

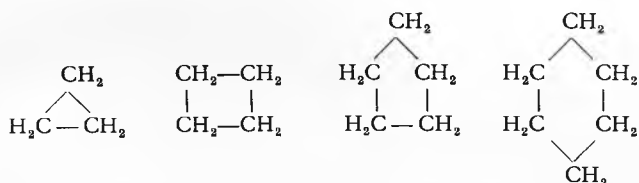
jeme izraden je postupak pri kojemu se ugljen dodaje pulpi prilikom samog luženja, ili nakon luženja ali bez separacije mulja od tekućine, a iz zlatom obogaćenog ugljena se metal dobiva desorpcijom pomoću vruće cijanidne lužine i elektrolizom dobivenog rastvora, uz regeneraciju i ugljena i lužine za desorpciju. Budući da otpada postrojenje za separaciju, koje u klasičnom postupku ima velik udio u ukupnoj opremi i utrošku energije (grubozrni se ugljen iz pulpe lako može izdvojiti sijanjem), taj postupak, koji se tek odnedavno provodi u industrijskom mjerilu, izgleda dosta perspektivan.

Ispitivane su mogućnosti primjene cijanizacije i za druge, neplemenite, metale, tako, u najnovije vrijeme, za sulfidne i oksidne rude bakra. Međutim, i pored nekih uspjeha u laboratorijskom mjerilu, u praksi se ovi postupci zasad ne primjenjuju.

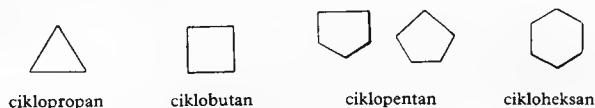
LIT.: J. E. Clenell, *The cyanide handbook*, New York 1910. — E. M. Hamilton, *Manual of cyanidation*, New York 1920. — J. V. N. Dorr, F. L. Bosqui, *Cyanidation and concentration of gold and silver ores*, New York 1950. — E. J. Pryor, *Mineral processing*, London 1962. R. Marušić

**CIKLIČKI UGLJIKOVODICI, NEAROMATSKI (aliciiklički ugljikovodici)**, ugljikovodici u kojima među sobom spojeni ugljikovi atomi tvore prsten koji nije aromatski (v. *Alifatski ugljikovodici* i *Aromatski ugljikovodici*). Prsteni tih spojeva sadržavaju najmanje 3 ugljikova atoma; gornje granice za broj C-atoma u prstenu u načelu nema, ali su dosad pripremljeni aliciklički ugljikovodici sa najviše tridesetak C-atoma.

**Nomenklatura.** Imena alicikličkih ugljikovodika s jednim prstenom (monocikličkih) bez pobočnih lanaca tvore se tako da se stavi prefiks »ciklo-« pred ime alifatskog ugljikovodika s istim brojem C-atoma. Zasićeni aliciklički ugljikovodici (cikloalkani) jesu, npr.:



koji se skraćeno pišu:



**nezasićeni aliciklički ugljikovodici (cikloalkeni i cikloalkini):**



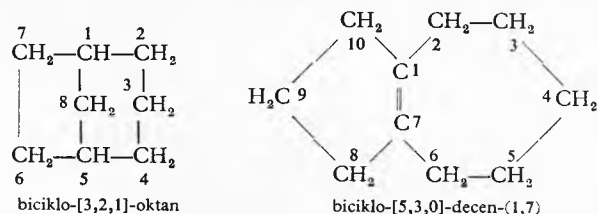
Isto vrijedi i za radikale (cikloalkile, cikloalkenile itd.), npr. ciklopropil (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·, ciklobutenil CH<sub>2</sub>CH:CHCH<sub>2</sub>·, i za spojeve sa više dvostrukih veza, npr.



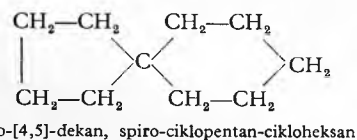
I ovdje se (kao u formulama alifatskih spojeva) ugljikovi atomi numeriraju tako da atomi koji označuju položaje dvostrukih veza dobivaju što manje brojeve. U dvojenim slučajevima označuje se položaj dvostruke veze brojevima obaju C-atoma među kojima je ta veza (v. malo niže primjer bicikličkog decena).

