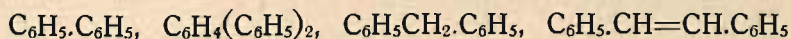
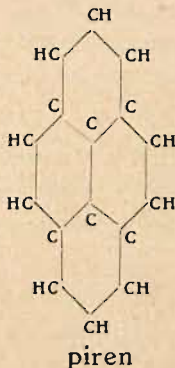
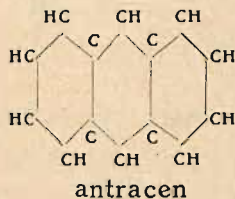


dalej, na reszty aromatyczne, wskutek czego dochodzimy do węglowodorów, zawierających w cząsteczce dwa lub więcej pierścieni benzenowych, związanych ze sobą bezpośrednio, lub zapomocą reszt alifatycznych:



2. z naczelných węglowodorów o pierścieniach skondensowanych, jak naftalen, antracen, piren:

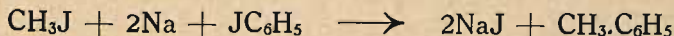


i inne, rozumując analogicznie do poprzedniego.

Benzen i jego homologi.

Otrzymywanie homologów benzenu:

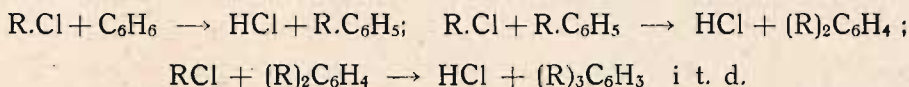
1. Z pochodnych chlorowcowych alifatycznych i aromatycznych pod działaniem sodu (Fittig i Tollens, 1864; porównaj str. 27):



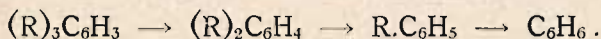
Posiłkując się tą metodą, można przyczepić do pierścienia tak jeden łańcuch boczny, jak również i więcej, lub istniejące przedłużyć.

W sensie teoretycznym posiada ona to znaczenie, że ze znanej chlorowcopochodnej aromatycznej otrzymujemy węglowodór o oznaczonych pozycji łańcucha bocznego.

2. Z pochodnych chlorowcowych alifatycznych i węglowodorów aromatycznych w obecności bezwodnego chlorku glinowego (Friedel i Crafts, 1877). Pod wpływem AlCl_3 ma miejsce nie tylko stopniowa wymiana wodorów pierścienia przez alkyle, np.:

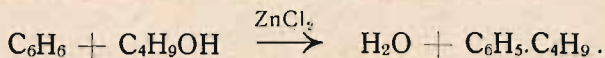


lecz również i odszczepienie łańcuchów bocznych:



Mimo te komplikacje, powodujące otrzymywanie mieszanin, metoda powyższa posiada znaczenie praktyczne tak w zastosowaniu do wytwarzania węglowodorów, jak i pewnych innych związków aromatycznych.

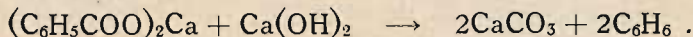
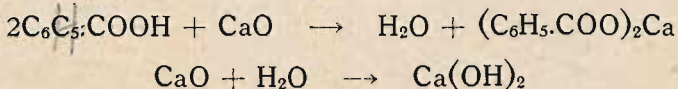
3. Z alkoholów nasyconych, zwłaszcza o cięższych cząsteczkach, i węglowodorów aromatycznych pod działaniem środków odwadniających, jak chlorek cynku, kwas siarkowy:



4. Z bromków lub jodków arylomagnezowych (arylem nazywamy jednowartościową resztę aromat., składającą się z węgla i wodoru) i siarczanów alkylowych:

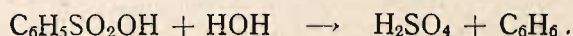


5. Z kwasów aromatycznych, przez ich suchą destylację z tlenkiem wapniowym (porównaj str. 28), a to w myśl reakcyj nast.:



podobnie: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$; $\text{R.C}_6\text{H}_4\text{COOH} \rightarrow \text{R.C}_6\text{H}_5$.

6. Z kwasów sulfonowych, poddając je działaniu przegrzanej pary wodnej w obecności kwasu siarkowego lub fosforowego:



7. Z pewnych tlenowych związków aromatycznych, jak np. z fenolów, ketonów, przez redukcję:



8. Ze smoły węglowej. Smoła lub maź węglowa nazywana inaczej pogazową, otrzymywana jako jeden z produktów suchej destylacji węgla kamiennego (p. str. 36), jest to mieszanina bardzo złożona. Dotychczas udało się wydostać z niej więcej niż 150 związków organicznych, w których przeważną liczbę stanowią połączenia aromatyczne karbocykliczne, a także i heterocykliczne o charakterze obojętnym, zasadowym i kwaśnym, jak węglowodory, aminy, siarkowe i azotowe połączenia heterocykliczne, fenole i inne. Większość tych związków nie znajduje się w węglu kamiennym, lecz tworzy się podczas suchej destylacji z połączeń alifatycznych pierwotnie w nim zawartych wskutek procesów pirogenetycznych.

