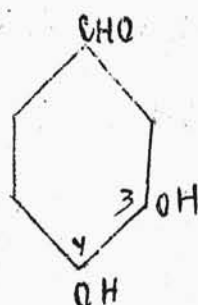


przypomina zapach głogu kwitnącego. Daje dwa stereoisomeryczne oksimy.

Aldehydy 2-benzoesowe.

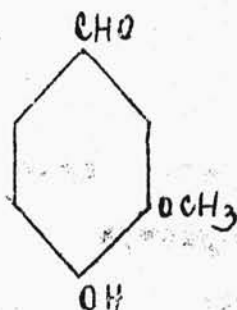
Aldehyd protokatechowy (3,4-dwuoxybenzaldehyd) otrzymuje się syntetycznie z



pyrokatechiny metodą Reimera-Tiemana. Z pochodnych ważne są już wymienione wyżej estry: 1) metylowy: wanilina, 2) metylenowy:

piperonal (heliotropina).

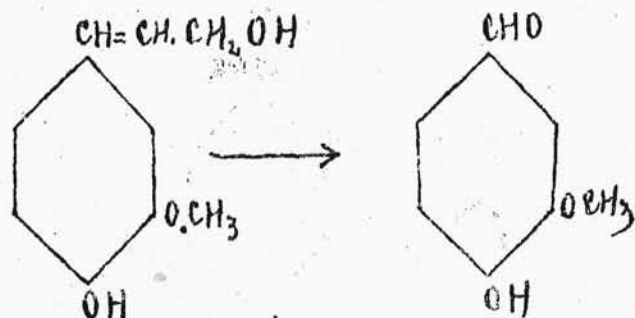
Wanilina (meta - metoksy - para - oksybenzaldehyd) występuje w strączkach owoców *Vanille planifolia* (1 do 2½%), w pączkach storczyków



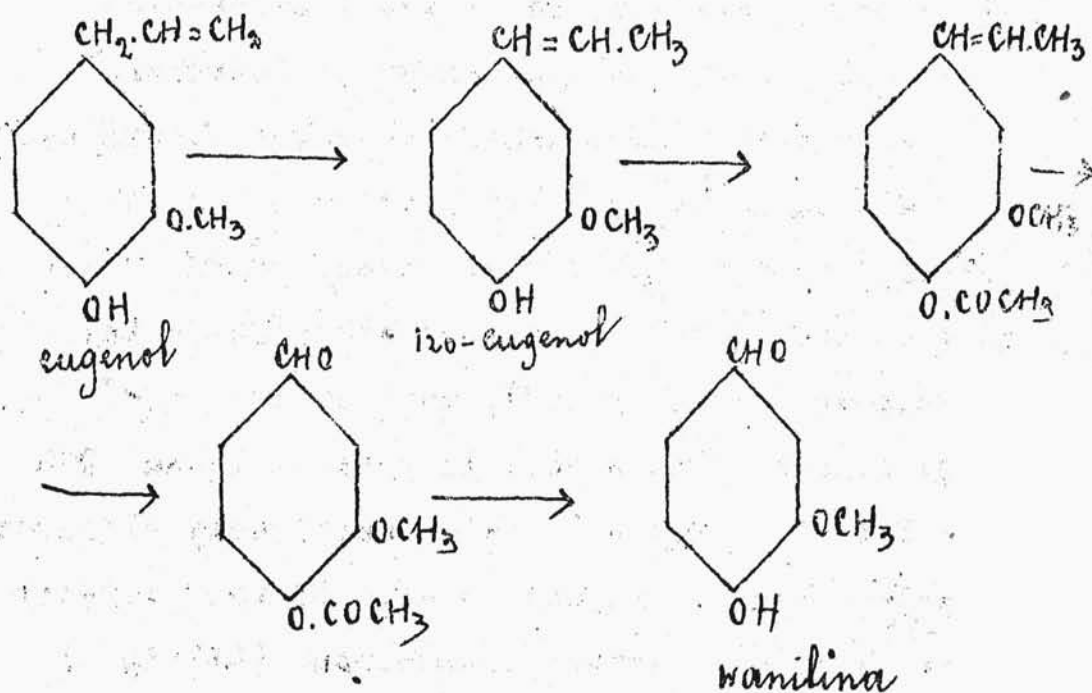
*Nigritella suaveolans*, oraz w niektórych żywicach i balsamach (sjamski, peruwiański). Budowę waniliny wyjaśnili w 1874 r.

Tiemann i Haarman, dokonawszy syntezy waniliny z koniferyny, (glukozydu, znajdującego się w drzewach iglastych), która przez rozkład daje

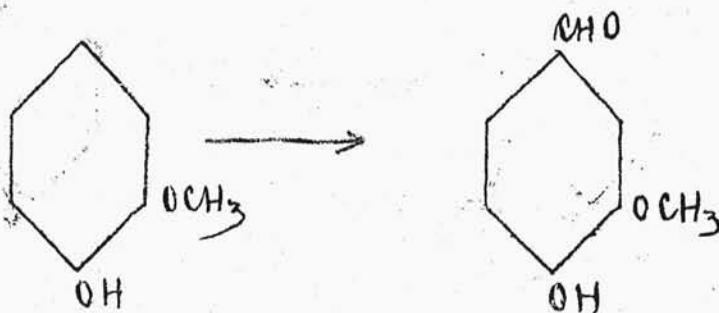
alkohol koniferowy, a ten przez utlenienie przechodzi w wanilinę:



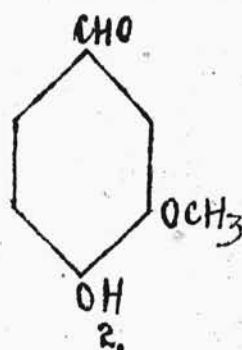
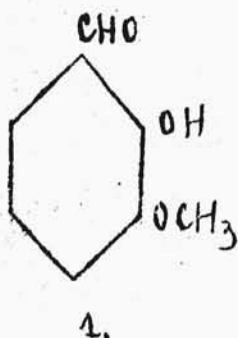
Technicznie otrzymuje się na wielką skalę z izoeugenolu, znajdującego się w olejku goździkowym:



Synteza Reimera z gwajakolu potwierdza tę budowę:

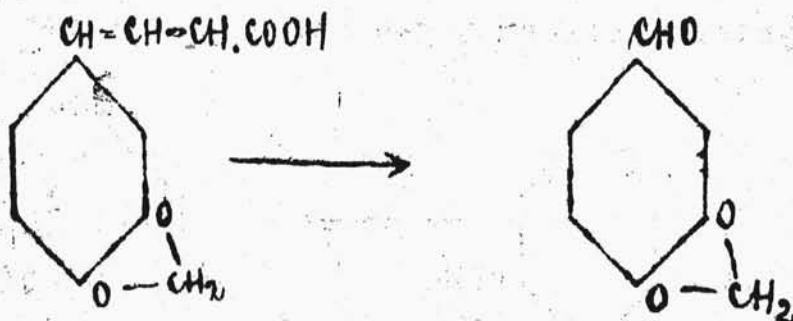


Na podstawie tej syntezy możliwe są właściwe wzory budowy waniliny:

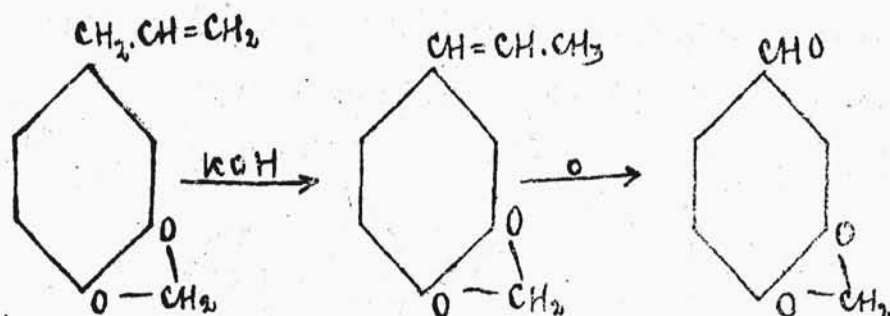


Albowiem synteza Reimera prowadzi zarówno do orto, jak i para - oksyaldehydów; jednakowoż związek z aldehydem i kwasem protokatechowym wyklucza wzór pierwszy, gdyż kwas prokatechowy powstaje z para - oksybenzoesowego kwasu (przez sulfonowanie i stapianie powstałego sulfooksybenzoesowego kwasu z KOH), musi zatem zawierać grupę hydroksylową w pozycji para względem COOH.

P i p e r o n a l (eter metylenowy aldehydu prokatechowego, otrzymany został po raz pierwszy przez utlenienie kwasu piperynowego (Fittig i Mielsck):



Technicznie otrzymuje się z olejku naturalnego Sassafras, zawierającego safrol, - eter metylenowy propenylu - dwuoksy - benzolu - przez gotowanie z KOH (izomeryzacja) i utlenienie:



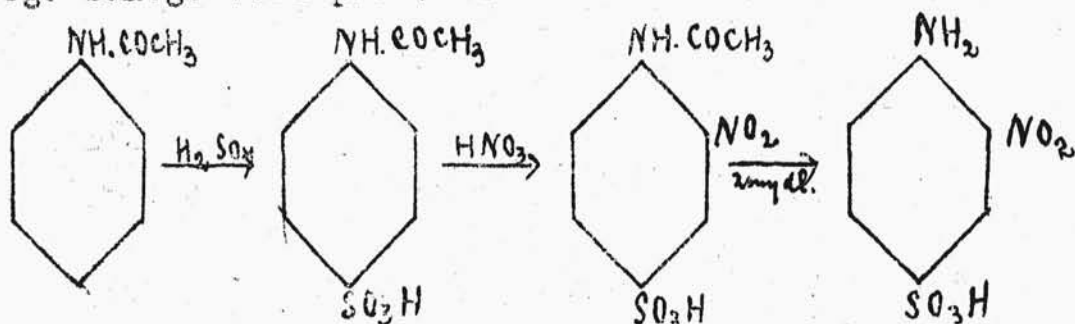
Przez gotowanie z HCl pod ciśnieniem otrzymuje się aldehyd protokatechowy, z którego przez działanie  $\text{CH}_3\text{J}$  + KOH otrzymuje się z powrotem piperonal. Stosuje się do fabrykacji perfum pod nazwą heljotropiny, posiada bowiem zapach heljotropu.

### Nitroaminy.

Nitrowanie aniliny uskutecznia się w nadmiarze stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lub po uprzednim przeprowadzeniu aniliny w acetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , albowiem bezpośrednie działanie  $\text{HNO}_3$  prowadziłoby do utlenienia. Metoda pierwsza prowadzi głównie do metanitroamin. Nitrowanie acetoanilidów prowadzi do związku para, o ile  $\text{HNO}_3$  jest w nadmiarze.

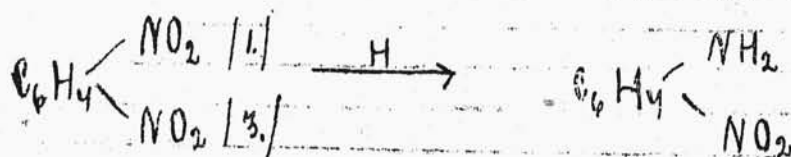
Ortonitroaminy otrzymuje się po uprzednim sulfonowaniu przez nitrowanie teoretyczną ilością  $\text{HNO}_3$  w roztworze  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Acetylowanie aminy w danym przypadku ma na celu zabezpieczenie grupy aminowej do utlenienia; do tego samego celu prowadzi alkilowanie:

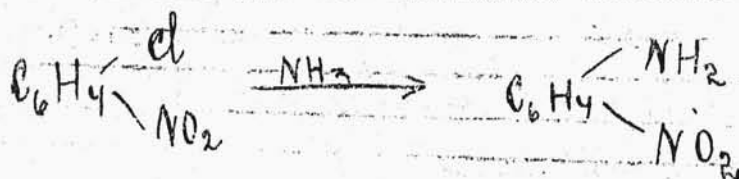


Według Witta i Utermena można też nitrować w obecności mocznika.