Kad aliciklički ugljikovodici imaju dva prstena sa dva ili više zajedničkih C-atoma, ime im se tvori tako da se ispred imena odgovarajućeg alifatskog spoja stavi prefiks »biciklo-« uz oznaku (u ugljatoj zagradi) koliko atoma ugljika ima svaki od mostova koji spajaju tercijarne C-atome, i to obrnutim redom po veličini. Numeracija se C-atoma provodi tako da se, polazeći od

jednog od terciarnih C-atoma, numeriraju najprije C-atom najduljeg mosta, pa slijedećeg najduljeg i konačno najkraćeg, npr.



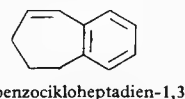
Kad dva prstena imaju samo jedan zajednički C-atom, ime se ugljikovodika dobiva stavljanjem prefiksa »spiro-« pred ime alkana s istim brojem ugljikovih atoma, uz oznaku broja C-atoma u pojedinim prstenu, ili pred ime obaju cikloalkana koji su zajedničkim C-atomom spojeni.



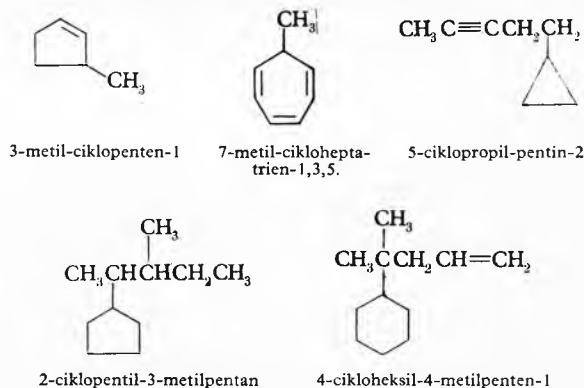
Drugi način imenovanja alicikličkih spojeva, koji se upotrebljava naročito za spojeve s više prstena jer daje jednostavnija imena, smatra te spojeve hidrogeniranim aromatskim spojevima (*hidro-aromatskim* spojevima) i stvara ime s pomoću prefiksa »hidro-«, »dihidro-«, »trihidro-« itd., uz oznaku C-atoma koji su zasićeni vodikom, s time da se tim C-atomima daju što manji brojevi. Potpuno hidrirani aromatski spoj (zasićeni ugljikovodik) dobiva prefiks »perhidro-«:



Ponekad se dobiju jednostavnija imena ako se imena obaju fuzioniranih monocikličkih spojeva u imenu spoje slovom o, npr.:



Alicikličkim ugljikovodicima koji imaju pobočne lance daju se imena smatrajući supstituentima bilo alifatske bilo alicikličke radikale, prema tome kako se dobiva jednostavnije ime, npr.:



**Prostorna građa alicikličkih spojeva.** Tetraedarska građa ugljikova atoma ima zanimljiv utjecaj na geometriju karbocikličkih spojeva (spojeva sa samim ugljikovim atomima u lancu). Ugljikovi atomi ciklopropana i ciklobutana leže u jednoj ravni jer je na taj način napetost najmanja. Odstupanje kutova između pojedinih veza od vrijednosti za normalni valencijski kut (pri

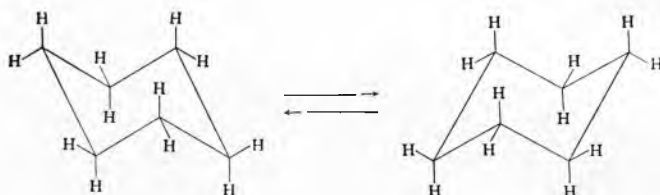
tetraedarskoj građi,  $109^{\circ}28'$ ) čini te spojeve reaktivnijima od analognih spojeva s otvorenim lancem ili spojeva s velikim brojem ugljikovih atoma u kojima deformacije nema. Zbog toga prelazi ciklopropan lako u propen, a ciklopropan uopće nije uspjelo pripraviti.

