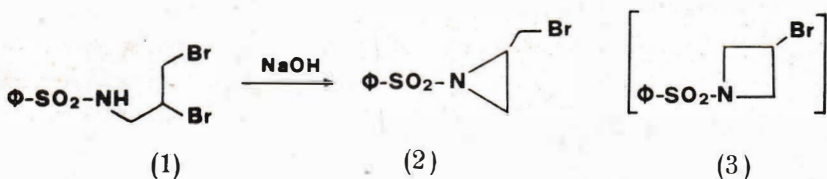


ΤΕΤΡΑΜΕΛΕΙΣ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΟΙ ΔΑΚΤΥΛΙΟΙ

Οι τετραμελείς δακτύλιοι δέν έχουν τόσο μεγάλη τάση, όσο οι τριμελείς, γιαυτό και έχουν ελαφρά μειωμένη δραστηριότητα. Η παρασκευή τους με κυκλοποίηση μιᾶς κατάλληλα υποκατεστημένης άκυκλης ένωσης είναι δυσκολότερη από τήν ανάλογη παρασκευή τῶν τριμελῶν δακτυλίων, ἐπειδή τὰ άτομα πού θά κλείσουν τό δακτύλιο βρίσκονται σέ σχετικά μεγάλες ἀποστάσεις, ἀκόμα καί στήν πιό εὐνοϊκή διαμόρφωση. Έτσι ἡ κυκλοποίηση τῆς Ν - φαινυλοσουλφονυλο - 2,3 - διβρωμοπροπυλαμίνης (1) δίνει μόνο τήν άζιριδίνη (2) καί ὄχι τήν άζετιδίνη (3) :



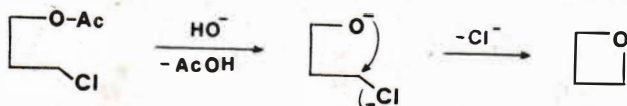
Αντίθετα, παρασκευές τετραμελῶν δακτυλίων μέ κυκλοπροσθήκη τύπου $[2\pi + 2\pi]$ γίνονται μέ εύκολία καί κυρίως φωτοχημικά.

3.1 Όξετάνια

Η μητρική ένωση ὀξετάνιο ὀνομάζεται καί τριμεθυλενοξείδιο.

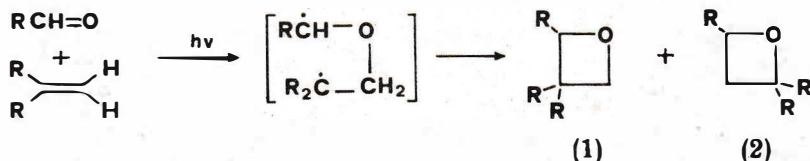
Παρασκευές

1. Τό ὀξετάνιο σχηματίζεται κατά τήν επίδραση άλκαλίων επί τῆς 3 - χλωροπροπανόλης - 1 σέ μικρή άπόδοση, πού μπορεί νά αύξηθεί κατά πολύ άν χρησιμοποιηθεί ὁ ὀξικός έστέρας τῆς άλκοόλης:

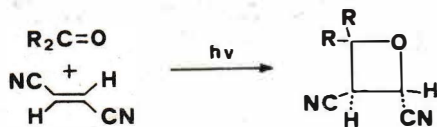


Τό δξικό δξύ πού σχηματίζεται κατά τήν ἀρχική ύδρόλυση τοῦ ἐστέρα φαίνεται ὅτι περιορίζει τή δυνατότητα σχηματισμοῦ ἀνιόντος τῆς ἀλκοόλης, μέ ἀποτέλεσμα νά εὐνοεῖται ἡ κυκλοποίηση σέ σχέση μέ τή διαμοριακή ἀντίδραση, πού ὁδηγεῖ σέ σχηματισμό πολυμερῶν.

2. Ὁξετανικά παράγωγα παρασκευάζονται κατά τήν ἐπίδραση ὑπεριώδους φωτός ἐπί μίγματος καρβονυλικῶν ἐνώσεων καί ἀλκενίων (ἀντίδραση Paterno - Büchi).

