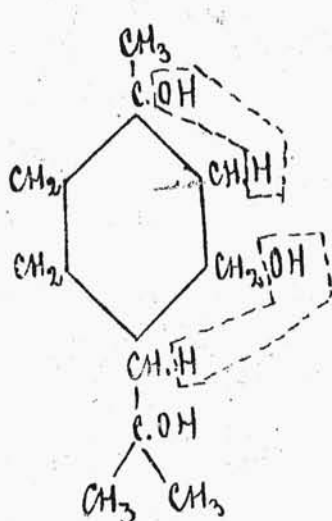
Przy działaniu na terpinę środkami odwadniającymi /H₂SO₄/, otrzymuje się między innymi c y n e o l , który już nie posiada ani własności ketonów ani własności alkoholu; jest to tlenek, powstały wskutek wydzielania wody kosztem obydwu grup hydroksylo- wych:



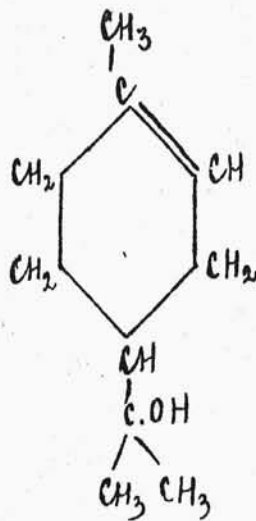
Otrzymany w ten sposób cineol jest identyczny z produktem naturalnym, występującym w olejku eukaliptusowym, w oleum ciniae i innych olejkach eterycznych; nosi też nazwę eukaliptolu, lub kajeputolu.

Nienasycone pochodne metanu. Do tej grupy należą węglowodory o wzorze $C_{10}H_{18}$ /menteny/, zawierające jedno podwójne wiązanie w cząsteczce, ketony o wzorze $C_{10}H_{16}O$ /mentenony/, i alkohole /mentenole np. terpineol/.

Terpineol otrzymuje się z hydratu terpinu działaniem H_2SO_4 jako środka odwadniającego:



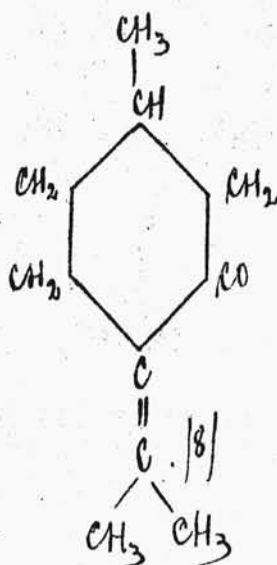
hydrat-terpiny.



terpineol / Δ^1 -mentenol 8/

Ze względu na przyjemny zapach stosuje się do fabrykacji perfum.

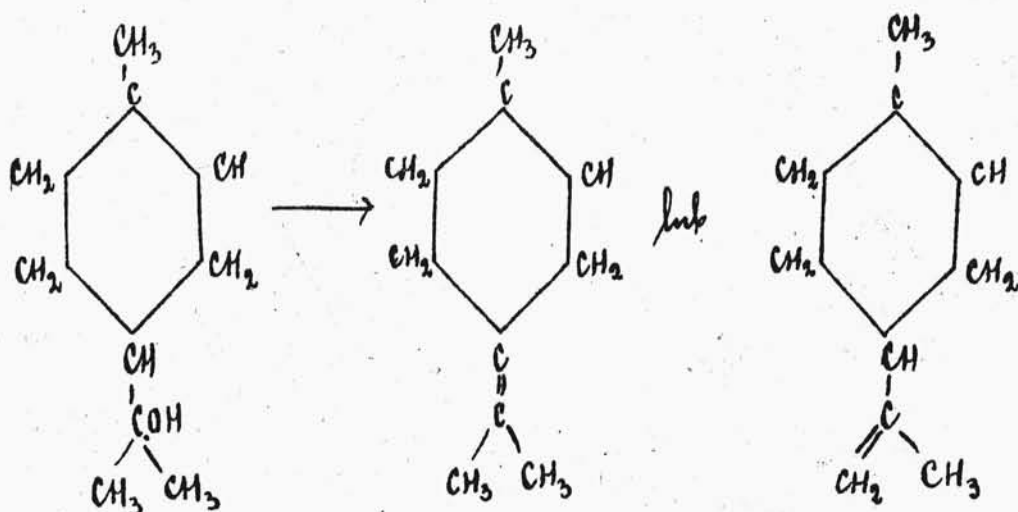
P u l e g o n / Δ^8 - m e n t e n - 3-o n/ występuje w olejku z rośliny *Mentha pulegium* i *Hedeoma pulegioides*, w handlu nosi nazwę olejku pulejowego. Ma zapach mięty.



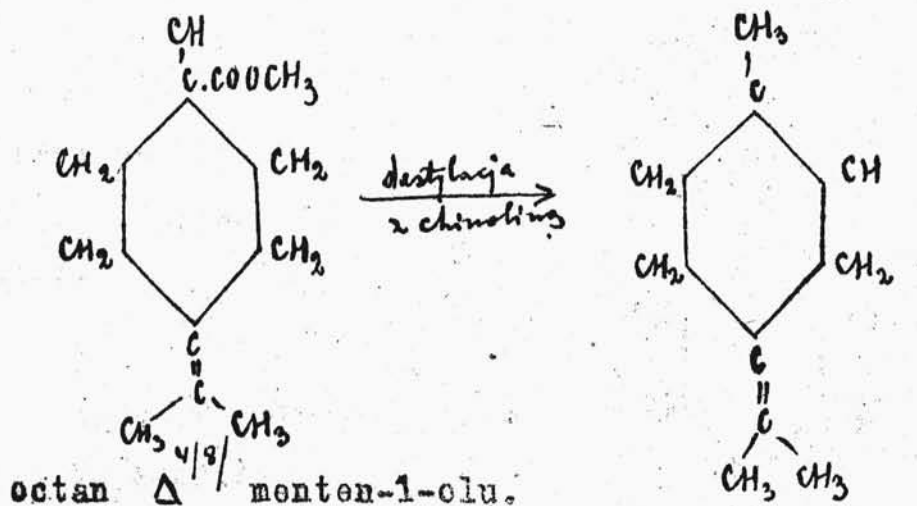
Z hydroksylaminą daje oksym; przy redukcji Na i alkoholem przechodzi w L-mentol; stąd wniosek, iż grupa ketonowa zajmuje pozycję 3. Przy utlenieniu przechodzi w aceton i w β -mety-

le adypinowy kwas. Dwukrotnie nienasycone pochodne /mentan-dieny/.