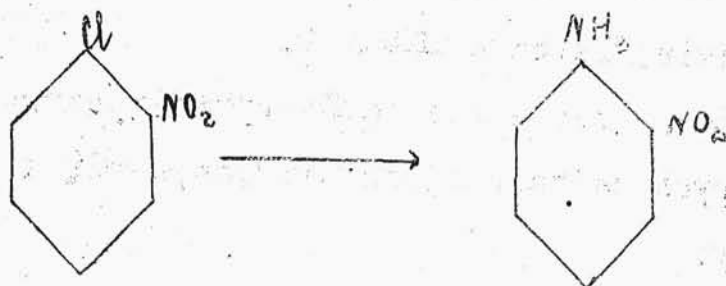
Inna metoda otrzymania meta nitro-amin polega na redukcji odpowiednich dwunitrobenzoli:



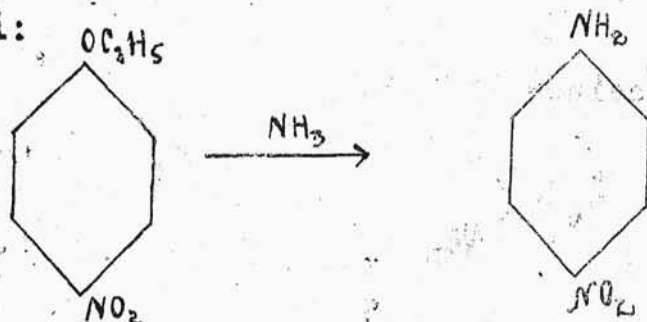
lub z chloro-nitrobenzoli przez działanie amonjakiem:



Tą samą metodą można otrzymać orto-nitroaminy:



Wspólną dla orto i para nitroamin jest metoda, polegająca na działaniu amoniaku na etery nitrofenoli:



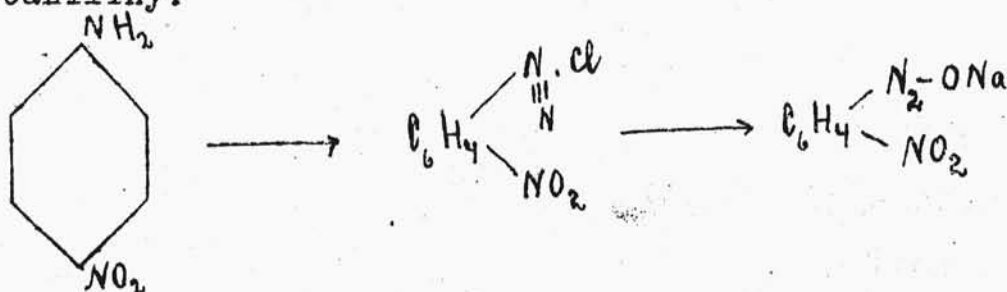
Sole tych związków ulegają hydrolizie w różnym stopniu:

w orto -	nitroaminie	ulega hydrolizie	- 63,8%
w meta -	"	"	- 3,4%
w para -	"	"	- 13,1%

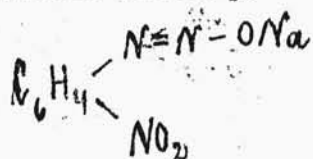
Liczby te wskazują, iż grupa  $\text{NO}_2$  ma najmniejszy wpływ na grupę  $\text{NH}_2$  w pozycji meta, zmniejszając jej zasadowy charakter (np. meta-nitroamina nie rozpuszcza się w  $\text{KOH}$ ). O ile występuje grupa aminowa acetylowana, to grupa  $\text{NH}_2$  potęguje jej kwaśny charakter najbardziej w pozycji meta.

Nitroaminy są ciałami krystalicznymi, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu.

W technice stosuje się do fabrykacji barwników azowych, z których najważniejszy otrzymuje się z para nitroaniliny:



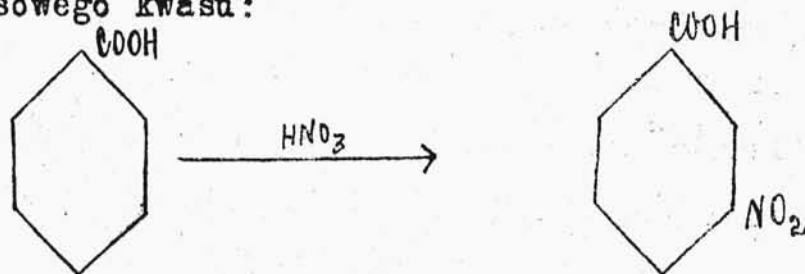
Związek ten posiada budowę:



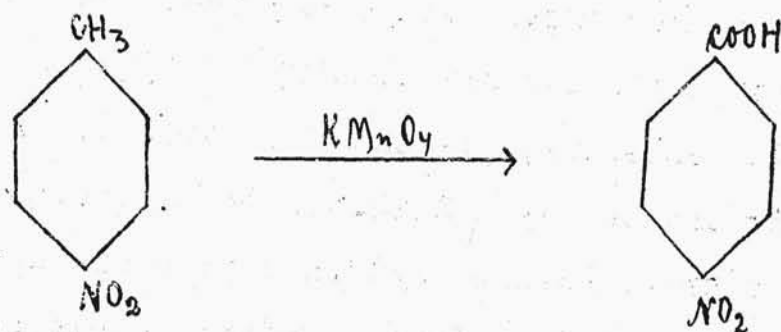
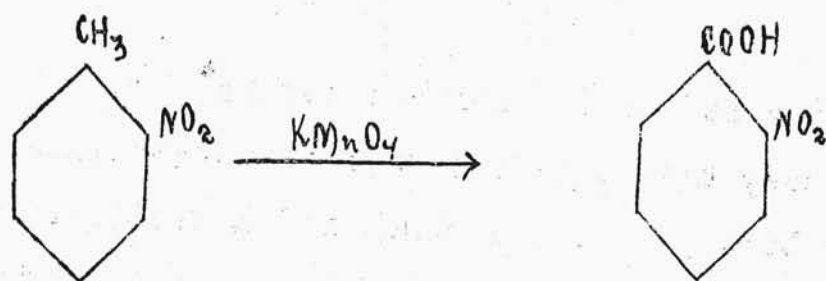
Z HCl tworzy sól, która służy jako zaprawa: tkaninę napawają roztworem tej soli, poczem przenoszą do kąpieli fenolowej; barwnik wytwarza się na tkaninie.