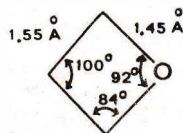


Ἡ ἀντίδραση αὐτή γίνεται μέ τή μεσολάβηση ἑνός εὐαίσθητοποιητῆ (*triplet sensitizer*) καί χωρεῖ μέσω μιᾶς διρρίζας, πού ἐξηγεῖ τό σχηματισμό κατά προτίμηση τοῦ δξετανίου (1) ἀπό τή σταθερότερη διρρίζα (*regio-ἐκλεκτικότητα*), ἐνῶ τό ἰσομερές (2) σχηματίζεται σέ μικρά ποσά. Θά πρέπει ἔτις νά σημειωθεῖ ὅτι εἶναι γνωστές καί περιπτώσεις πού ἡ κυκλοπροσθήκη ἀκολουθεῖ τό σύγχρονο μηχανισμό, ὁπότε σύμφωνα μέ τούς κανόνες Woodward - Hoffman εἶναι στερεοεὐδική ἀντίδραση:



Φυσικές καί φασματοσκοπικές ιδιότητες

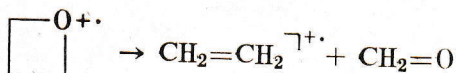
Τό δξετανίου εἶναι ἐπίπεδο μόριο, ρομβοειδοῦς σχήματος, μέ τίς ἀκόλουθες διαστάσεις καί γωνίες:



Ἡ ἐπιπεδότητα τοῦ δξετανίου, σέ ἀντίθεση μέ τό πτυχωμένο κυκλοβουτάνιο, ἀποδίδεται στό γεγονός ὅτι οἱ ἀλληλεπιδράσεις τῶν H τῶν γειτονικῶν μεθυλενικῶν δμάδων δέν εἶναι τόσο ἔντονες, ὅσο στό κυκλοβουτάνιο, ἐπειδή μεσολαβεῖ τό ἑτεροάτομο.

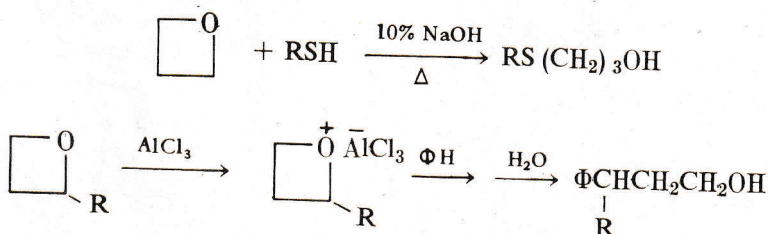
Στά φάσματα NMR τὰ α - μεθυλενικά Η συντονίζονται σέ 5,3 καί τὰ β - σέ 7,3 τ.

Ἡ σπουδαιότερη διάσπαση τοῦ δξετανίου στά φάσματα μαζῶν δίνει αἰθυλένιο καί φορμαλδεϋδη, μέ τό φορτίο στό αἰθυλένιο:



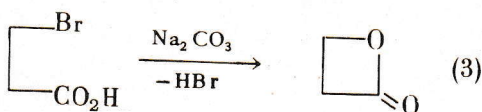
Χημικές ἰδιότητες

Τά δξετάνια ἔχουν γενικά ἀνάλογη χημική συμπεριφορά μέ τὰ δξειράνια, ἀλλά στίς ἀντιδράσεις μέ πυρηνόφιλα ἀντιδραστήρια ἀπαιτοῦνται ἐντονότερες συνθήκες. Ἀντίθετα, μέ ἠλεκτρονιόφιλα ἀντιδραστήρια ἡ διάνοιξη τοῦ δακτυλίου γίνεται εὐκολότερα. Οἱ ἀντιδράσεις τῶν δξετανίων χρησιμοποιοῦνται ἰδιαίτερα σέ περιπτώσεις ἀνοικοδομήσεως τοῦ ἀνθρακικοῦ σκελετοῦ κατὰ τρία ἄτομα C.

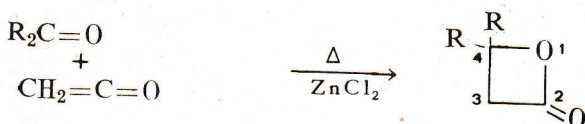


Παράγωγα

Τά πιό ἐνδιαφέροντα δξετανικά παράγωγα εἶναι οἱ δξετανόνες - 2 ἢ β - λακτόνες (3). Παρασκευάζονται εἴτε ἀπό β - ἀλογονοξέα μέ ἥπια ἀλκαλικά μέσα,