Terpinolien otrzymuje się z terpineolu przez odszczepienie wody za pomocą ogrzewania z bezwodnikiem octowym; odszczepienie może zajść albo kosztem grupy OH i sąsiadującego H grupy CH, albo też kosztem grupy OH i H grupy CH₃:

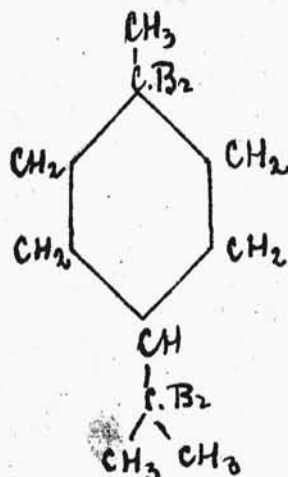


Obydwie możliwości zachodzą; wzór pierwszy jest wzorem terpinolenu, albowiem taka budowa wynika z innej syntezy terpinolenu:



Wzór drugi przypisuje się optycznie czynnemu limonenowi, który można otrzymać z

hydratu terpiny lub terpineolu przez ogrzewanie z KHSO_4 . Przez przyłączone ZnBr przechodzi w dwubromopochodną, produkt identyczny z bromopochodną terpiny, gdzie Br zastępuje grupę OH:

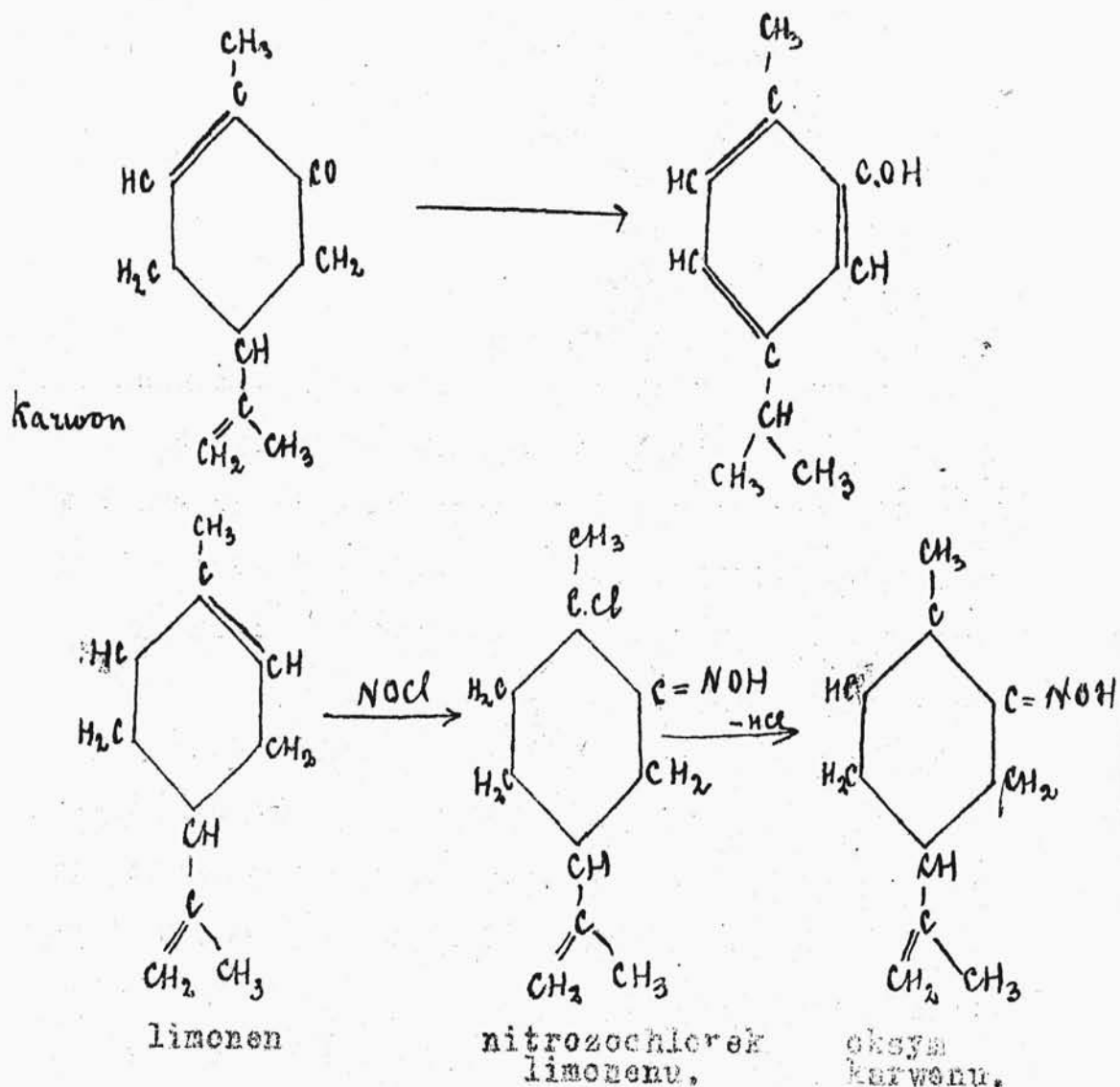


Synteza ta wskazuje, iż taki wzór limonenu jest słuszny. Istnieją dwie odmiany optycznie czynne /l i d/, /występujące w olejach roślinnych/; przez znieszenie równych ilości prawo- i lewo-skrętnego limonenu otrzymuje się racemiczną odmianę -
- d w u p o n t o n .