Da su svi C-atomi ciklopentana u jednoj ravnini, kut među vezama bio bi  $108^{\circ}$ . Pri tom bi vodikovi atomi na istom C-atomu iznad i ispod ravnine prstena bili u istim ravninama okomitim na ravninu prstena. Takva struktura, pri kojoj H-atomi koji su s jedne strane ravnine »zasjenjuju« H-atome koji su s druge strane, energetski je nepovoljna i stoga molekula zauzima zakrivljen oblik (sl. 1); redom se po jedan C-atom izdiže iz ravnine u kojoj se nalaze ostala četiri, te time H-atomi u vremenskom prosjeku zauzimaju energetski povoljnije nezasjenjene položaje. U cikloheksanu je kut između dvije veze veći od  $109^{\circ}$  i to dovodi do toga da molekula ima svoje ustaljene oblike, među kojima prevladava tzv. *oblik stolica*. U njemu je dvanaest atoma vodika raspoređeno u prostoru



Sl. 1. Molekula ciklopentana

kao što to prikazuje slika 2. Tri atoma vodika strše prema gore a tri prema dolje; ovi položaji nazivaju se aksijalni za razliku od ostalih šest koji se nazivaju ekvatorijalni. Oko ekvatorijalnih vodika ima više mjesta te se ovi prvenstveno zamjenjuju. Spojevi



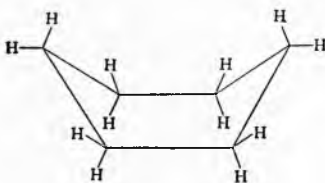
Sl. 2. Oblik stolice molekule cikloheksana

s ekvatorijalnim grupama su i stabilniji, tako npr. je ekvatorijalni oblik metilcikloheksana stabilniji od aksijalnog.

Tablica 1  
UPOREĐENJE FIZIKALNIH KONSTANTA CIKLIČKIH UGLJIKOVODIKA SA KONSTANTAMA ODGOVARAJUĆIH SPOJEVA S OTVORENIM LANCEM

Ciklički spojevi	T. k. °C	T. t. °C	d u tekućem stanju	Ugljikovodici otvorenog lanca	T. t. °C	T. k. °C	d u tekućem stanju
ciklopropan	-34	-127	0,720 ( $-72^{\circ}$ )	propan	-45	-190	0,584 ( $45^{\circ}$ )
ciklobutan	12	-80	0,703 ( $0^{\circ}$ )	n-butan	1	-135	0,600 ( $0^{\circ}$ )
ciklopentan	50	-93	0,754 ( $20^{\circ}$ )	n-pentan	36	-131	0,634 ( $150^{\circ}$ )
cikloheksan	81	6,4	0,779 ( $20^{\circ}$ )	n-heksan	69	-94	0,660 ( $20^{\circ}$ )
cikloheptan	118	-12	0,810 ( $20^{\circ}$ )	n-heptan	98	-90	0,684 ( $20^{\circ}$ )
metilciklopentan	72	-141	0,746 ( $20^{\circ}$ )	2-metilpentan	60	—	0,658 ( $15^{\circ}$ )
metilcikloheksan	100	-127	0,772 ( $17^{\circ}$ )	2-metilheksan	90	-119	0,684 ( $20^{\circ}$ )

Manje prikladan oblik cikloheksana sa kutom  $109^{\circ}$  između dvije veze je tzv. *koljevasti oblik* (sl. 3). Ovaj je energetski