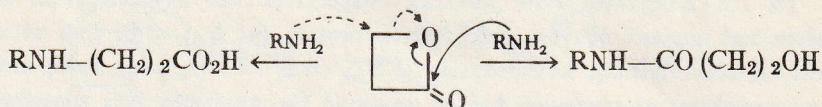


εἴτε μέ συμπύκνωση κετένης καί καρβονυλικῶν ἐνώσεων θερμικά, παρουσία δξινῶν καταλυτῶν:



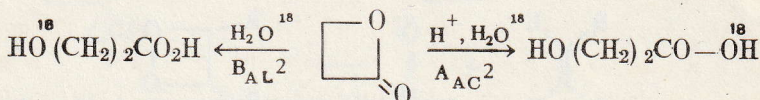
Ἡ δξετανόνη - 2 ἢ προπιολακτόνη εἶναι πολύ δραστική ἔνωση καί πολυμερίζεται εὐκολά. Ἀντιδρᾷ μέ διάφορα πυρηνόφιλα ἀντιδραστήρια κατὰ δύο

τρόπους: με αμίνες π.χ. υφίσταται αμίνόλυση κατά τό σχήμα:



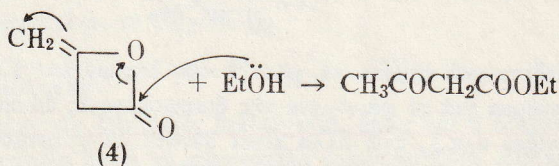
Ἡ θέση προσβολῆς ἐξαρτᾶται ἀπό τήν ἀμίνη, τό διαλύτη καί συχνά ἀπό τή σειρά ἀναμίξεως τῶν ἀντιδραστηρίων.

Ἀνάλογα μέ τήν αμίνόλυση χωρεῖ καί ἡ ὑδρόλυση:



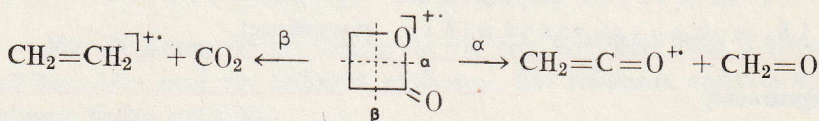
Σέ ἰσχυρά δξίνο περιβάλλον λειτουργεῖ ὁ μηχανισμός A_{AC}^2 , ἐνῶ σέ οὐδέτερο ὁ ἐξαιρετικά σπάνιος B_{AL}^2 . Τά προϊόντα, ἔπως καί στήν ὑδρόλυση μέ ἄλλους μηχανισμούς*, εἶναι ὅμοια, τό 3-ὑδροξυπροπιονικό ὄξύ, ἂν ὁμως χρησιμοποιοῦνται H_2O^{18} προκύπτουν ὄξεα μέ διαφορετική ἐπισήμανση, πού μποροῦν νά διαφοροποιηθοῦν μέ τά φάσματα μαζῶν (ὄχι μέ τό μοριακό ἰόν, ἀλλά μέ τό θραῦσμα $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$). Ἐπίσης ὀπτικά ἐνεργά 4-ἀλκυλοπαράγωγα ὑδρολύονται μέ διατήρηση τῆς δομῆς τοῦ *C κατά τό μηχανισμό A_{AC}^2 (καί B_{AC}^2 , A_{AC}^1), ἐνῶ κατά τόν B_{AL}^2 παρατηρεῖται ἀναστροφή κατά Walden. Ἡ ὑδρόλυση γίνεται τόσο εὐκόλα, ὥστε ἀκόμα καί μέ διάλυμα NaCl σχηματίζεται 3-χλωροπροπιονικό ὄξύ.

Ὄξετανονικό παράγωγο εἶναι καί ἡ διμερῆς κετένη (4), πού κατά τήν ἐπίδραση αἰθανόλης δίνει σέ πολύ καλή ἀπόδοση ἀκετοξικό αἰθυλεστέρα.



Τό φάσμα NMR τῆς ὄξετανόνης δίνει δύο τριπλές κορυφές σέ 6,5 γιά τά πρωτόνια τοῦ C-3 καί 5,8 τ γιά τά πρωτόνια τοῦ C-4.