K w a s y n i t r o b e n z o e s o w e .

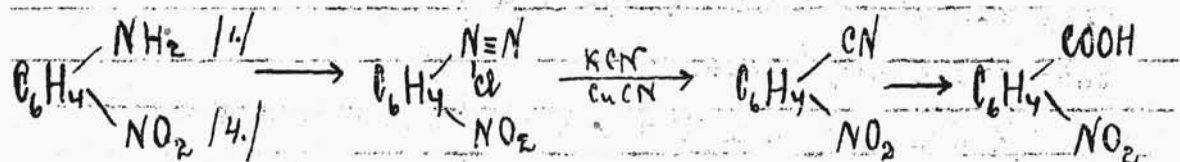
Nitrowanie kwasu benzoowego prowadzi do meta-nitro benzoowego kwasu:



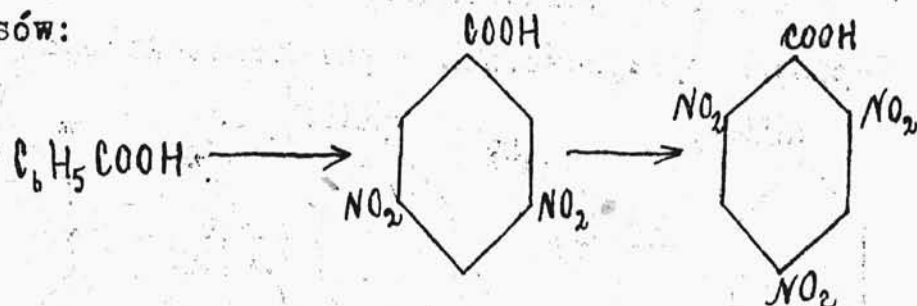
Orto i para - kwasy otrzymuje się z odpowiednich soli.



Dają się też otrzymać z nitroaniliny:



Dłusze nitrowanie kwasu benzoowego prowadzi do dwunitro (3,5) i trójnito (2,4,6) benzoowych kwasów:



Więcej grup nitrowych nie udaje się wprowadzić.

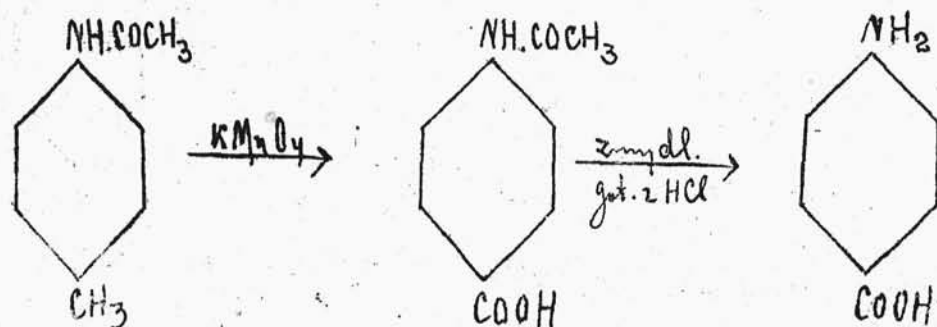
Kwasy te posiadają ciekawe własności, polegające



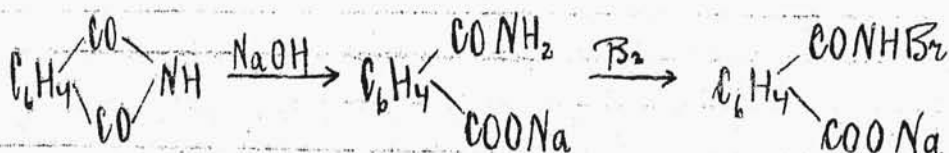
na tworzeniu z KOH soli barwnych: tak np. dwu-nitrobenzoesowy kwas daje z jednym równowaznikiem KOH roztwór barwny, z rozcieńczonym KOH roztwór żółto - czerwony, ze stężonym KOH - ciemno fioletowy, który po pewnym czasie staje się ponownie bezbarwnym. Wszystkie te barwne roztwory stają się po zakwaszeniu bezbarwne, przechodząc ponownie w kwas dwu-nitrobenzoesowy. Zjawiska te tłumaczą się tem, iż roztwory barwne zawierają sole zasadowe barwne, przy powstawaniu których, wodory, otoczone grupami kwasowymi, zastąpione zostają metalami; przy zakwaszeniu następuje reakcja odwrotna i roztwór staje się bezbarwnym.

K w a s y a m i n o b e n z o e s o w e .  
Otrzymują się przez redukcję odpowiednich nitrobenzoesowych kwasów; metoda ta stosuje się głównie przy utrzymaniu meta - kwasu.