K a r w o n / $\Delta^{6,8}$ - p-mentandienon/ jest dwukrotnie nienasyconym ketonem, pochodnym mentanu; występuje w olejku kminkowym w nasionach rośliny *Carum Carvi* i innych. Wzór budowy wynika z następujących reakcji:

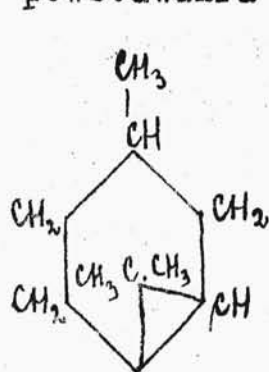
- 1/ przy ogrzewaniu z KOH przechodzi w karwakrol,
- 2/ oksym karwonu daje się otrzymać z limonenu działaniem NOCl .

Z pierwszej reakcji wynika, iż grupa ketonowa w karwonie zajmuje tę samą pozycję, co grupa OH w karwakrolu, z drugiej - iż w karwonie istnieje jedno podwójne wiązanie $\Delta^{8,9}$, a drugie jest $\Delta^{1,6}$ /w pierścieniu/:

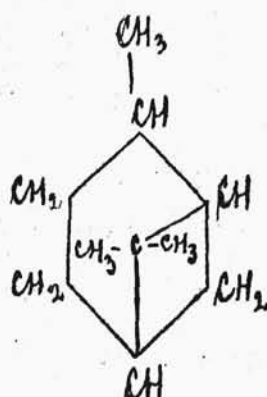


Terpeny wielopierścieniowe. Pewne węglowodory o wzorze ogólnym $C_{10}H_{16}$ - nie przyłączają 4

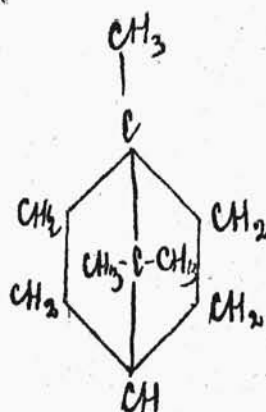
atomów lub grup jednowartościowych, jak to należałoby się spodziewać przez porównanie z grupą nasyconych węglowodorów pierścieniowych o wzorze $C_{10}H_{20}$, a tylko 2 atomy, lub grupy atomów. Wobec tego należy przypuścić, iż posiadają tylko jedno podwójne wiązanie, natomiast zawierać muszą dwa pierścienie. Na podstawie badań produktów odbudowy różnych terpenów można wyprowadzić trzy sposoby powstawania drugiego pierścienia:



karan



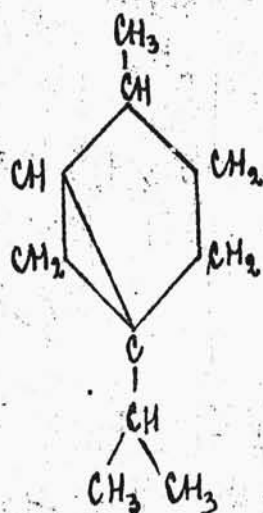
pinan



kamfan

Trzeciorzędowy atom węgla grupy izopropylowej łączy się z pierścieniem 6-metylenowym, bądź w pozycji orto, bądź meta, bądź w para, tworząc wiązanie pierścieniowe, czyli most; w karanie powstaje pierścień trójmetylenowy, w pinanie - czterometylenowy, w kamfanie - pięciometylenowy. Pozatem drugi pierścień może być utworzony i w ten sposób, że dwa

C pierścienia sześciometylenowego, znajdujące się względem siebie w pozycji meta, połączone są przekątną: powstaje połączenie pierścienia pięciometylenowego z trójmetylenowym. Taką budowę posiada sabinan:

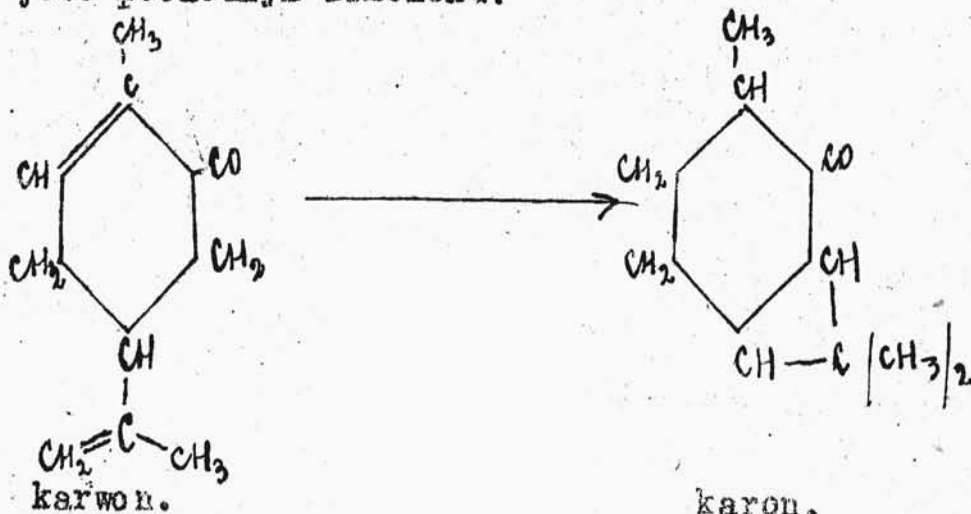


Wymienione powyżej związki są ciałami macierzystymi szeregu znanych pochodnych, ale nie wszystkie ciała macierzyste są znane. Wszystkie są pochodnymi para-cymolu.