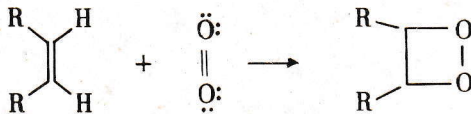
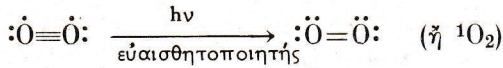
Στό φάσμα μαζῶν ἐκτός ἀπό τήν τυπική συμπεριφορά τῶν ὄξετανίων (θραῦση α) ἐμφανίζεται καί κατιονικό θραῦσμα κετένης (θραῦση β):



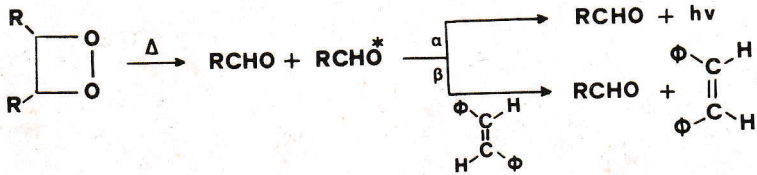
* Σέ βασικό περιβάλλον λειτουργεῖ ὁ B_{AC}^2 , ἐνῶ σέ ἀσθενές δξίνο περιβάλλον ὁ A_{AC}^1 .

3.2 1,2 - Διοξετάνια Υπάρχει και άλλη;

Τά 1,2 - διοξετάνια είναι κυκλικά υπεροξειδία πού σχηματίζονται από αλκένια και μοριακό οξυγόνο άπλης καταστάσεως (μέ $S_{O_2} = 0$, ενώ τό κανονικό O_2 είναι τριπλής καταστάσεως μέ $S_{O_2} = 1$). Τό O_2 στην άπλή κατάσταση προκύπτει φωτοχημικά από τό κανονικό O_2 , παρουσία ενός ευαισθητοποιητή* και προστίθεται στερεοειδικά στο διπλό δεσμό:



Τά 1,2 - διοξετάνια είναι άσταθή και αθόρμητα ή μέ ήπια θέρμανση άποσυντίθενται σε δύο καρβονυλικές ένώσεις, ή μία από τίς όποιες είναι στή διεγερμένη τριπλή κατάσταση. Η τελευταία είτε επανέρχεται στή βασική κατάσταση μέ έκπομπή φωτός (χημική φωταύγεια, όδός α) είτε είναι δυνατό νά μεταδώσει τήν επιπλέον ενέργεια πού περιέχει σ' ένα άλλο μόριο (όδός β), προκαλώντας μία «φωτοχημική αντίδραση χωρίς φώς».



Διάφορα 1,2 - διοξετανικά παράγωγα, μεταξύ των όποιων και 1,2 - διοξετανόνες - 3, είναι υπεύθυνα για τό φαινόμενο τής βιοφωταύγειας όρισμένων όργανισμών (πυγολαμπίδες κλπ.), ενώ άλλα είναι δυνατό νά χρησιμοποιηθούν για τήν παραγωγή «ψυχρού φωτός» (βλ. και τμ. 9.1).

3.3 Θειετάνια

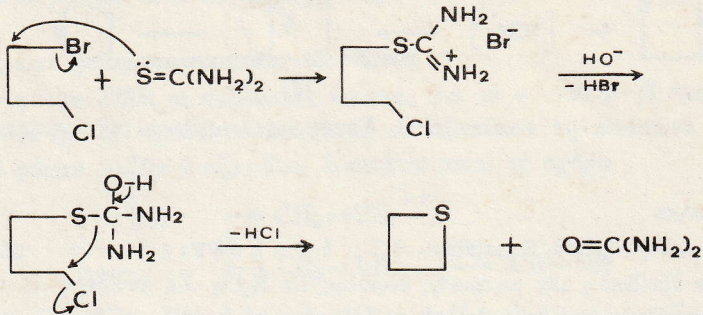
Τό θειετάνιο όνομάζεται και τριμεθυλενοσουλφίδιο ή 1,3 - προπυλενοσουλφίδιο (θειαιθέρας).

Παρασκευή

Θειετανικά παράγωγα γενικά παρασκευάζονται από 1,3 - δισαλογονωμέ-

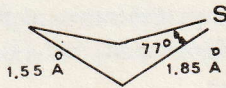
* Συνήθως χρησιμοποιείται τό όργανικό χρώμα "Rose Bengal".