To tłumaczenie ich powstawania znajduje swe potwierdzenie w znanych nam reakcjach kondensacji acetyleny i pewnych jego homologów na węglowodory aromatyczne oraz w podobieństwie pod względem składu do mazi węglowej smoły, wytwarzanej przez poddawanie ropy naftowej wysokiej temperaturze (S m o l e ŋ s k i, 1922).

Smoła węglowa jest materiałem bardzo cennym, duża bowiem liczba związków w niej zawartych posiada wybitne znaczenie przemysłowe, jako rozpuszczalniki, jako paliwo, głównie zaś jako produkty wyjściowe do wyrobu barwników, środków leczniczych, materiałów wybuchowych i wielu innych.

Racjonalna przeróbka smoły, prowadzona w celu wydzielenia z niej składników, odbywa się zapomocą destylacji, jak również i z udziałem metod chemicznych. Pierwszą podstawową operacją jest destylacja cząstkowa, z której uzyskują zazwyczaj cztery frakcje o nast. temperaturach wrzenia:

1. Olej lekki do 170°
2. Olej średni od 170 do 230°
3. Olej ciężki od 230 do 270°
4. Olej antracenowy . . od 270 do 330°

w przyrządzie destylacyjnym pozostaje po ostygnięciu smoła twarda czyli pak, z którego wyrabiają asfalt sztuczny.

Z czterech wymienionych wyżej frakcyj interesuje nas w tym rozdziale olej lekki, gdyż głównie w nim znajduje się benzen i jego homologi; o ważniejszych związkach wyosobnianych z frakcyj pozostałych znajdziemy wzmianki w odpowiednich miejscach wykładu. Przez kilkakrotną destylację cząstkową oleju lekkiego i oczyszczanie, otrzymanych frakcyj od znajdujących się w nich substancyj zasadowych i kwaśnych, zapomocą kwasu siarkowego i ługu sodowego, zostaje wyodrębniony benzen handlowy, dalej toluen, trzy izomeryczne ksyleny w jednej frakcji. Mieszanina produktów, pozostała po usunięciu pierwszych dwóch węglowodorów, a więc zawierająca porcję ksylenową i składniki wyżej wrzące, nosi nazwę „solwent nafty” i służy jako rozpuszczalnik.

Słowniktwo. Własności.

Prawidłowe słowniktwo węglowodorów aromatycznych tworzymy z nazw rodników, stanowiących łańcuchy boczne i węglowodoru podstawowego. Wiele jednak węglowodorów, jak i wogóle związków aromatycznych, posiada oprócz tego nazwy przypadkowe, przypominające przeważnie materiały, z których po raz pierwszy były otrzymane. Dla alkylobenzenów przykłady nazw mogą być nast. metylobenzen czyli toluen (otrzymany z balsamu toluńskiego), dwumetylobenzeny 1, 2; 1, 3; 1, 4, czyli o, m i p ksyleny (otrzymane z olejów, powstałych przez suchą destylację drzewa — ξύλη) i t. p. (patrz nazwy w tab. własn. fiz.).

Alkylobenzeny są to bezbarwne ciecze lub ciała stałe o swoim zapachu, destylujące się bez rozkładu. Posiadają one zdolność rozpuszczania w sobie licznych substancyj, jak np. siarki, fosforu, tłuszczów, żywic, kauczuku, same zaś w wodzie są praktycznie nierozpuszczalne, w alkoholu i w eterze rozpuszczają się dobrze, zwłaszcza węglowodory niższe. Palą się płomieniem kopącym.

Tabela własności fizycznych nasyconych węglowodorów aromatycznych.

Wzór sum.	B u d o w a	Poz. łań. boc.	N A Z W A	Temperatura		Gęstość
				topn.	wrz.	
C_6H_6	C_6H_6		Benzen	5,4	80,2	0,894
C_7H_8	C_6H_5, CH_3		Toluen	—102	110,8	0,884
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$	1, 2	o-Ksylene	—28	144	0,890
"	"	1, 3	m- "	—53	139	0,878
"	"	1, 4	p- "	13	138	0,880
C_9H_{12}	C_6H_5, C_2H_5		Etylobenzen	—93	136	0,884
"	$C_6H_3(CH_3)_3$	1, 2, 3	Hemimeliten		175	
"	"	1, 2, 4	Pseudokumen		168,2	0,889
"	"	1, 3, 5	Mezetylen	—57,5	164,1	0,877
"	CH_3, C_6H_4, C_2H_5	1, 2	o-Metyloetylobenzen		159	
"	"	1, 3	m- "		159	0,869
"	"	1, 4	p- "		162,5	0,869
"	C_6H_5, C_3H_7		Propylobenzen		185	0,881
"	$C_6H_5, CH(CH_3)_2$		Kumen		153	0,879
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$		Izoduren		195	0,896
"	"	1, 2, 3, 5	Duren	80	192	0,838
"	$CH_3, C_6H_4, CH(CH_3)_2$	1, 2, 4, 5	o-Cymen		157	0,858
"	"	1, 2	m- "		175	0,865
"	"	1, 3	p- "	—73,5	177,3	0,870
"	"	1, 4	Butylobenzen		180	0,875
$C_{11}H_{16}$	C_6H_5, C_4H_9		Amylobenzen		202	0,860
$C_{12}H_{18}$	C_6H_5, C_3H_{11}		Sześciometylobenzen	164	264	
	$C_6(CH_3)_6$					

Pod względem chemicznym wodory pierścienia w alkylobenzenach zachowują się typowo aromatycznie, łańcuchy boczne natomiast reagują jak węglowodory alifatyczne.