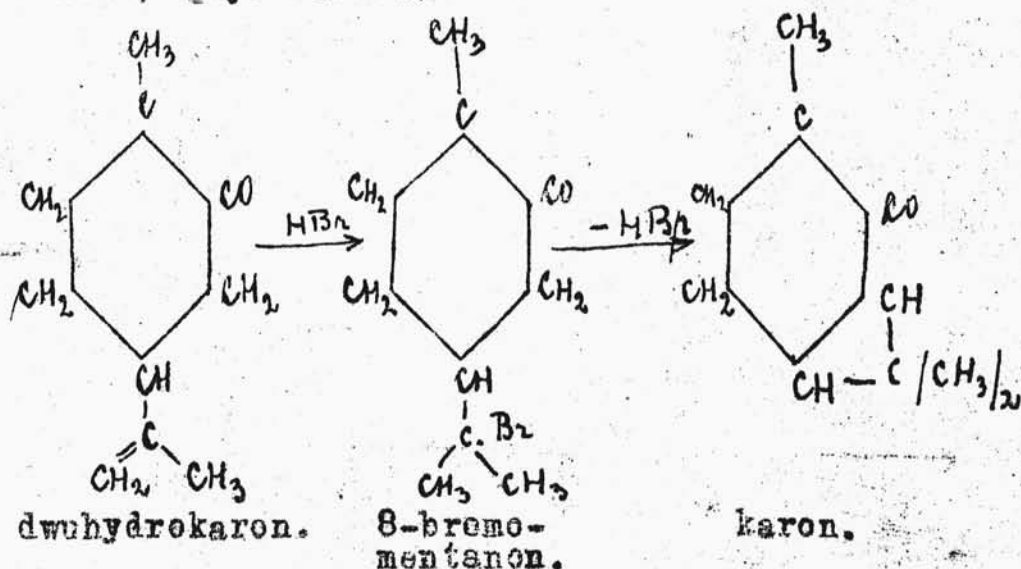
Grupa karanu. Ciało macierzyste - karan - nie

jest znane; znany natomiast jest keton:

K a r e n /3.7.7. trójmetrylo-dwucykloheptanon /2/, otrzymany syntetycznie z karwonu, który jest pochodnym limonenu:



Przez redukcję otrzymuje się dwuhydrokaron; ten pod wpływem HBr przechodzi w 8-bromomentanon, który po odeszoczeniu HBr /roztworem KOH w alkoholu/ daje karon:

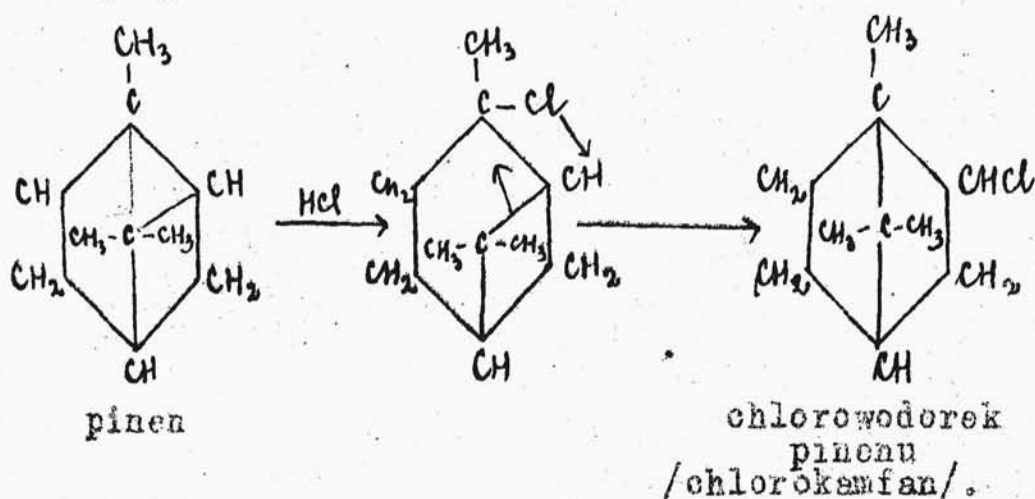


Związek ten przechodzi: przy rozerwaniu wiązań 3,8:- w pochodne p-cymolu, -przy rozerwaniu wiązań 4,8:- w pochodne m-cymolu. W naturze nie występuje.

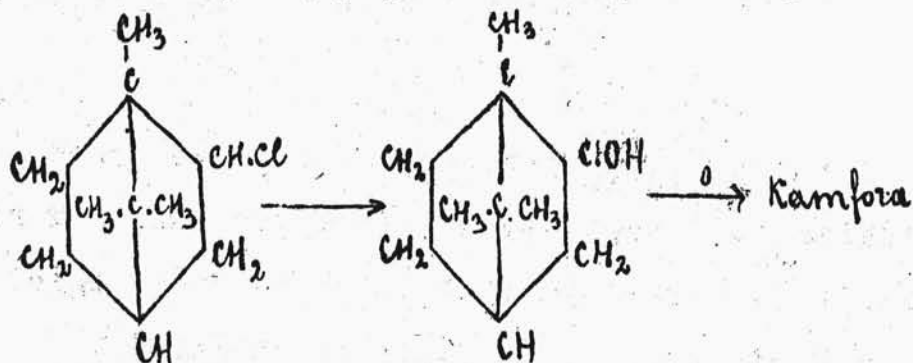
Grupa pinanu.