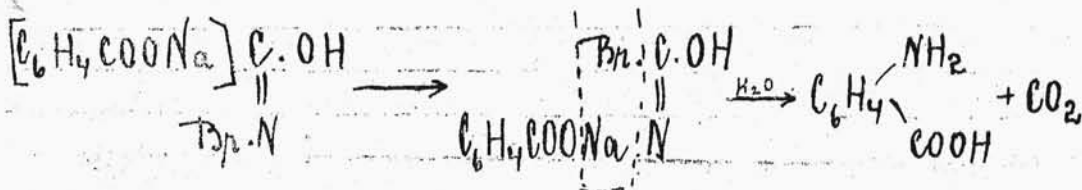
P a r a - aminobenzoesowy kwas otrzymuje się w lepszych wydajnościach z paraacettoluidyny:



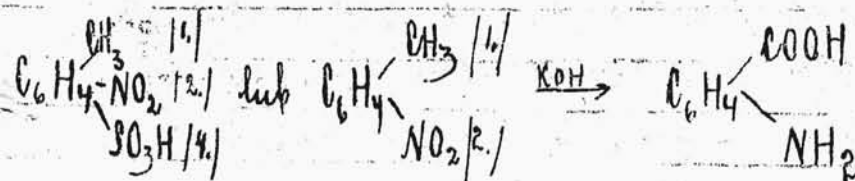
O r t o - kwas został po raz pierwszy otrzymany z indyga przez topienie z KOH i nazwany kwasem a n t r a n i l o w y m. Obecnie odwrotnie, kwas antranilowy służy jako produkt wyjściowy do syntezy indyga. Otrzymuje się z ftalimidu działaniem Br. w alkohol. roztworze: (reakcja Hoffmana)



Ostatni związek łatwo ulega przegrupowaniu, przy którym Br. i grupa  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO Na}$  zmieniają swe miejsca, a pod wpływem hydrolizy następuje rozszczepienie:

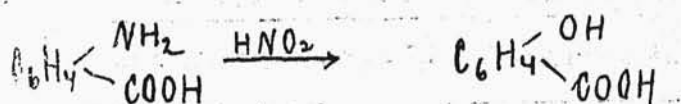


W technice zamiast Br. i NaOH stosuje się chlorek bielący. Można go też otrzymać z orto-nitrotoluolu, lub lepiej z sulfonowej pochodnej (para) przez gotowanie z alkoholowym lub wodnym roztworem KOH:



Mechanizm tej reakcji polega na tem, iż tlen grupy  $\text{NO}_2$  przechodzi do C, a H - do azotu.

Pod wpływem kwasu azotawego (reakcja dwuazowa) kw. antranilinowy przechodzi w kw. salicylowy;

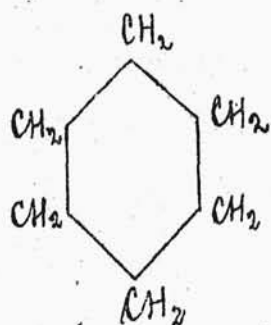


Z pośród pochodnych kw. antranilinowego znajduje zastosowanie do fabrykacji perfum ester metylowy, wchodzący w skład olejku z kwiatu pomarańczowego i tuberozy.

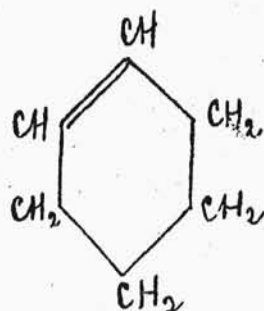
## Z W I A Z K I H Y D R O A R O M A T Y C Z N E.

Związki hydroaromatyczne są w blizkim pokrewieństwie z opisanymi na początku wykładów związkami cyklicznymi; aczkolwiek posiadają one o 2 atomy wodoru mniej, niż węglowodory nasycone o tej samej ilości atomów węgla (typu  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ), to jednak nie mają one charakteru związków nienasyconych, co daje się wytłomaczyć ich cykliczną budową. Zajmują one więc pośrednie stanowisko między związkami tłuszczowymi a aromatycznymi o nasyconych łańcuchach bocznych i dają się łatwo przeprowadzić w związki aromatyczne, a pod względem własności chemicznych zbliżają się do związków tłuszczowych; są one uwodornionymi związkami aromatycznymi.

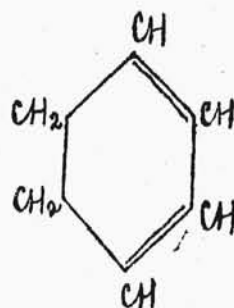
Ciałem macierzystym tej grupy związków jest sześć-  
cio - h y d r o b e n z o l; znane są też c z t e r  
i d w u - h y d r o b e n z o l e:



6-hydrobenzol

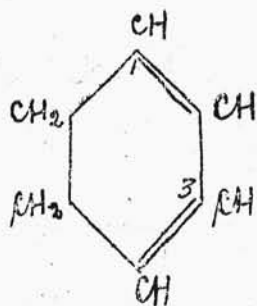


4-hydrobenzol

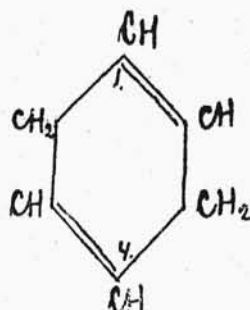


2-hydrobenzol

W celu odróżnienia izomerów związki te oznacza się  
 $\Delta^{a,b}$  gdzie liczby przy  $\Delta$  oznaczają miejsce, gdzie  
zaczynają się podwójne wiązania, n.p.



$\Delta^{1,3}$  2-hydrobenzol



$\Delta^{1,4}$  2-hydrobenzol

Węglowodory grupy  $C_nH_{2n}$  - pochodne 6-metyleny.