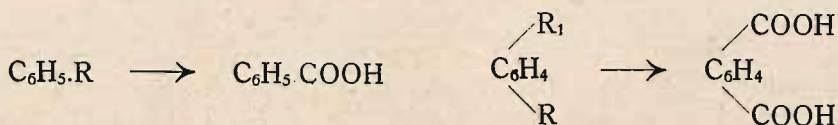
Chlorowce, zależnie od warunków działania, wstępować mogą bądź na miejsca wodorów pierścienia, bądź na miejsca wodorów, znajdujących się w łańcuchach bocznych.

Działanie stężonego kwasu azotowego, łatwiej jeszcze jego mieszaniny ze stężonym kwasem siarkowym, powoduje wymianę jednego, dwóch lub nawet trzech wodorów w pierścieniu na grupę NO_2 .

W stężonym kwasie siarkowym węglowodory te rozpuszczają się, a następnie ulegają sulfonowaniu, t. j. wymianie wodorów pierścienia przez reszty SO_2OH .

Reakcje powyższe potraktowaliśmy tu ogólnikowo, gdyż będą one przedmiotem rozważań szczegółowych w rozdziałach, dotyczących chlorowcówęglowodorów, nitrowęglowodorów i kwasów sulfonowych.

W stosunku do środków utleniających, jak roztwory nadmanganianu potasowego, mieszanina chromowa, rozcieńczony kwas azotowy, sam benzen jest odporny, wykazując trwałość swego pierścienia; w jego homologach doznają łatwo utlenienia łańcuchy boczne z takim rezultatem, że z każdego z nich pozostaje przy pierścieniu tylko grupa karboksylowa, np.:

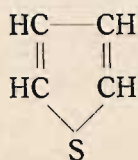


Posiłkując się zatem reakcją utleniania, na zasadzie otrzymanego z niej kwasu można stwierdzić liczbę i pozycję łańcuchów bocznych w wyjściowym węglowodorze.

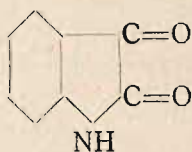
Uwodornienie alkylobenzenów następuje dosyć trudno; można je redukować na pochodne sześciometylenu zapomocą wodoru w obecności, działającego katalitycznie, sproszkowanego niklu lub metali grupy platyny i zapomocą jodowodoru.

Ważniejsze węglowodory:

Benzen (benzol) C_6H_6 . Ten tak teoretycznie jak i praktycznie najważniejszy naczelny węglowódor aromatyczny został po raz pierwszy wykryty w gazie świetlnym (F a r a d a y, 1825), następnie znaleziono go w smołe węglowej (A. W. H o f m a n n, 1845), która do dziś jest jedynym źródłem jego przemysłowego otrzymywania. Oczyszczając benzen techniczny drogą destylacji, nie możemy pozbyć się, stale w nim znajdujących się domieszki (około 0,5%), mającej temp. wrzenia bardzo do benzenu zbliżoną (84°), zwanej tiofenem o wzorze:



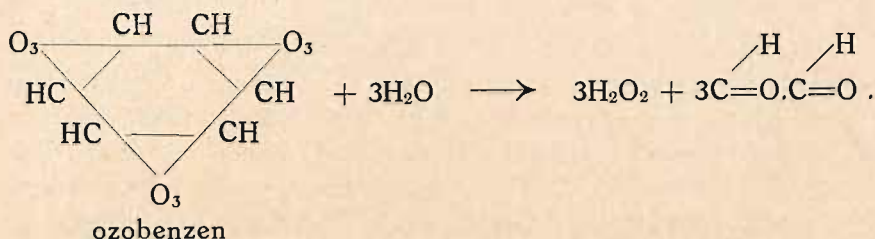
Obecność tiofenu łatwo wykazać, wstrząsając benzen handlowy z kwasem siarkowym ($1,84$) i niewielką ilością izatyny:



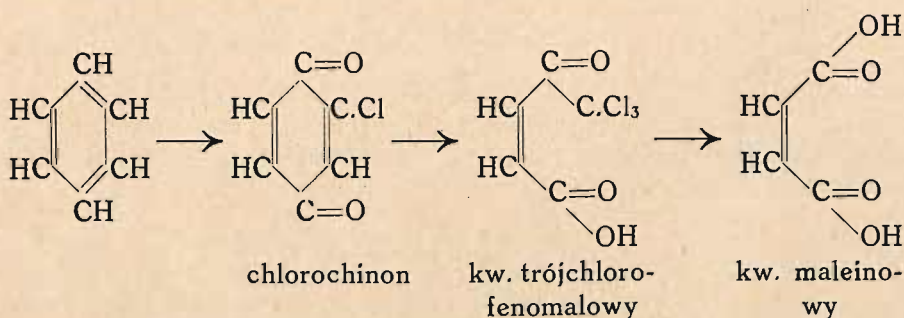
powstaje wówczas zabarwienie granatowe wskutek wytworzenia się barwnika indofeniny ($C_{24}H_{14}O_2N_2S_2$).