P i n e n $C_{10}H_{16}$ jest najważniejszym przedstawicielem tej grupy. Występuje w przyrodzie w różnych olejkach terpentynowych, otrzymanych z igieł sosn, w 3 odmianach: 2 optycznie czynnych i 1 - optycznie nieczynnej. Prawoskrętny pinen występuje głównie w olejkach amerykańskich, angielskich i greckich, lewoskrętny we francuskich i hisz-

pańskich. Że pinen zawiera jedno podwójne wiązanie, dowodzi fakt, że przyłącza jedną cząsteczkę HCl, dając chlorowoderek pinenu, przyczem następuje przegrupowanie międzycząsteczkowe, z wytwarzaniem się nowego pierścienia 5-metylenowego:



Chlorowoderek pinenu, przeprowadzony w pochodną Mg i poddany rozkładowi, przechodzi w alkohol, zwany borneolem, który przez utlenienie daje kamforę:

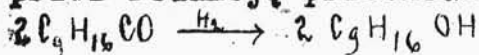


Jeśli wprowadzać suchy HCl do oziębionego olejku terpentynowego, to otrzymuje się krystaliczny związek o wzorze $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, który, ze względu na zapach, nosi nazwę sztucznej kamfory; otrzymać związek ten można z olejków terpentynowych, czyli soków drzew iglastych, składających się z części nielotnych kamfaronji i części lotnych, które dają się oddzielić przez destylację; przez zakwaszenie HCl destylatu otrzymuje się sztuczna kamfora.

Grupa kamfanu.

Kamfora japońska $C_{10}H_{16}O$, która jest odmianą prawoskrętną, otrzymywana bywa z drzewa *Laurus camphora*, rosnącego na wyspie Formozie. Syntetycznie otrzymuje się przez utlenienie borneolu, otrzymywanego z pinenu. Stosuje się do fabrykacji celluloidu i jako środek leczniczy. Budowa kamfory została wyjaśniona dzięki pracom Bredta, na podstawie następujących własności:

2/z hydroksylaniną daje oksym, a więc jest ketonem, który przez redukcję przechodzi w borneol:



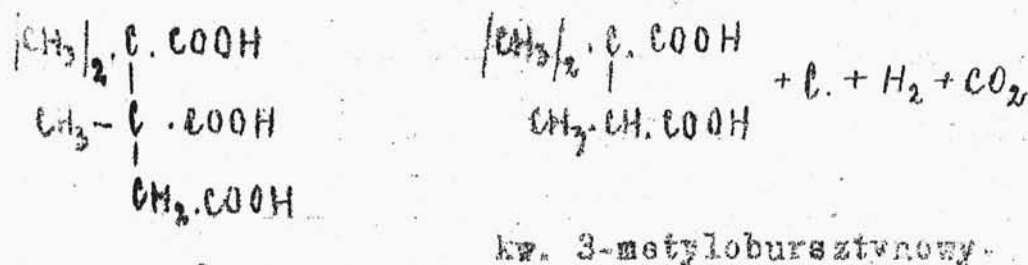
Ćw oksym /izo_nitrozokamfora/ przez gotowanie z

H_2SO_4 daje kamforochinon / α - dwuketon/, który

przez utlenienie przechodzi w kw. kamforowy /dwukar-

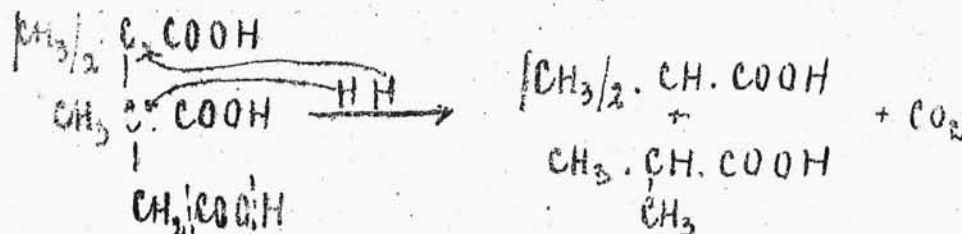
przez utlenienie przechodzi w kw. kamforowy /dwukarbo-
nowy/, a ten ostatni przez dalsze utlenienie daje
kwas kamforowy i w końcu trójmetylobursztynowy.

Budowę kwasu kamforowego daje się stwierdzić na pod-
stawie produktów jego rozkładu: przez redukcję
rozszczepia się, dając kwas izomaskowy. Obie te pro-
cesy mają miejsce przy suchej destylacji:



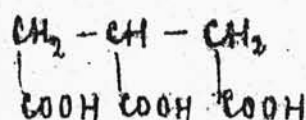
kw. kamforonowy

kw. 3-metylobursztynowy

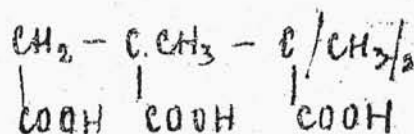


2 cząsteczki kw. izomaskowego

Reakcje te wskazują, iż kwas kamforonowy jest kwasem
trójkarbonowym, a mianowicie kwasem trójmetylokarba-
lilowym.