να αλκάνια με Na_2S ή θειουρία και άλκαλι:



Φυσικές και φασματοσκοπικές Ιδιότητες

Τό θειετάνιο, σε αντίθεση με τό δξετάνιο, είναι πτυχωμένο μόριο με τίς έξής διαστάσεις:

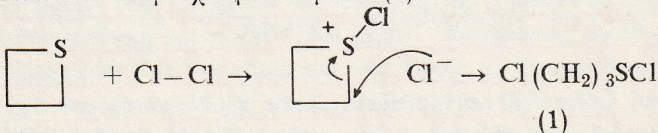


Η πτύχωση γίνεται μεγαλύτερη στά S-όξυπαράγωγα του θειετανίου (σουλφοξείδια, σουλφόνες), όπου οι στερεοχημικές άλληλεπιδράσεις των γειτονικών Η γίνονται πιο έντονες.

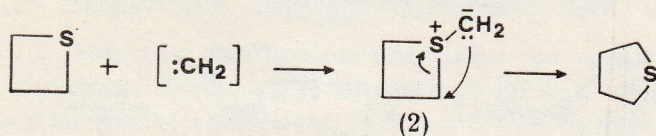
Τό φάσμα NMR του θειετανίου παρουσιάζει δύο πολλαπλές κορυφές στά 6,6 και 6,8 τ, γιά τά α- και β-Η. Στο φάσμα μαζών παρατηρείται σχηματισμός $\text{CH}_2=\text{S}^{++}$ και $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, σε αντίθεση με τό δξετάνιο, όπου τό φορτισμένο θραύσμα είναι τό $\text{CH}_2=\text{CH}_2^{1+}$.

Χημικές Ιδιότητες

Ό θειετανικός δακτύλιος διανοίγεται, όπως και ό δξετανικός, εύκολότερα με ήλεκτρονιόφιλα παρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Ειδικά με χλώριο σχηματίζεται τό σταθερό χλωροσουλφίδιο (1):



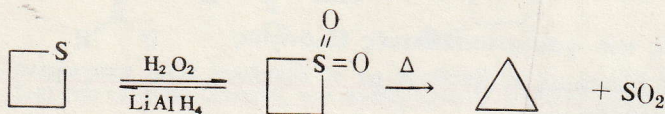
Μιά αντίδραση γενικής εφαρμογής γιά τούς θειαιθέρες είναι ή διεύρυνση του δακτυλίου κατά την επίδραση καρβενίων. Σάν ένδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται ύλidia του S (2):



Τά θειετάνια με νικέλιο κατά Raney μετατρέπονται σε προπανικά παράγωγα.

Παράγωγα

Η σουλφόνη του θειετανίου, 1,1-διοξυθειετάνιο, προκύπτει κατά την οξείδωση της μητρικής ένωσης με H_2O_2 . Σε αντίθεση με τις αλειφατικές σουλφόνες το διοξυθειετάνιο ανάγεται με LiAlH_4 σε θειετάνιο:

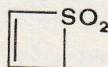


Με θέρμανση αποβάλλει SO_2 και μετατρέπεται σε κυκλοπροπάνιο.

Τό θειετάνιο (3) και η σουλφόνη του (4) έχουν παρασκευασθεί και είναι ιδιαίτερα δραστικές ενώσεις



(3)



(4)

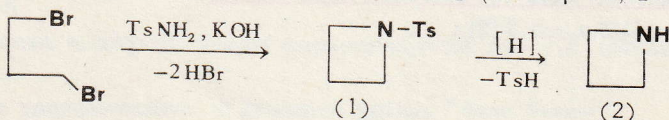
Τά σουλφοξείδια και οι σουλφόνες (αλειφατικά, αρωματικά και έτεροκυκλικά) δίνουν έντονες και πολύ χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα φάσματα IR. Τά σουλφοξείδια μία στά 1055-1000 ($\nu \text{S}=\text{O}$) και οι σουλφόνες δύο στά 1300 (ασύμμετρη) και 1135 cm^{-1} (συμμετρική, $\nu \text{O}=\text{S}=\text{O}$).

3.4 Άζετιδίνες

Η άζετιδίνη ονομάζεται και τριμεθυλενιμίγη.