Dzięki temu, że tiofen rozpuszcza się łatwiej od benzenu w kwasie siarkowym, można się go pozbyć przez dłuższe wyklócanie benzenu handlowego ze stężonym H_2SO_4 .

Główne stałe fizyczne benzenu są umieszczone w tabelce własności fizycznych nasyconych węglowodorów aromatycznych; jego podstawowe cechy chemiczne zostały już niejednokrotnie zanotowane poprzednio. Obecnie należy zaznaczyć, że wodory w benzenie mogą być wymieniane przez chlorowce, a może on także w warunkach odpowiednich bezpośrednio przyłączać chlor lub brom. Wiąże się z trzema cząsteczkami ozonu, tworząc trójozonid, nazywany o z o b e n z e n e m, który, podobnie do innych ozonidów, rozkłada się pod wpływem wody, dając trzy cząsteczki glioksalu:



Odporny na pospolitsze środki utleniające, poddaje się benzen działaniu kwasu chlorowego, przechodząc kolejno w chlorochinon, kwas trójchlorofenomalowy i kwas maleinowy:



Benzen posiada liczne i różnorodne zastosowania. Używają go, jako rozpuszczalnika, do wyrobu lakierów, do ekstrakcji olejów, do prania chemicznego; jako materiał palny bywa stosowany w silnikach wybuchowych; służy jako produkt wyjściowy do fabrykacji pochodnych, jak sulfonowe, nitrowe, aminowe, które w dalszym ciągu są przerabiane na barwniki, preparaty lecznicze i inne.

Metylobenzen czyli toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ posiada także duże znaczenie techniczne, służy bowiem głównie do otrzymywania: trójnitrotoluenu — środka wybuchowego, nazywanego trotylem, odpowiadających mu amin — toluidyn, iminy kwasu o-sulfobenzoowego czyli sacharyny oraz chlorku benzylu, aldehydu i kwasu benzoowego.

Dwumetylobenzeny czyli ksyleny, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. Ze smoły węglowej możemy otrzymać frakcję, składającą się ze wszyst-

kich trzech izomerycznych ksylenów o znacznej przewodze (70 — 85%) odmiany meta. Mieszanina ta jest to ksylen zwykły, handlowy. Rozdzielenie izomerów nie może być dokonane zapomocą destylacji, gdyż ich temperatury wrzenia są do siebie zanadto zbliżone (patrz tabelkę). Stosunkowo najłatwiej można wyodrębnić, mający zastosowanie praktyczne, m-ksylen dzięki temu, że jego izomery szybciej niż on utleniają się podczas gotowania z rozcieńczonym kwasem azotowym. Wszystkie trzy izomery udaje się rozdzielić w sposób nast.: wstrząsanie ksylenu handlowego ze stęż. kwasem siarkowym daje w rezultacie niezmienny p-ksylen oraz w roztworze mieszaninę kwasów o i-m-ksylenosulfonowych; z roztworu ich soli sodowych najprzód wykrystalizowuje o-ksylenosulfonian; z wyodrębnionych sulfonianów nie trudno już przejść do węglowodorów.

Z trzech metyloizopropylobenzenów czyli cymenów najważniejszy jest p-cymen. Znajduje się w wielu olejkach eterycznych, możemy go również otrzymywać z szeregu związków terpenowych (typowe terpeny są to węglowodory $C_{10}H_{16}$, pochodne sześciometylenu), produktów szeroko w państwie roślinnem rozpowszechnionych. Znajomość budowy p-cymenu odegrała poważną rolę w badaniach nad konstytucją terpenów.

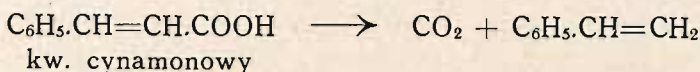
Pośród trójmetylobenzenów, $C_6H_3(CH_3)_3$, znajdujących się w mazi węglowej, zasługuje na uwagę odmiana symetryczna (1, 3, 5) — mezytylen. Można go, jak wiemy (patrz str. 96), otrzymywać z acetonu pod wpływem kwasu siarkowego, lub przez kondensację allylenu.

Sześciometylobenzen, $C_6(CH_3)_6$, otrzymuje się z toluenu i chlorku metylowego w obecności $AlCl_3$. Nie ulega on nitrującemu działaniu kwasu azotowego, ani sulfonującemu kwasu siarkowego, a to, rzecz jasna, wskutek tego, że wszystkie wodory pierścienia zostały zastąpione. Utlenia się na kwas melitowy o wzorze $C_6(COOH)_6$.