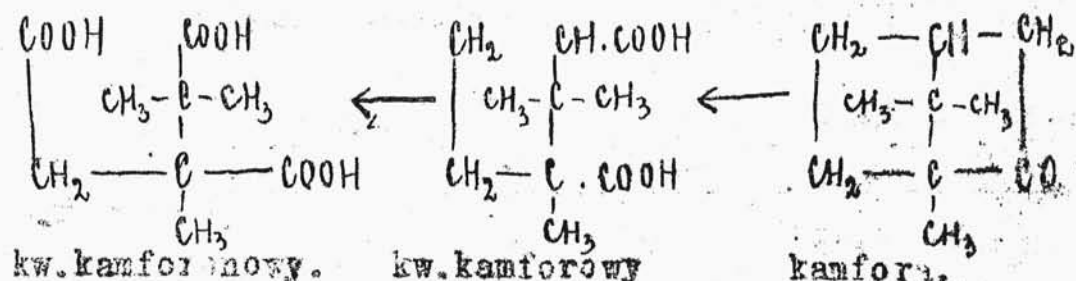
kw. trójkarbaliłowy



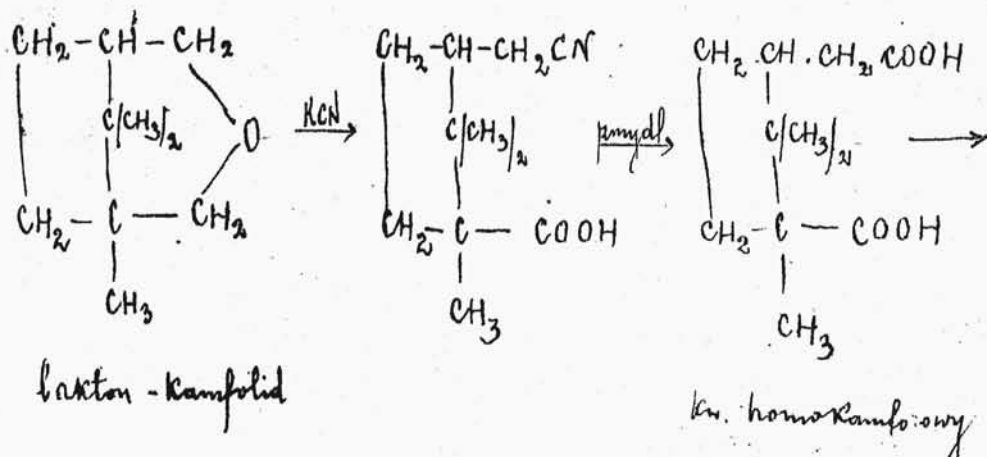
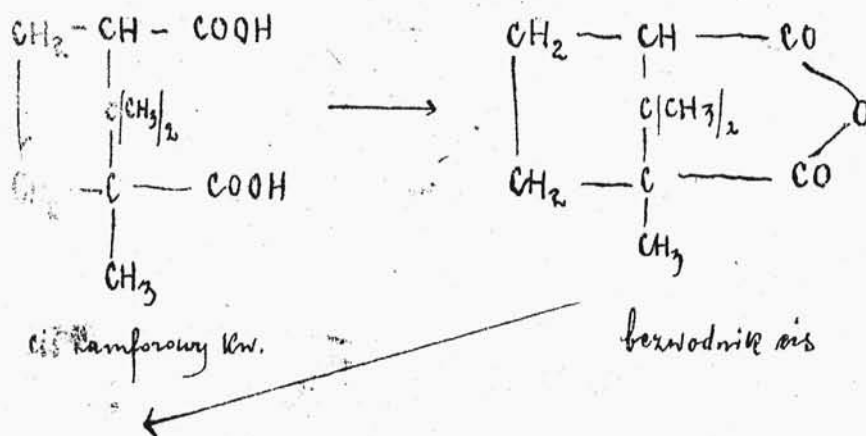
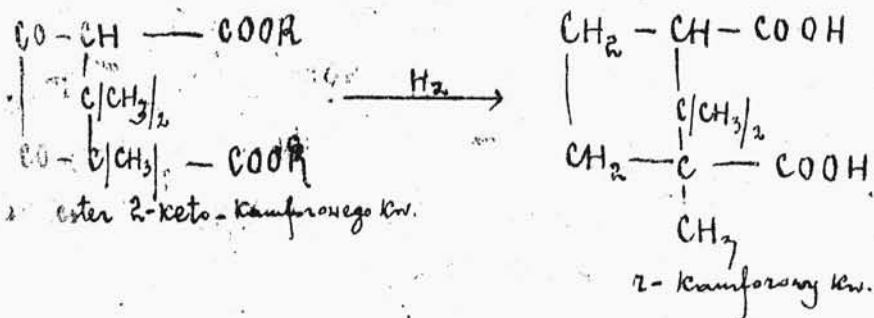
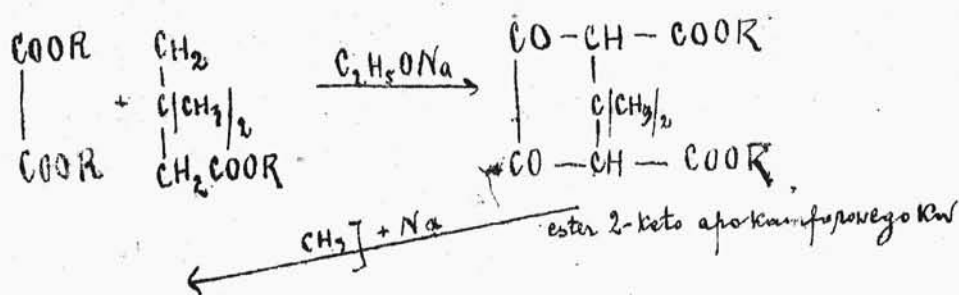
kw. 3-metylotrójkarbaliłowy