Παρασκευές

Η μητρική ένωση (2) σχηματίζεται κατά τη θέρμανση του δις-υδροχλωρικού άλατος της τριμεθυλενοδιαμίνης, σε μικρή όμως απόδοση. Γενικότερη εφαρμογή βρίσκει η κυκλοποίηση 1,3-διβρωμοπροπανικών παραγώγων με π-τολουολοσουλφοναμίδιο, π- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$ (τοσλαμίδιο, Ts-NH₂)



(1)

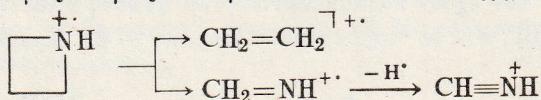
(2)

Τό προϊόν (1) αν και σουλφοναμίδιο δέν υδρολύεται με άλκαλι, γιαυτό' ανάγεται με νάτριο και αιθανόλη πρὸς τήν άζετιδίνη (2).

Φυσικές καί φασματοσκοπικές ιδιότητες

Στό φάσμα NMR οί πολλαπλές κορυφές γιά τά α - καί β - H εμφανίζονται στά 6,5 καί 7,7 τ, ένῶ τό άμινικό H σέ 6,0 τ.

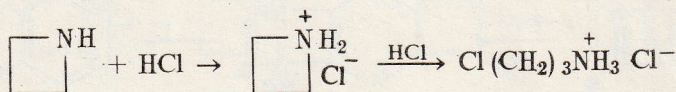
Στό φάσμα μαζῶν ή άζετιδίνη διασπάται κατά τό σχήμα



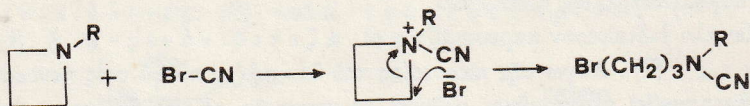
Ο βασικός χαρακτήρας τής άζετιδίνης (pK_α 11,3) είναι αύξημένος σέ σχέση με τίς άκυκλες δευτεροταγείς άμίνες, έπειδή τό ήλεκτρονικό ζεύγος του N είναι λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένο.

Χημικές ιδιότητες

Η άζετιδίνη συμπεριφέρεται σάν δευτεροταγής άμίνη, δίνει θμως καί αντίδράσεις διανοίξεως του δακτυλίου, όπως ή άζιριδίνη:



Ένδιαφέρον παρουσιάζει κι ή επίδραση θρωμοκυανίου σέ N - άλκυλοαζετιδίνες. Η αντίδραση έχει γενική εφαρμογή στις τριτοταγείς άμίνες (von Braun).



Τό προϊόν πού προκύπτει με υδρόλυση καί άποκαρβοξυλίωση μετατρέπεται σέ δευτεροταγή άμίνη, Br(CH₂)₃NHR. Αντιδράσεις αύτου του είδους βρίσκουν έφαρμογή στον προσδιορισμό τής δομής με άποικοδόμηση πολυπλόκων άζωτούχων προϊόντων, όπως τά άλκαλοειδή (κεφ. 14).

Πυρόλυση τής άζετιδίνης δίνει, όπως στα φάσματα μαζῶν, αιθυλένιο καί τήν άσταθή μεθυλενιμίνη, CH₂=NH, πού άνιχνεύθηκε φασματοσκοπικά σέ χαμηλές θερμοκρασίες. Πυρολύσεις πού οδηγούν στό σχηματισμό σχετικά άσταθῶν προϊόντων γίνονται με μιά νέα τεχνική, τή στυγμιαία πυρόλυση στό κενό (flash vacuum pyrolysis), πού χρησιμοποιεί

τίς ἐξῆς πειραματικές συνθήκες: ψηλή θερμοκρασία, ἐλάχιστο χρόνο θερμάνσεως, ψηλό κενό καί συλλογή τῶν προϊόντων σέ χαμηλή θερμοκρασία, τοῦ ὑγροῦ ἀζώτου. Μὲ κατάλληλες συσκευές ἢ στιγμιαία πυρόλυση στό κενό ἔχει ἀποκτήσει καί παρασκευαστική σημασία.

Παράγωγα

Οἱ ἀκόρεστες ἐνώσεις ἀζέτη (3), ἀζετινη-1 (4) καί ἀζετινη-2 (5) δέν ἔχουν παρασκευαστεῖ, ἐνῶ γνωστή εἶναι ἡ 2-φαινυλοβενζ [b] ἀζέτη (6), πού σέ θερμοκρασία πάνω ἀπὸ -40° διμερίζεται.