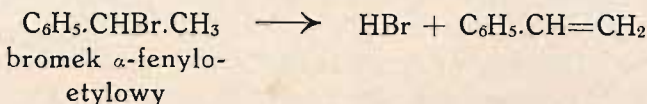
Alkyleno i alkynobenzeny.

Przedstawicielem alkylenobenzenów, a więc węglowodorów o łańcuchach bocznych z jednym wiązaniem etylenowym, jest fenyletylen czyli styren, $C_6H_5CH=CH_2$, występujący w styraksie (żywicy z drzewa *Liquidambar orientalis*). Otrzymują go:

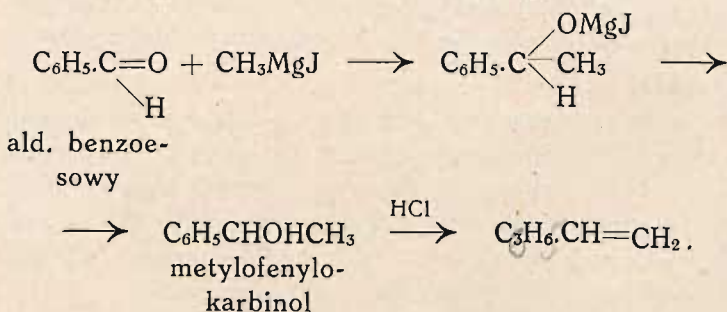
1. przez ogrzewanie kwasu cynamonowego z tlenkiem wapniowym:



2. przez odjęcie HBr od bromku α -fenyloetylowego:



3. przez odjęcie H_2O od metylofenylokarbinolu, który wytwarzają metodą Grignard'a z aldehydu benzoesowego:

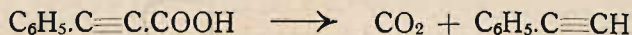


4. przez kondensację benzenu z etylenem w wysokiej temp.:



Świeżo otrzymany styren jest to ciecz bezbarwna o swoistym przyjemnym zapachu; wrze w temp. 146°. Oprócz cech węglowodoru aromatycznego posiada typowe własności olefin. Jedną z nich jest łatwość, z jaką styren ulega kondensacji: już samo przechowywanie na świetle, a szybciej ogrzewanie, sprowadza jego zmianę w bezkształtną przeświecającą masę elastyczną o nieznanym ciężarze cząsteczkowym, nazwaną *meta-styrenem*; ogrzewanie z kwasem solnym, lub działanie mieszaniny kwasów octowego i siarkowego, wywołuje bimeryzację na produkt ciekły — *dwu-styren*.

Naczelnym węglowodorem alkynowym jest *fenyloacetylen*, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}\equiv\text{CH}$, ciecz wrząca w temp. 140°, otrzymywana przeważnie z kwasu fenylopropionowego:

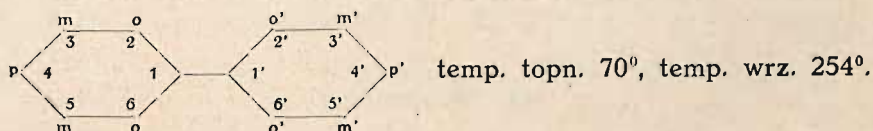


Atom wodoru, znajdujący się w łańcuchu bocznym, może, podobnie jak wodory acetylenu, ulegać wymianie przez metale.

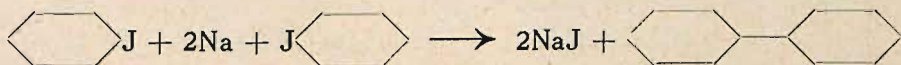
Węglowodory o dwóch i więcej pierścieniach benzenowych.

Zastępując w benzenie jeden lub więcej atomów wodoru arylami, dochodzimy do wzorów węglowodorów, których cząsteczka składa się z dwu lub kilku pierścieni. Jeżeli weźmiemy za punkt wyjścia węglowodory alifatyczne i ich wodory zamieniać będziemy na aryle, to również przejdziemy do węglowodorów o dwóch, trzech i t. d. pierścieniach benzenowych. Różnica pomiędzy temi dwiema kategoriami związków jest ta, że w pierwszych pierścienie są połączone ze sobą bezpośrednio, w drugich — zapomocą reszt alifatycznych.

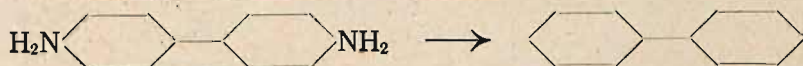
Najważniejszym węglowodorem w kategorji pierwszej jest fenylbenzen czyli dwufenyl, $C_{12}H_{10}$.