Istnieją związki tłuszczowe (olefiny) o takim samym  
wzorze ogólnym; różnica między nimi polega na tym, że  
tłuszczowe nienasycone związki dają reakcję addycji  
(przyłączają Br. w miejscu podwójnego wiązania), a uwodor-  
nione aromatyczne związki reakcji tej nie dają, nato-  
miast posiadają własności substytucyjne, polegające na

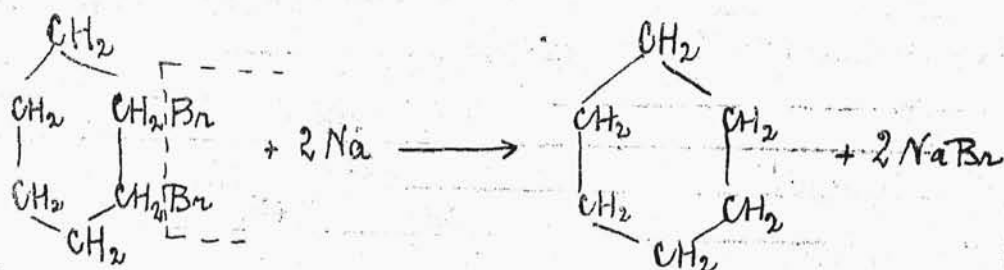
Łatwość wycienienia wodory. Tak np. pod wpływem  $\text{Br}_2$  wobec  $\text{AlBr}_3$  powstają bromo-pochodne hydrobenzolu, t.j.  $\text{Br}$  zastępuje miejsce wodoru.

Węglowodory te występują w przyrodzie, jako główny składnik ropy kaukazkiej i dlatego też noszą nazwę n a f t e n ó w (Markownikow i Konowałow 1895 r.) Naf- ta kaukaska składa się głównie z cyklopentanu i cyklo- heksanu.

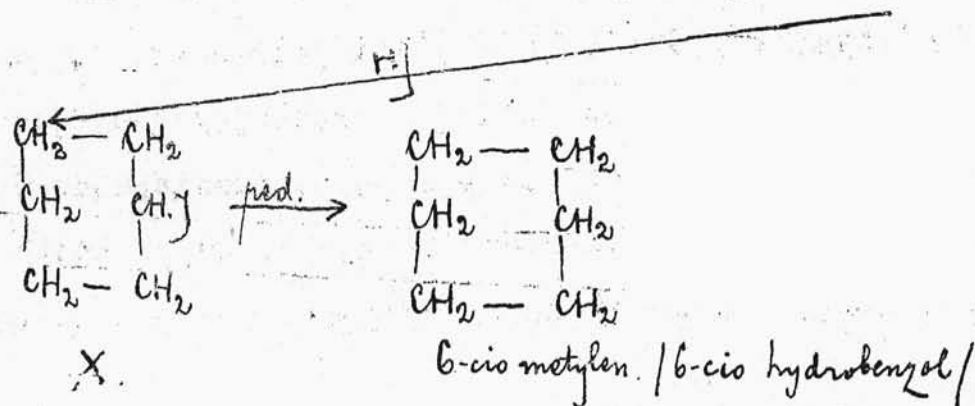
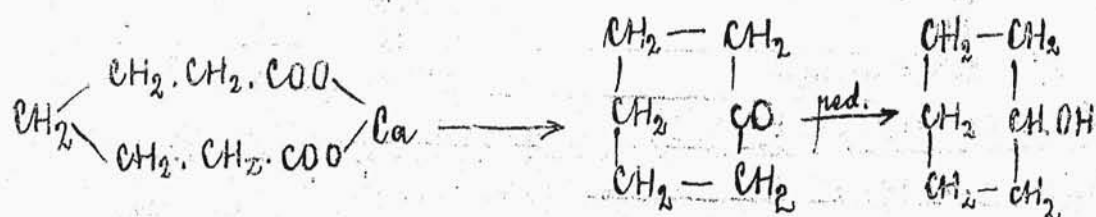
Metody otrzymywania:

a) ze związków alifatycznych:

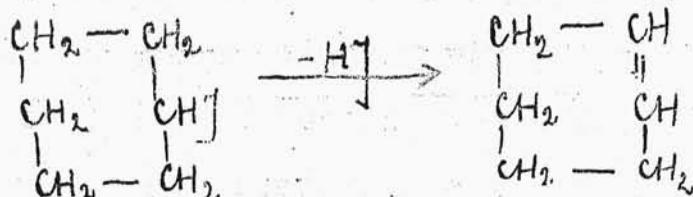
1) Synteza Perkina z bromku 6-metyleny:



2) przez destylację soli wapniowej kw. pimelinowego:

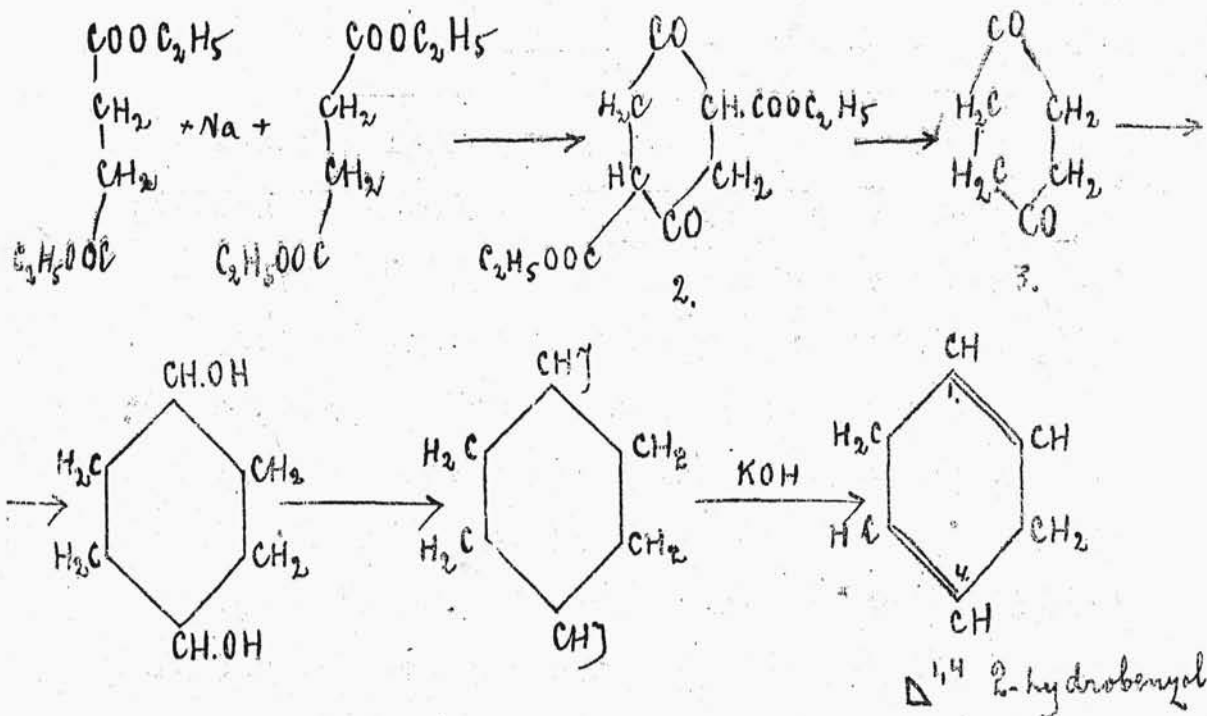


Przy odszczepieniu HJ z jodku 6-metylenowego (x) otrzymuje się cztero - hydrobenzol:



Keto - sześciometylen służy jako produkt wyjściowy dla otrzymania innych pochodnych;

3) przez kondensację estru kw. bursztynowego pod wpływem Na:



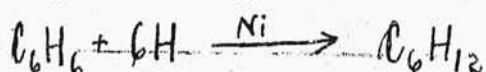
Jako pierwszy produkt kondensacji otrzymuje się ester dwuketo--sześciometyleno--dwukarbonowego kwasu, czyli t.zw. ester kw. s u k e y n y l o - bursztynowego.

(2) który po zmydleniu przechodzi w 2 keto-6-metylen

(3), z którego przez redukcję (wodorem, wytworzonym działaniem Na na wydzielony alkohol) a następnie działaniem HJ i KOH. otrzymuje się odpowiedni węglowodór, Z estru sukcyńlo-bursztynowego kwasu, daje się różnymi metodami otrzymać różne węglowodory -

b) ze związków aromatycznych:

1) Metodą Sabatier i Senderens, (1901) polegającą na przepuszczaniu par benzolu i wodoru nad sproszkowanym Ni, świezo przygotowanym:



Hydrogenizacji ulegają również homologi benzolu, przychem łańcuch dłuższy ulega odbudowie na krótszy.

S z e ś c i o - m e t y l e n (sześciohydrobenzol), cykloheksan, naften) ma zapach benzyny, - nie daje się nitrować (działaniem  $HNO_3$  utlenia się do kwasu adypinowego), ani sulfonować.

Oddzielić go od benzolu można działaniem  $HNO_3$  i  $H_2SO_4$  ze względu na różne zachowanie się względem tych kwasów;- drogą destylacji frakcjonowanej oddzielić ich nie można ze względu na bardzo blizkie punkty wrzenia i topliwości:

P. wrzenie 6-metylenu -  $80^{\circ}$  - benzolu -  $80,4^{\circ}$

P. topienia " -  $6,4^{\circ}$  " -  $5,4^{\circ}$



### Pochodne cykloheksanu..

C h l o r o c y k l o h e k s a n  $C_6H_{11}Cl$  otrzymuje się przy działaniu chlorem na cykloheksan przy świetle dziennym; pod wpływem alkoholowego roztworu KOH odszczepia HCl przechodząc w cztero-hydrobenzol  $C_6H_{10}$  - cykloheksen - o charakterze nienasyconym:

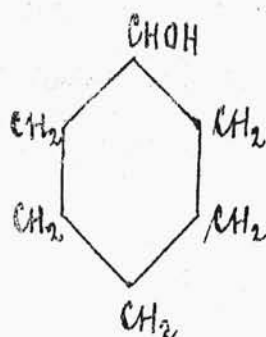


S z e ś c i o c h l o r o c y k l o h e k s a n otrzymuje się również przy chlorowaniu benzolu w świetle słonecznym; występuje w 2 odmianach cis i trans (  $\alpha$  i  $\beta$  ), których budowę tłumaczy się, analogicznie do budowy kwasów hydromelitowych, różnym położeniem atomów chloru w stosunku do płaszczyzny pierścienia: jeśli płaszczyzna arkusza położonego pionowo jest płaszczyzną pierścienia, to w jednej odmianie atomy chloru są między czytelnikiem a kartką, w drugiej za kartką.

Alkohole hydroaromatyczne - (pochodne cykloheksanu): a) jednowartościowe:



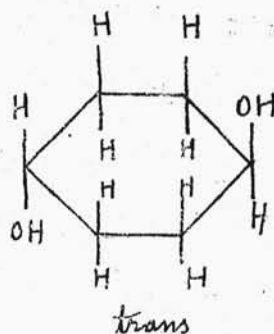
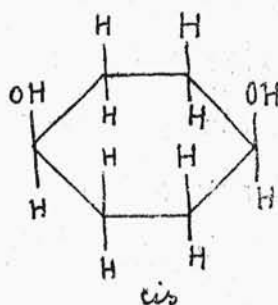
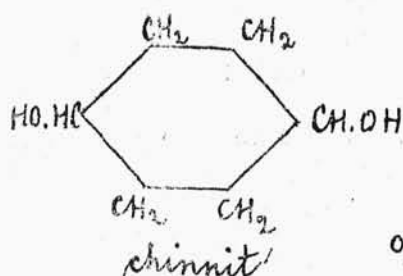
6- h y d r o f e n o l (cykloheksanol, naftenol)  
otrzymuje się przy przepuszczaniu pary fenolu i



wodoru ponad ogrzanymsproszkowanym Ni; b) wielowartościowe:

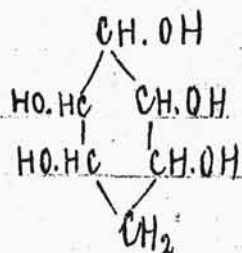
C h i n n i t (Cykloheksanol 1,4) otrzymuje się z p-dwuketoheksymetalenu przez ostrożną

redukcję amalgamatem sodowym przy jednoczesnym wprowadzeniu CO<sub>2</sub>. Otrzymuje się 2 stereoizomery.