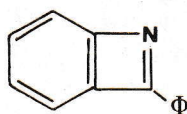
(3)



(4)

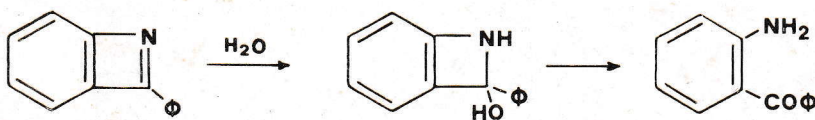


(5)



(6)

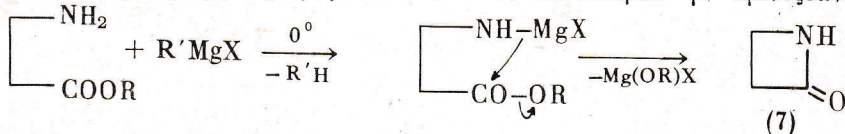
Ἡ 2-φαινυλοβενζ [b] ἀζέτη εἶναι πολὺ δραστική. Ἀντιδρᾶ εὐκόλα μὲ πυρηνόφιλα, μὲ ἀνόρθωση τοῦ δεσμοῦ $C=N$ καί διάνοιξη τοῦ δακτυλίου:



Ὁ δεσμός $C=N$ εἶναι ἰσχυρὰ διενόφιλος καί τὰ προϊόντα προσθήκης κατὰ Diels - Alder μποροῦν νά μετατραποῦν σέ παράγωγα μὲ ὀκταμελὴ δακτύλιο. Ἐπίσης ἀντιδρᾶ σάν διπολόφιλο μὲ διάφορα 1,3-δίπολα (τμ. 5.2) καί τελικὸ σχηματισμὸ ἑπταμελῶν δακτυλίων.

Μεγάλο ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν οἱ ἀζετιδινονες-2 ἢ β-λακτάμες (7). Λόγω τῆς παρουσίας τοῦ δακτυλίου αὐτοῦ στίς πενικιλίνες ἔχουν ἀναπτυχθεῖ πολυάριθμες μέθοδοι παρασκευῆς, οἱ σπουδαιότερες ἀπὸ τίς ὁποῖες εἶναι οἱ ἐξῆς:

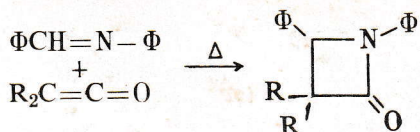
1. Ἐπίδραση ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων ἐπὶ ἐστέρων β-ἀμινοξέων:



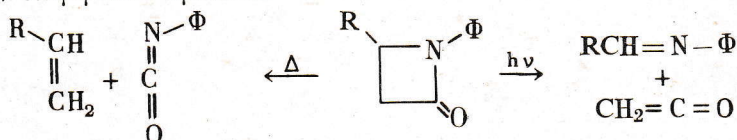
(7)

Ἡ ἀντίδραση χωρεῖ ἱκανοποιητικά, ὅταν ἡ ὀργανομαγνησιακὴ ἔνωση δέν ἔχει ἰσχυρὸ πυρηνόφιλο χαρακτήρα, ὅποτε δέν προσβάλλει τὸ ἐστερικό καρβονύλιο, ἀλλὰ δρᾶ σάν βάση. Τέτοια κατάλληλη ἔνωση εἶναι τὸ μεσιτυλομαγνησιοδρωμίδιο ($R' = 2, 4, 6$ -τριμεθυλοφαινύλιο).

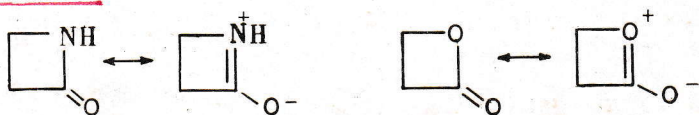
2. Θερμικὴ κυκλοπροσθήκη κετενῶν καί θάσεων τοῦ Schiff:



Οι β-λακτάμες είναι πολύ δραστικότερες από τα άκυκλα αμίδια και τις ανώτερες λακτάμες, αλλά όχι τόσο όσο οι β-λακτόνες. Γενικά ο β-λακταμικός δακτύλιος διανοίγεται εύκολα με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια (σχάση άκυκλου), καθώς και με θέρμανση ή φωτόλυση. Οι δύο τελευταίες διασπάσεις δίνουν διαφορετικά προϊόντα:

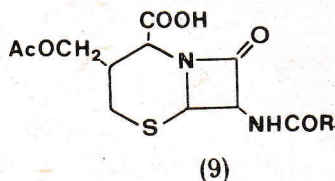
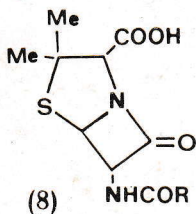


Κοινό φασματοσκοπικό χαρακτηριστικό των β-λακταμών και των β-λακτονών είναι η ψηλή καρβονυλική απορρόφησή τους στα φάσματα IR, που αποδίδεται στην αδυναμία εμφάνισης πολικών δομών συντονισμού, λόγω της τάσης του δακτυλίου*.