Dwufenyl tworzy się przez ogrzewanie benzenu do wysokiej temp.; Fakt ten tłumaczy jego obecność w smole węglowej. Otrzymują go z jodobenzenu i sodu:



Znane są liczne pochodne dwufenylu; z nich pewne poznamy w dalszym ciągu wykładu; dużą wartość posiada pochodna pp'-dwuaminowa — benzydyna, z której przez zastąpienie grup aminowych wodorami można też otrzymać dwufenyl:

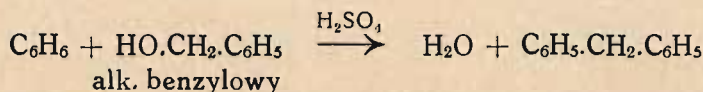
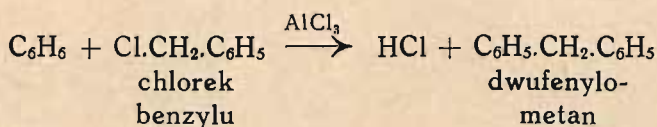
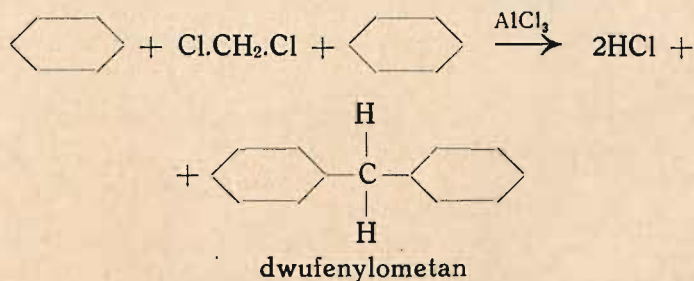


Z drugiej kategorji węglowodorów rozpatrzmy tylko najważniejsze w pojęciu teoretycznem, a których pochodne zarazem odgrywają poważniejszą rolę w praktyce. Węglowodory te reagują zgodnie ze swą budową: wodory pierścieni — jak w innych związ-

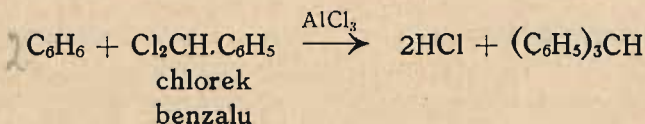
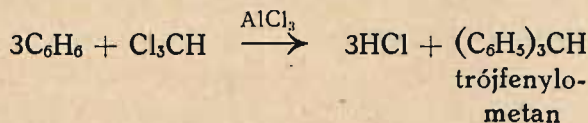
kach aromatycznych, wodory przy węglach, łączących te pierścienie — jak w węglowodorach alifatycznych.

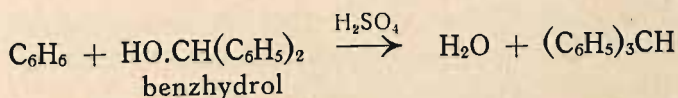
D w u f e n y l o m e t a n, $C_6H_5CH_2.C_6H_5$ i t r ó j f e n y l o m e t a n, $(C_6H_5)_3CH$. Związki te bywają otrzymywane sposobami analogicznymi: metodą Friedela i Craftsa, lub przez kondensację benzenu z odpowiednimi alkoholami aromatycznymi.

Dwufenylometan powstaje z benzenu i chlorku metylenu lub chlorku benzylu z udziałem chlorku glinowego, a także z benzenu i fenylokarbinolu czyli alkoholu benzyłowego pod wpływem środków odciągających wodę, jak P_2O_5 , H_2SO_4 i t. p.:

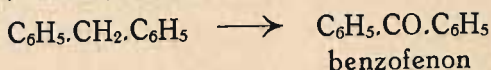


Trójfenyłometan tworzy się z benzenu i chloroformu albo chlorku benzalu; z benzenu i dwufenylokarbinolu czyli benzhydrolu:

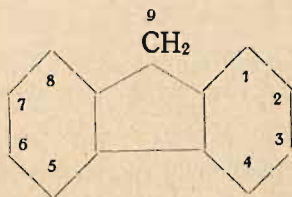




Obydwa węglowodory są to ciała stałe krystaliczne. Pierwszy topnieje w temp. 26°, wrze w temp. 262°; temperatura topn. drugiego wynosi 92°, wrzenia 358°. Dwufenylometan pachnie podobnie do skórek pomarańczowych, rozpuszcza się dobrze w alkoholu, eterze, benzenie i jego homologach. Mieszanina chromowa utlenia go na dwufenyloketon, inaczej benzofenon:

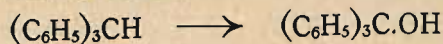


Podczas przepuszczania dwufenylometanu przez rozżarzoną rurę ma miejsce wytworzenie się nowego pięcioatomowego pierścienia wskutek straty dwóch wodorów w pozycji orto w stosunku do grupy CH_2 i wysycenia się wzajemnego wartościowości po nich pozostałych. Powstały w ten sposób dwufenylenometan:



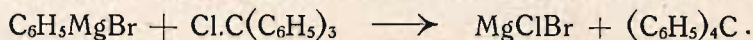
topnieje w temp. 115°, wrze w 294°, posiada fluorescencję fioletową; dzięki niej otrzymał nazwę **f l u o r e n u**.