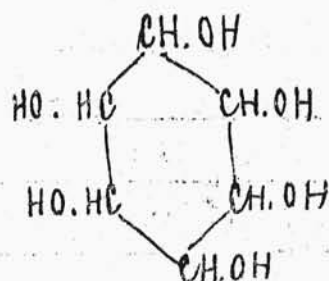
Do tej grupy należy również K w e r c y t (quercusdąb) (cykloheksapentanol 1,2,3,4,5) wykryty w

zołędziach; otrzymuje go się z wodnego wyciągu



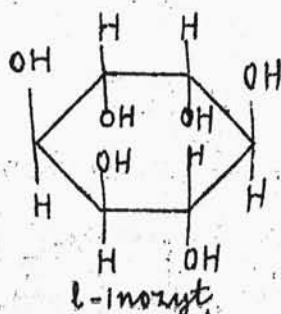
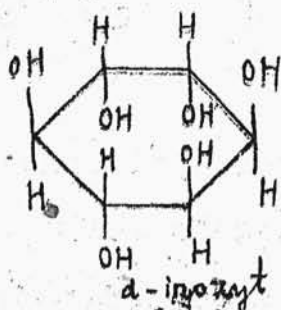
zołędzi po usunięciu zeń cukru drogą fermentacji drożdżowej. L- kwercyt występuje też w liściach

rośliny *Gymnema sylvestra*.



In o z y t (cykloheksan-  
h e k s o l) występuje w mięs-  
niach, w licznych roślin-  
nach. Ponieważ ogólny  
jego wzór jest  $C_6H_{12}O_6$ ,

przeto przypuszczano początkowo, iż jest to cukier;  
ponieważ jednak produktami redukcji są benzol, fe-  
nol i t.p. nie ulegało więc wątpliwości, iż jest  
to związek uwodorniony pochodnej benzolu, a zresztą  
cukry tych reakcji nie dają. Występuje w 2 odmianach  
optycznie czynnych, jednej racemicznej i jednej nie-  
czynnej; stereoizomerja tłumaczy się podobnie jak i  
stereoizomerja chininitu:

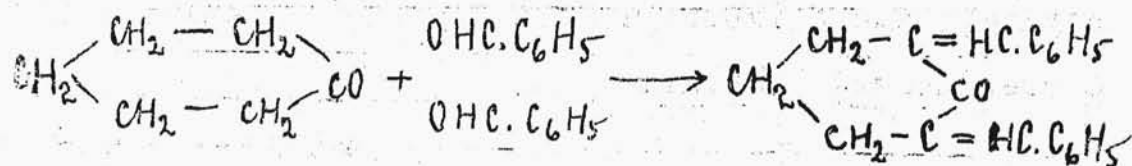


Jeśli przyjąć, iż pierścień znajduje się w płaszczy-  
źnie rysunku, to w jednym wypadku grupa -OH może  
być przed rysunkiem, w drugim - za rysunkiem.

Na tej podstawie daje się teoretycznie wyprówadzić  
7 odmian nieczynnych, 2 optycznie czynne i jedna ra-

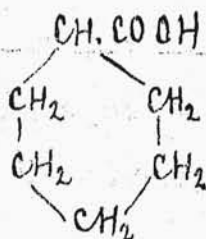
cemiczna. Znane są tylko jedna nieczynna, jedna racemiczna i 2 czynne. Powyższe wzory odpowiadają odmianom optycznie czynnym, albowiem nie posiadają płaszczyzny symetrii.

Ketony hydroaromatyczne, pochodne cykloheksanu otrzymują się z pimelinianu wapnia lub przez utlenienie sześćo - hydrofenoli. Posiadają nietylko wybitne własności ketonów (dają oksymy i fenylohydrazon), ale i własności hydrofenoli (dają ester acetylowy). Przy redukcji powstaje cykloheksanol, przy utlenieniu - kwas adypinowy. Z aldehydem benzoesowym dają produkt kondensacji:

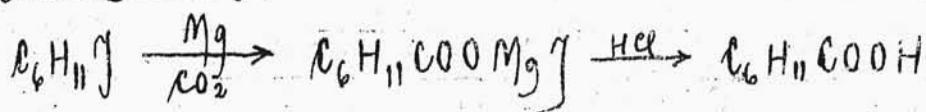


Kwasy hydroaromatyczne - pochodne cykloheksanu.

Ogólne metody otrzymywania polegają na reakcji Sabatier i Senderens; przez redukcję kwasu benzoesowego tą metodą otrzymuje się kwas 6 - h y d r o b e n - z o e s o w y :

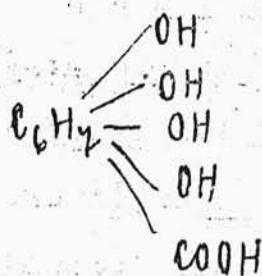


inna metoda polega na działaniu  $\text{CO}_2$  na jodek cykloheksylomagnezowy:



Kwasy tej grupy zachowują się podobnie do kwasów tłuszczowych o tej samej ilości atomów węgla;

własności kwasu 6-hydrobenzoesowego są podobne do własności kwasu kapronowego; tak np. posiada nieprzyjemny zapach tegoż kwasu.



K w a s c h i n o w y

(6-hydro-4 oksy-benzoesowy kwas) występuje w korze chinowej, w ziarnkach kawy, w liściach

buraków cukrowych. Otrzymuje się z kory chinowej, jako produkt poboczny przy fabrykacji chininy, w postaci soli wapniowej, z której przez strącenie kwasem szczawiowym otrzymuje się wolny kwas chinowy. Przy utlenianiu  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  przechodzi w hydrochinon, przy utlenianiu  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  - w chinon; przez redukcję  $\text{HJ}$  daje kwas benzoesowy, przez topienie z  $\text{KOH}$  lub przez fermentację - kwas proto-katechowy; o ile fermentacja odbywa się bez dostępu powietrza, to tworzą się kwasy: mrówkowy, octowy i propionowy.

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 sześciohydroparaacymol (mentan):