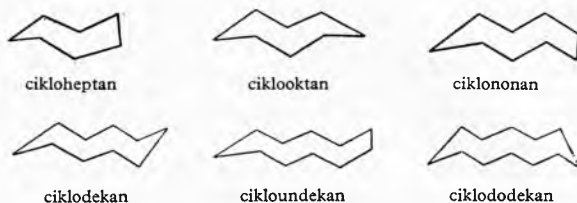


Sl. 3. Koljevasti oblik molekule cikloheksana



Sl. 4. Molekula biciklo-[2, 2, 1]-heptana

nepovoljniji, te nije do sada priredjen i praktički ne dolazi u obzir za monocikličke sisteme, ali se nalazi u bicikličkim sistemima gdje iz geometrijskih razloga drugi oblik nije moguć (sl. 4). Priredjeni su aliciklički spojevi sa prstenima sa sve do 30 i više C-atoma. Međutim, prsteni srednje veličine (od osam do četrnaest članova) teško se pripremaju zbog velike gustoće vodikovih atoma. Ova situacija je najnepovoljnija kod prstena sa 10 ugljikovih atoma (sl. 5).



Sl. 5. Molekule alicikličkih ugljikovodika sa sedam do dvanaest atoma ugljika

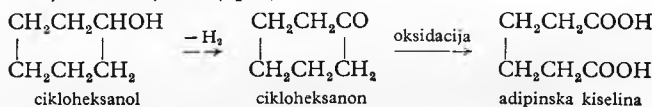
Kod prstena sa više od 14 C-atoma nema više tih smetnji te oni po svemu liče na analogne spojeve s otvorenim lancem.

**Fizikalna svojstva alicikličkih ugljikovodika.** Aliciklički spojevi imaju fizikalne konstante blizu konstantama analognih spojeva s otvorenim lancem. Zbog pravilnije molekulske građe i zbog toga što ipak zauzimaju manji prostor, oni imaju veći dipolni moment a tališta su za  $30\cdots 100^{\circ}$ , vrelišta za  $10\cdots 30^{\circ}$  a gustoće ( $d$ ) za  $10\cdots 20\%$  više nego odgovarajućih alifatskih spojeva sa istim brojem ugljikovih atoma (v. tabl. 1).

**Kemijska svojstva alicikličkih ugljikovodika.** I ovdje postoji dalekosežna analogija između alicikličkih ugljikovodika i odgovarajućih ugljikovodika s otvorenim lancem a s istim brojem ugljika, izdvajajući pri tome ciklopropan i ciklobutan. U molekulama ovih vlada velika napetost u samim prstenima te su uslijed toga vrlo reaktivni. Gotovo sve reakcije alifatskih ugljikovodika opisane u članku *Alifatski ugljikovodici* (TE 1, str. 197) mogu se provesti i s alicikličkima; stoga se ovdje navode samo neke još neopisane reakcije alicikličkih ugljikovodika, odn. njihovih derivata: otvaranje prstena i promjena broja članova u prstenu.

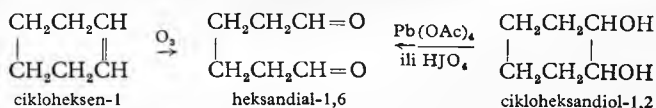
Za otvaranje prstena mogu se primijeniti praktički sve reakcije koje služe za odgradnju veza C—C:

a) Oksidacijsko cijepanje cikličkih ketona:



Ova reakcija ima veliku praktičku primjenu. Njome se dobiva adipinska kiselina iz fenola preko cikloheksanola. Služi također za utvrđivanje konstitucije cikličkih prirodnih spojeva.

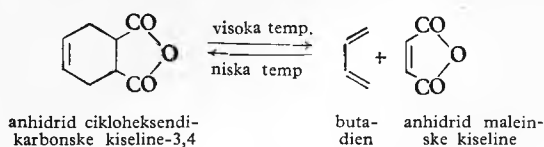
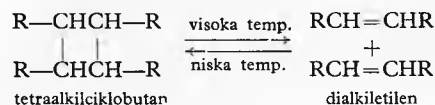
b) Uz znatno blaže uslove odvija se odgradnja ozonizacijom nezasićenog cikloolefina (cikloalkena) ili cijepanje cikličkih 1,2-glikola olovnim tetraacetatom, odnosno perjodnom kiselinom.