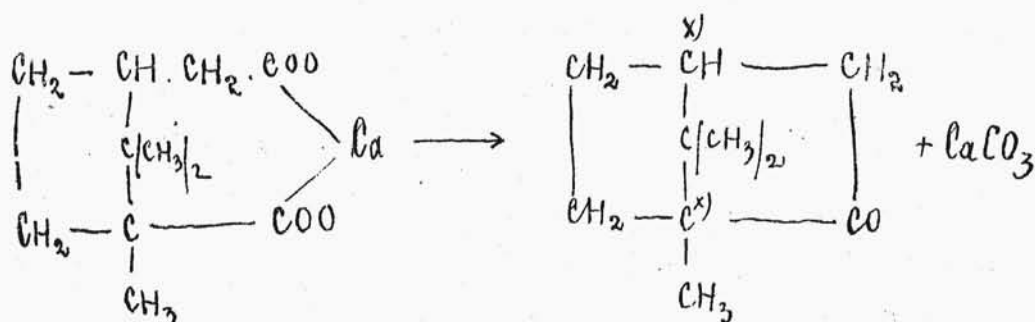
Ponieważ otrzymuje się przez utlenienie kwasu
borowego, przeto kw. kamforowy musi być kwasem dwu-

zasadowym, którego budowa, jak i również budowa kamfory daje się wyrazić za pomocą schematu następującego:



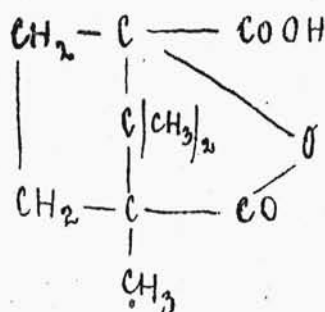
Wskazana przez wzór budowę kamfory potwierdza synteza, dokonana przez Komppa w 1903 r. Przy kondensacji estru szczawiowego i estru kwasu β - dimetyloglutarowego powstaje ester kwasu dwuketokamforowego, który przez metylowanie przechodzi w ester kw. dwuketokamforowego, a ten przez redukcję daje się przeprowadzić w mieszaninę kwasu d-kamforowego i l-kamforowego. Odmiana cis /d/ kwasu kamforowego daje bezwodnik wewnętrzny, a ten przez redukcję daje lakton, który działaniem KCN przechodzi w nityl kw. homokamforowego, a przez zmydlenie nitylu daje kw. homokamforowy; przez destylację soli wapniowej kwasu homokamforowego otrzymuje się kamfora:



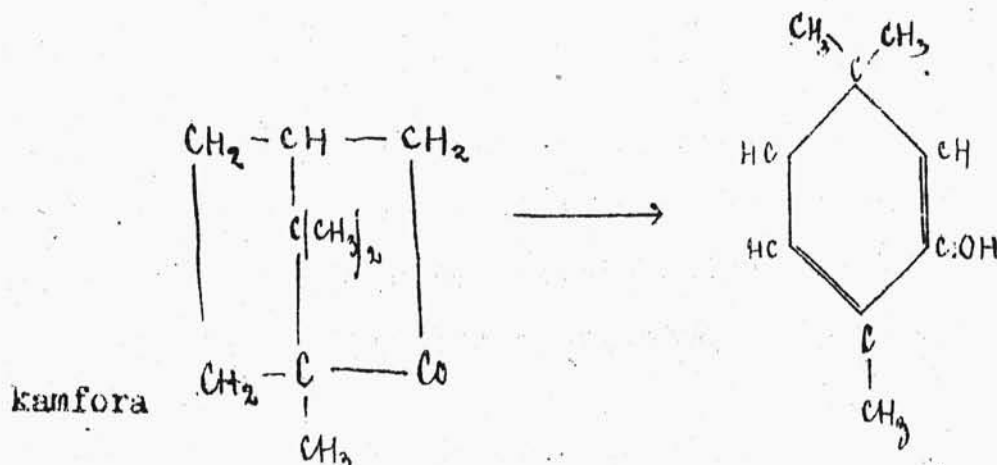


Węgłe x/ są asymetryczne: istnieją 4 optycznie czynne kwasy kamforowe: 1/d _ kamforowy kwas, 2/l _ kamforowy kwas, 3/ 1-izo _ kamforowy kwas, 4/d_izokamforowy kwas.

Pierwszym produktem utleniania ^{/Bz/} kw. kamforowego jest kwas kamfanowy.

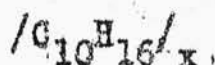


Przez odbudowę kamfory dochodzi się do karwakrolu:

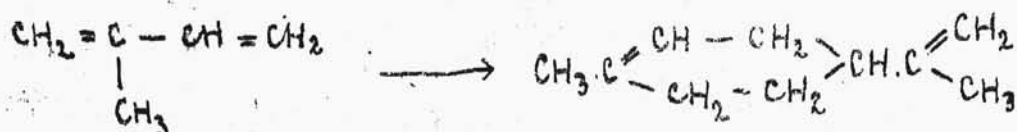


Politerpeny.

Istnieje cały szereg związków o tym samym składzie %-owym, co i terpeny, których ciężar cząsteczkowy jest wielokrotną ciężaru cząsteczkowego odpowiedniego terpenu. Ogólny wzór tych związków:



Hamiterpeny C_5H_8 . Przedstawicielem tej grupy jest izopren, który otrzymuje się przez suchą destylację kauczuku i odwrotnie - daje się w kauczuk przeprowadzić. Przyłącza 2 HBr /posiada zatem 2 podwójne wiązania/, przechodząc w bromek dwumetylowy trójmetylenu; polimeryzuje się łatwo do dwupentenu.



Sasquiterpeny - $C_{15}H_{24}$ są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie /w olejkach eterycznych/. Znamy jest 70 związków tej grupy; są to gęste, słabo zabarwione ciała, wrzące w t° 250 - 280°, łatwo żywicejące. Budowa ich nie pozostała ostatecznie wyjaśniona; na podstawie refrakcji cząsteczkowej, dają się odróżnić jedno od dwu i trójpierścieniowych; jednopierścieniowe posiadają 3 podwójne wiązania, 2 - pierścieniowe -

2, - trójpierścieniowe - jedno podwójne wiązanie.