Trójfenylometan jest dobrze rozpuszczalny w gorącym alkoholu, w eterze, w chloroformie, źle natomiast w zimnym alkoholu i kwasie octowym; z benzenu krystalizuje z jedną jego cząsteczką. Wodór grupy CH odznacza się dużą ruchliwością, może być zastąpiony przez chlorowce, a także przez potas. Trójfenylometan ulega się łatwo mieszaniną chromową na trójfenylokarbinol:



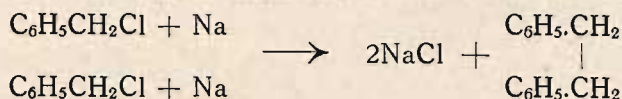
Ogrzewany z benzenem i AlCl_3 przechodzi w dwufenylometan wskutek odsczepienia jednego pierścienia benzenowego. Trójfenylometan jest protoplastą całej gromady związków, pośród której spotykamy cenne i szeroko rozpowszechnione barwniki.

Czterofenyloetan, $(C_6H_5)_4C$, łatwo udaje się wytworzyć z bromku fenylomagnezowego i trójfenylochlorometanu:

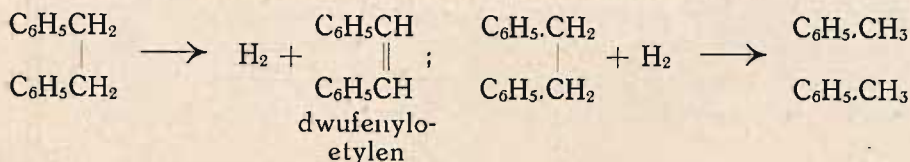


Jest to związek trwały; topnieje w temp. 283° , wrze w temp. 431° .

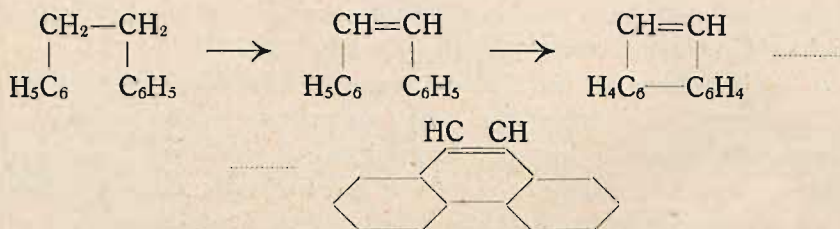
Dwufenyloetan symetryczny czyli dwubenzyl, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$, temp. topnienia 52° , temp. wrzenia 284° . Otrzymuje się łatwo przez współdziałanie chlorku benzylu z sodem:



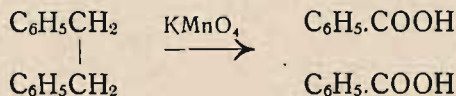
Ogrzewany w próżni do temp. czerwonego żaru, przechodzi w dwufenyloetylen, ulegając częściowo redukcji na toluen:



Przepuszczanie dwufenyloetanu przez rozgrzaną do czerwoności rurę daje rezultat, z którego wynika, że w tych warunkach ma miejsce odszczepienie wodoru nie tylko od węgli etanowych, lecz i od węgli z pierścieni, tworzy się bowiem obok dwufenyloetylenu jeszcze dwufenylenoetylen — fenantren:



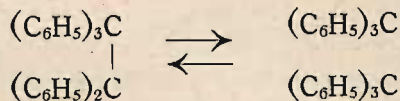
Pod działaniem, w warunkach odpowiednich, tlenku ołowiu, siarki, a także chloru zachodzi również odwodornienie dwufenyloetanu. Nadmanganian potasowy utlenia go na kwas benzoesowy:



Sześćciofenyloetan. Wolne rodniki. Z pochodnych etanu, zawierających większą liczbę grup fenylowych, na uwagę specjalną zasługuje sześćciofenyloetan ze względu na swe zachowanie się w roztworach i wypływające stąd konsekwencje teoretyczne. Gdy na trójfenylochlorometan rozpuszczony w rozczynniku obojętnym, np. w benzenie, działać rtęcią, srebrem, cynkiem lub miedzią, ochraniając roztwór atmosferą dwutlenku węgla od zetknięcia się z powietrzem, to roztwór ten, początkowo bezbarwny, nabiera koloru żółtego; w miarę parowania rozpuszczalnika zjawiają się bezbarwne kryształy, których skład i budowa odpowiada wzorowi sześćciofenyloetanu, $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$:

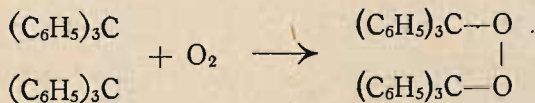


Studja bliższe tej reakcji dały wynik bardzo ciekawy, a mianowicie, że występowanie żółtego zabarwienia jest spowodowane obecnością w roztworze cząsteczek trójfenyloetyl. $(C_6H_5)_3C$ (G o m b e r g, 1900). Zjawisko to zostało stwierdzone tak na drodze fizykochemicznej, jak i czysto chemicznej. Pokazało się, że sześćciofenyloetan ulega w roztworach częściowo dysocjacji na trójfenyloetyl:



Stosunek ilościowy pomiędzy cząsteczkami sześćciofenyloetanu i trójfenyloetyl jest zależny od natury rozczynnika i od temperatury. W roztworze eterowym o temp. pokojowej stosunek ten wynosi 10 : 1.