Ove reakcije služe prvenstveno za utvrđivanje strukture nekog spoja.

c) Hidrolitsko cijepanje cikličkih diketona-1,3 ili 1,3-ketokarbonskih kiselinskih estera.

d) Specifične reakcije nastupaju na visokim temperaturama na kojima ciklobutanski i cikloheksanski derivati prelaze u olefine odnosno diene; na niskim temperaturama reakcija ide u obrnutom smjeru:



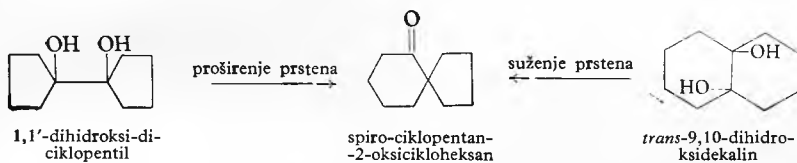
e) Aliciklički spojevi mogu se cijepati hidrogeniranjem. Na toj reakciji može se pratiti zavisnost unutarne napetosti od tendencije pucanja vezā C—C. Međutim, i ciklopentan, koji je praktički bez napetosti, cijepa se hidrogeniranjem znatno lakše nego odgovarajući parafin.

Uslove hidrogeniranja veza C—C u zavisnosti od napetosti unutar prstena pokazuje ova tablica:

	Katalizator	Temperatura	Pritisak (u atm.)
etilen (za upoređenje)	nikal	40°	1
ciklopropan	nikal	80°	1
ciklobutan	nikal	180°	1
ciklopentan	platina	300°	1
parafini (iz ugljena)	molibden-sulfid	450°	200...300

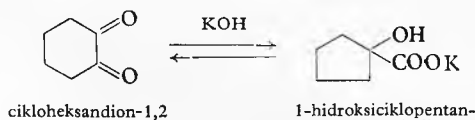
Broj članova prstena u alicikličkim spojevima može se mijenjati pregrađivanjem.

a) Pinakolinško pregrađivanje omogućava u pojedinim slučajevima proširenje, a i suženje prstena:

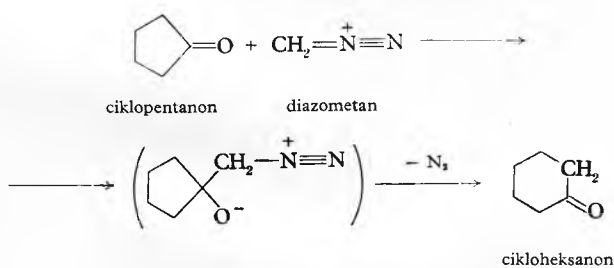


b) Retropinakolinško pregrađivanje omogućava na nekim primjerima reakciju spomenutu pod a) u suprotnim smjerovima.

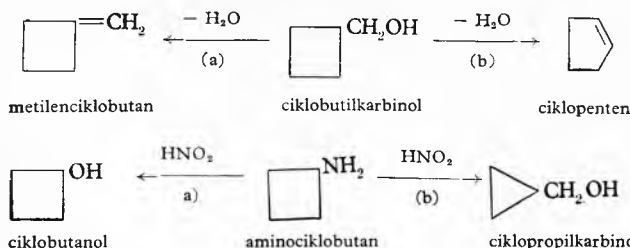
c) Suženje prstena benzilnokselskim pregrađivanjem:



d) Proširenje prstena pomoću diazometana:



e) Zapaženo je i više slučajeva da pored glavnih reakcija (a) nastaju sporedne reakcije (b) kojima dolazi do sužavanja ili proširenja prstena, npr.:



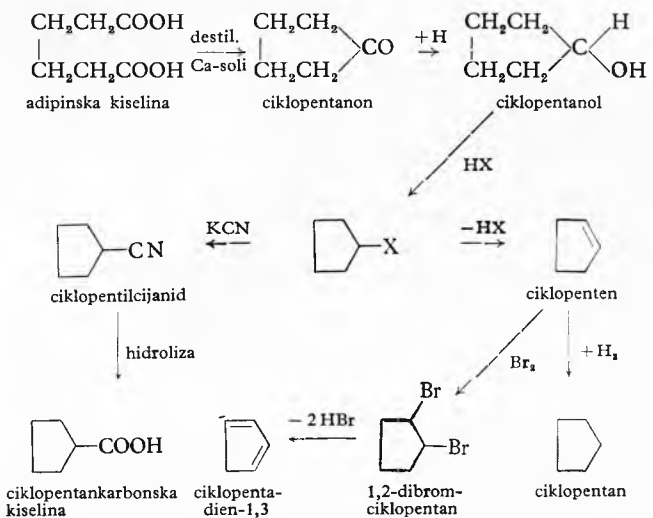
Tako može i cikloheksan preći u metilciklopentan utjecajem vlažnog aluminijum-triklorida. Iz tih razloga treba biti oprezan prigodom određivanja konstitucije takvih cikličkih spojeva.

VAŽNIJI ALICIKLIČKI UGLJIKOVODICI I NEKI NJIHOVI DERIVATI

**Ciklopropan.** Ovaj spoj može se dobiti Wurtzovom sintezom iz 1,3-dihalogenpropana uz metalni natrij ili cink. Zagrijavanjem pirazola mogu se dobiti derivati ciklopropana, a pirazoli se pripremaju adicijom alifatskih diazospojeva na olefine. Ciklopropan je samo od teorijskog značenja. Zbog velike napetosti unutar samog prstena vanredno je reaktivan. U odnosu na propan bogatiji je energijom za 31 kcal. Ciklopropan je čak energetski povoljniji od propena (propilena), dakle odgovarajućeg spoja otvorenog lanca s jednom dvostrukom vezom. Stoga ciklopropan pokazuje reakcije olefina i može se pregraditi u ove. Zbog njegove velike reaktivnosti nije moguće u ciklopropan ugraditi dvostruku vezu.

**Ciklobutan.** I ovaj je ugljikovodik prvenstveno od teorijskog interesa. Dobiva se malonesterskom sintezom iz 1,3-dibrompropana. Dobivena dikarbonska kiselina se dekarboksilira na monokarbonsku, a ova odgradi Hofmannovim odgrađivanjem na odgovarajući amin. Dobiveni aminociklobutan se kvarternizira i dezaminira. Izravna Wurtzova sinteza iz odgovarajućeg 1,4-dihalogenalkana nije uspješna iz zasada nepoznatih razloga. Ciklobutan pokazuje još određenu nestabilnost, te se npr. može relativno lako pomoću hidrogeniranja prevesti u odgovarajući ugljikovodik s otvorenim lancem (butan). Međutim, u četveročlani prsten već je moguće uvesti dvostruku vezu; spoj sa dvije dvostruke veze (ciklobutadien) stabilan je samo na temperaturi tekućeg dušika.

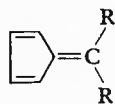
**Ciklopentan** nalazi se u kavkaskoj i nekim drugim naftama, kao i njegovi homolozi. To je prvi stabilan spoj ovoga reda; on se još samo po malobrojnim reakcijama razlikuje od lančanog *n*-pentana. Na ciklopentanu moguće je još provesti spomenute reakcije proširenja i smanjivanja prstena. Najjednostavniji put za njegovu sintezu je prikazan shemom u kojoj su date i reakcije kojima se dobiva ciklopenten i ciklopentadien-1,3:



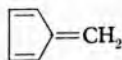
Ciklopenten se ponaša kao normalni olefin. Od posebnog interesa je ciklopentadien-1,3, koji se dobiva adicijom broma na ciklopenten i eliminacijom dviju molekula bromovodične kiseline. Ciklopentadien-1,3 je reaktivniji od normalnog diena-1,3. Može se polimerizirati, pogodan je za Diels-Alderovu dien-sintezu. Osim toga raspolaže jednom vrlo aktivnom metilenskom grupom u kojoj se jedan vodik može zamijeniti metalnim kalijem prema jednadžbi:



Reakcijom ciklopentadiena-1,3 s ketonima ili nitrospojivima nastaju vrlo interesantni spojevi zvani *fulveni*. To su obojeni spojevi opće formule (I), derivati najjednostavnijeg obojenog ugljikovodika fulvena (II). (V. i str. 85).



fulveni (R mogu biti različiti)  
(I)



fulven  
(II)

**Cikloheksan i neki njegovi derivati.** Cikloheksan se u velikom dobiva hidriranjem benzena i iz nafte. Služi uz benzen kao otapalo, osim toga ga se na stotine tona godišnje prerađuje na poliamine u svrhu dobivanja umjetnih vlakna. Cikloheksan je tipičan predstavnik cikloparafina (cikloalkana). Na njega ne utječe u hladnom dušična kiselina ili smjesa za nitriranje. S bromom reagira na svjetlu. U toplome ga razrijeđena dušična kiselina nitrira u mononitroderivat,  $C_6H_{11}NO_2$ , a uporedo s time puca djelomično lanac te nastaju adipinska kiselina i drugi oksidacijski produkti. Adicijom klora na benzen dobije se heksaklorcikloheksan. Od osam mogućih stereoisomera  $\gamma$ -oblik dolazi na tržište pod imenom gameksan, 666, HCH itd. kao kontaktni insekticid nalik na D.D.T.

*Metilcikloheksan* i *1,3-dimetilcikloheksan* nalaze se u kavkaskoj nafti, metilcikloheksan dobiva se i hidrogeniranjem toluena. Služe kao otapala.

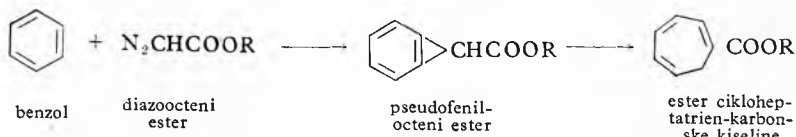
*1-metil-4-izopropil-cikloheksan* (*o*-mentan) je temeljni spoj za niz terpena i za kamfor. U vezi toga se o njemu govori u drugim člancima ove enciklopedije.

Svi spomenuti spojevi ponašaju se kao normalni alifatski spojevi, s jedinom razlikom da se relativno lako mogu dehidrogenirati, pri čemu nastaju spojevi s benzenskom jezgrom.

**Cikloheptan i neki njegovi derivati.** Ciklohepteni dolaze u nekim prirodnim spojevima od kojih su najvažniji azuleni i alkaloidi derivati tropana (npr. atropin, hioscijamin i kokain). To su biciklički sistemi. Cikloheptan nije moguće sintetizirati uobičajenim metodama jer se prigodom sintezâ spajaju krajevi dviju molekula među sobom, umjesto da se svaka molekula zatvara u sedmoročlani prsten. Jedino suhom destilacijom Ca-soli dikarbonske kiseline od osam ugljika dobiva se u slabom iskorištenju cikloheptanon. Ester cikloheptatrienske kiseline može se dobiti reakcijom benzola s diazoocetnim esterom, pri čemu kao međuprodukt nastaje pseudofenilocetni ester (jednadžbu te reakcije vidi malo niže).

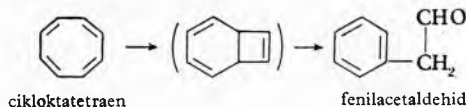
Razlozi što je sedmoročlani prsten teško pripremiti nisu energetske, nego prvenstveno steričke prirode, tj. krajevi sedmoročlanog lanca iste molekule teško mogu doći jedan prema drugome u položaj koji je potreban da bi se mogli spojiti i zatvoriti prsten.

*Cikloheptatrien* je iza benzena prvi ciklički sistem s konjugiranim dvostrukim vezama, ali zbog neparnog broja ugljikovih



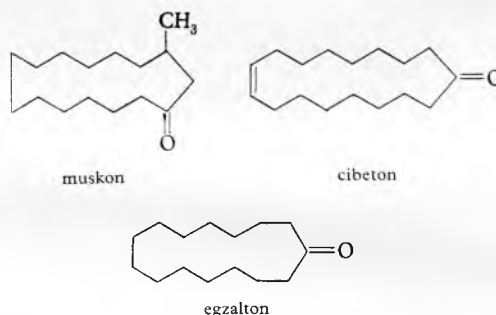
atoma ipak se ponaša kao alifatski polien. Tako se npr. na zraku brzo osmoli, što benzen ne čini.