Άντιβιοτικά με β-λακταμικό δακτύλιο

Στην κατηγορία αυτή των αντιβιοτικών ανήκουν δύο τάξεις με έντονες βακτηριοστατικές ιδιότητες, που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη θεραπευτική, οι πενικιλίνες (8) και οι κεφαλοσπορίνες (9).



* Αν και η πρώτη ανακοίνωση για τη δράση της πενικιλίνης έγινε από

* Οι πολικές δομές συντονισμού μειώνουν τη συχνότητα δονήσεως. Σε ορισμένες α-λακτάμες και α-λακτόνες που είναι γνωστές, οι καρβονυλικές απορροφήσεις φθάνουν αντίστοιχα ως 1840 και 1900 cm⁻¹, γιατί στους τριμελείς αυτούς δακτυλίους οι πολικές δομές συντονισμού εύνοούνται ακόμα λιγότερο απ' ό,τι στους τετραμελείς δακτυλίους.

τό Fleming τό 1929, οί θεραπευτικές της ιδιότητες in vivo διαπιστώθηκαν τό 1940 από τούς Florey και Chain, πού τήν απομόνωσαν σέ ακάθαρτη μορφή από τό μύκητα *Penicillium notatum*. Από τότε ή πενικιλίνη άρχισε νά παράγεται σέ βιομηχανική κλίμακα, από καλλιέργειες νέων μορφών (στελέχη) του μύκητα, πού συνθέτουν πενικιλίνη σέ μεγάλες ποσότητες. Η παραλαβή τής πενικιλίνης βασίζεται σέ έκχυλίσεις μέ ψυχρούς διαλύτες, λόγω τής μεγάλης εύαισθησίας του μορίου. Στο εμπόριο φέρεται σάν άλας, πού είναι σταθερότερο, ιδίως στην κρυσταλλική μορφή.

Οί πενικιλίνες και οί κεφαλοσπορίνες, πού παράγονται από άλλους μύκητες, δρουν παρεμποδίζοντας τή σύνθεση των κυτταρικών τοιχωμάτων των βακτηρίων. Οί έρευνες στή χημεία και βιοχημεία αυτών των αντιβιοτικών συνεχίζονται άμείωτες, ιδίως από τότε πού διαπιστώθηκε ότι δρισμένα βακτήρια έμφανίζουν στελέχη άνθεκτικά στή δράση των αντιβιοτικών. Η άνθεκτικότητα αυτή οφείλεται στην ικανότητα των βακτηρίων νά παράγουν τό ένζυμο πενικιλάση, πού υδρολύει τό λακταμικό δακτύλιο.

Υπάρχουν πολλά είδη πενικιλίνης, ανάλογα μέ τήν ομάδα R (ό μητρικός δακτύλιος ονομάζεται penam, ένω τής κεφαλοσπορίνης cephem). Η πιό διαδεδομένη πενικιλίνη υπήρξε ή πενικιλίνη - G, όπου $R = C_6H_5CH_2$. Τελευταία οί φυσικές πενικιλίνες τείνουν νά έκτοπισθοϋν από τίς δραστικότερες ήμισυνθετικές, πού παρασκευάζονται μέ τήν προσθήκη στίς καλλιέργειες των βακτηρίων των καταλλήλων οξέων, πού δημιουργοϋν τούς νέους άμιδικούς δεσμούς —NH—COR και τίς νέες πενικιλίνες.

Η χημεία των αντιβιοτικών μέ β - λακταμικό δακτύλιο είναι έξαιρετικά πολύπλοκη κι ή πρώτη συνθετική παρασκευή τής πενικιλίνης έχει μείνει ιστορική (Sheehan). Επίσης πολύπλοκη είναι και ή βιοσύνθεσή τους, πού γίνεται από τήν κυστεΐνη, τή θαλίνη και τό κατάλληλο οξύ.