Do grupy tej należą m.in.:

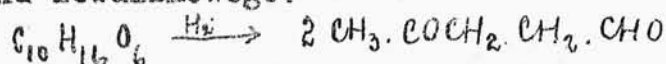
K a d i n e n - Występuje w licznych olejkach eterycznych, m.in. w Oleum Cadinum, otrzymuje się przez destylację drzewa jakowcowego.

K a r y o f i l l e n występuje w olejku gwoździkowym w odmianach optycznie czynnej i optycznie nieczynnej. Przez hydratację $/CH_3COOH; H_2SO_4/$ powstaje hydrat karyofillenu, który przez odwodnienie przechodzi w **k l o w e n** - izomer Karyofillenu.

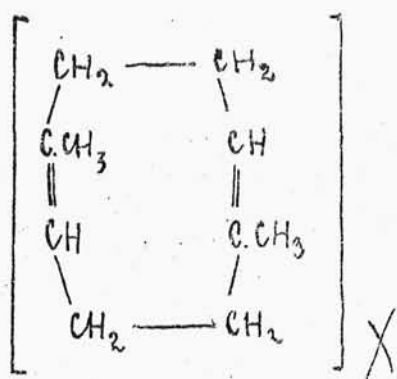
K A U C Z U K - $/C_{10}H_{16}/_x$ jest to skrzepły sok drzew podzwrotnikowych /Eupherbiacia apocynas, brazylijskie Siphonia elastica/. Sok ten rozpuszcza się w chloroformie i strąca się alkoholem ciało stałe, bezpostaciowe, łatwo pochłaniające tlen z powietrza; łączy się z siarką, tworząc ciało elastyczne /kautczuk wulkanizowany/, zachowujący tę cechę w szerokich granicach temperatur. Łączenie kautczuka z siarką uskutecznia się działaniem CS_2 lub S_2Cl_2 - /wulkanizowanie/.

Posiada bardzo szerokie zastosowanie w praktyce. Gutaperka jest również skrzepłym sokiem drzew, rosnących w Indjach; różni się od kautczuka tem,

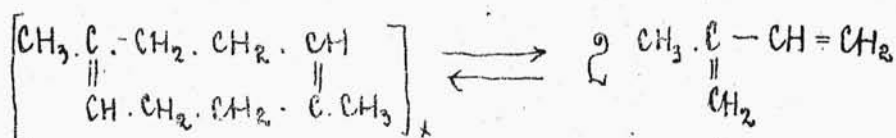
że zawiera O. Przy działaniu ozonu na chloroformowy roztwór kauczuku tworzy się syropowaty dwuozonek, który pod wpływem wody rozszczepia się na 2 cząsteczki aldehydu lewulinowego:



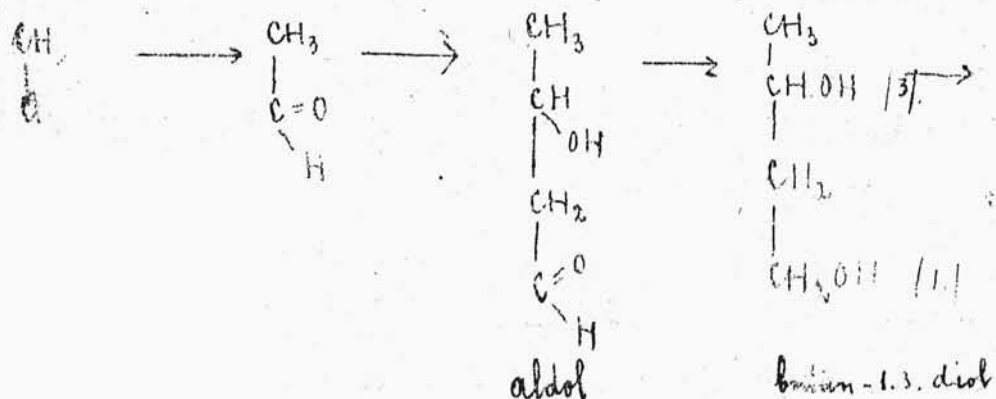
Na podstawie tej reakcji można uważać kauczuk za polimer Δ 1,5 dwumetylo _ oktadienu:

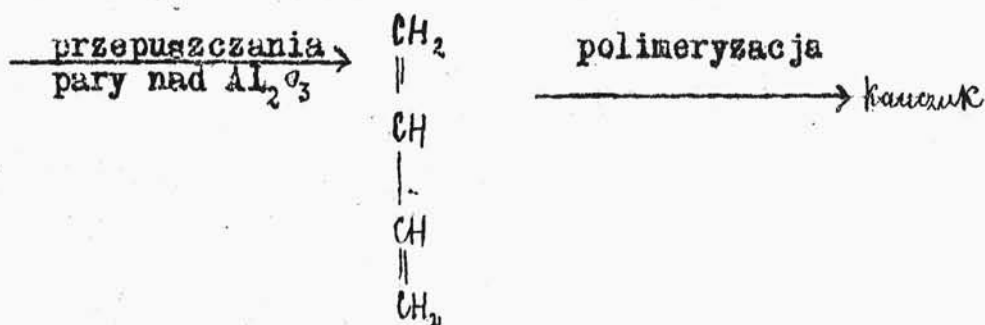


Przy destylacji kauczuku otrzymuje się między innymi izopren, który przez ogrzewanie w rurach zatopionych częściowo z powrotem polimeryzuje się:



W czasie wojny europejskiej Ostrowski i Kiełbasiński dokonali w Rosji syntezy kauczuku z alkoholu:





erytren.

Eytren daje się również otrzymać przez przeprowa_ dzenie wprost mieszaniny pary alkoholu i aldehydu octowego ponad Al_2O_3 w temperaturze $100-450^\circ$.