**Ciklooktan i njegovi derivati.** Tendencija nastajanja osmoročlanog prstena iz otvorenog lanca vrlo je mala. Iz ovog reda najpoznatiji je *ciklooktatetraen* koji je Willstätter (1912) pripremio odgradnjom prirodnog materijala, Ziegler (1933) sintetizirao iz dinitrila dikarbonskih kiselina u velikom razređenju, a Reppe (1945) iz acetilena. Pored svoje simetričnosti i analogije benzenu, ciklooktatetraen je nepostojana žuto obojena tekućina koja se ponaša kao tipični alifatski polien te se lako polimerizira, a ima i tendenciju da prelazi u derivate benzena, npr.:



**Cikloparafini s većim prstenima.** Radi se o prstenima od 9 do 25 C-atoma i više. Većina tih spojeva je sintetizirana. Da bi se izbjegla moguća reakcija između krajnjih grupa dviju molekula, a forsiralo spajanje aktivnih grupa unutar jedne molekule, ove ciklizacije se rade u velikom razređenju. To omogućava iskorištenje do 80% i više traženog cikličkog spoja. [Ružička (1926), Ziegler (1933), Prelog (1947), Stoll (1948)].

Dok su aliciklički monoketoni, sa 15 i 17 C-atoma, poznati prirodni mirisi muskon i cibeton, ili npr. umjetni miris egzaltan, sami su ugljikovodici kemijski i praktički neinteresantni a ponašaju se kao normalni zasićeni ugljikovodici.



**Biciklički i policiklički nearomatski sistemi.** Najvažniji spoj ovoga reda je *dekalin* (dekahidronaftalin). To je potpuno hidrirani naftalin koji dolazi u cis- i trans-modifikaciji. Obje forme su potpuno bez napetosti i praktički istog energetskog stanja, te nastaju prigodom hidriranja naftalena u približno istim količinama. Dekalin služi kao važno otapalo visoke tačke ključanja.

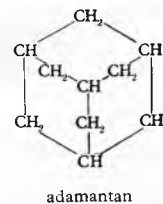


*Azulen* je biciklički sistem koji ima u svojoj molekuli ciklopentadienski i cikloheptatrienski prsten. U tom spoju ima ukupno 5 dvostrukih veza i 10 ugljikovih atoma, kao u naftalenu.



Azulen je prvenstveno od teorijskog značenja, od naftalena se razlikuje najviše po tome što su mu dvostruke veze sve na periferiji. Tamno plave je boje, niske tačke taljenja i nepostojan na zraku.

*Adamantan* je vrlo pravilan triciklički zasićeni ugljikovodik koji se nalazi u nekim naftama, a sintetizirao ga je Prelog (1941). On ima karakterističnu prostornu gradnju uslijed koje je bez ikakve unutarnje napetosti, te ima vrlo visoku tačku taljenja ( $268^{\circ}C$ ) Njegov kostur C-atoma u cijelosti odgovara dijelu kostura C-atoma u dijamentu.



LIT.: O. Aschan, *Chemie der alicyclischen Verbindungen*. Braunschweig 1905. — B. T. Brooks, *The Chemistry of nonbenzenoid hydrocarbons*, New York 1953 — E. H. Rodd, *Chemistry of carbon compounds*, vol. II, Alicyclic compounds, Amsterdam-Houston-London-New York 1953 (u toku je izlaženje novog izdanja pod naslovom: S. Coffey, ed., *Rodd's Chemistry of carbon compounds*, Amsterdam-London-New York). — F. Klages, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Bd. I, 2. Hälfte, Berlin 1955. — G. H. Whitham, *Alicyclic chemistry*, London 1963.

D. Kolbah