Trójfenyloetyl zachowuje się jak związek silnie nienasycony, posiada bowiem wielką łatwość do reakcyj przyłączania: tak np., w zetknięciu z powietrzem wiąże cząsteczkę tlenu, wytwarzając bezbarwny nadtlenek:

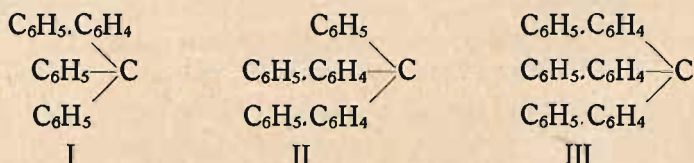


przyłącza atom chlorowca, a zwłaszcza jodu, cząsteczkę tlenu

i dwutlenku azotu. Daje również związki addycyjne z haloidkami metali, z benzenem, z eterem, z estrem octowym.

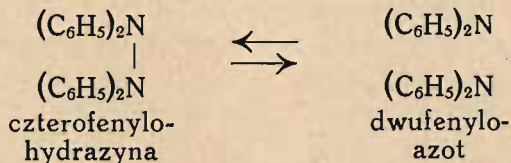
Fakt istnienia w roztworach trójfenylometylu każe widzieć w tym węglowodorze przykład związku, w którym węgiel funkcjonuje jako pierwiastek trójwartościowy. Ze zdolności sześciofenylometanu do dysocjacji wypływa wniosek, że etanowy atom węgla zużywa na połączenie się z trzema fenylami tyle siły chemicznej, oznaczanej jako wartościowość, że wiązanie pomiędzy dwoma takimi węglami jest już bardzo słabe, rozszczepione zaś części, a więc rodniki, bytować mogą jako jednostki, mające wszystkie cechy odrębnego indywiduum chemicznego.

Wykrycie trójfenylometylu stało się bodźcem do prowadzenia poszukiwań w dziedzinie nie tylko pochodnych trójwartościowego węgla, lecz i dwuwartościowego azotu i jednowartościowej siarki. Istotnie praca włożona w te zagadnienia dała pewne wyniki dodatnie. Znalaziono kilka analogów trójfenylometylu, np.:



Roztwory I mają zabarwienie pomarańczowe, II — ciemnoczerwone, III — ciemnofioletkowe. Podczas gdy ciała stałe, otrzymane z roztworów I i II, są bezbarwne i wykazują podwójny w stosunku do przytoczonych wzorów ciężar cząsteczkowy, to kryształki III są szarzielone, topnieją w temp. 186°, ich ciężar cząsteczkowy odpowiada wzorowi, i nawet w stanie stałym są czułe na działanie tlenu — a więc jest to trójdwufenylometyl.

Licząc się z analogią pomiędzy sześciopfenylometanami i czteropfenylhydrazynami, poddano badaniom te ostatnie i przekonano się, że pewne z nich także ulegają w roztworach dysocjacji (Wieland, 1912). Wymienimy tu dwufenyloazot i p-dwuanizyloazot:



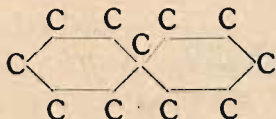
D w u f e n y l o a c e t y l e n czyli t o l a n, $C_6H_5.C\equiv C.C_6H_5$, (temp. topn. 60^0), powstaje z dwubromku stilbenu, gdy go ogrzewać z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu:



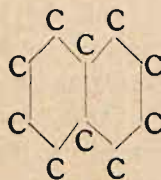
Węglowodory o pierścieniach skondensowanych.

Pośród związków organicznych spotykamy połączenia o takim zachowaniu się chemicznem, że przypisujemy im wzory, składające się z pewnej liczby pierścieni, w których jeden lub więcej atomów pierwiastków wielowartościowych, jak np. C lub N, stanowią ogniwą wspólną. Ugrupowanie tego rodzaju nosi nazwę układu o pierścieniach skondensowanych.

Nie trudno zrozumieć, że panuje tu ogromna różnorodność. Za- trzymując się na układach karbocyklicznych i mając przedewszyst- kiem na widoku aromatyczne związki o pierścieniach skondensowa- nych, łatwo dojdziemy do wniosku, że najprostszym takim układem będzie szkielet węglowy, złożony z dwóch pierścieni benzenowych, mających jeden atom węgla wspólny:



Związki tego typu są dotychczas prawie nieznanne. Szczególne natomiast znaczenie i obszerną literaturę mają te połączenia, w któ- rych pierścienie posiadają po dwa węgle wspólne, a te ze sobą bez- pośrednio sąsiadują, czyli zajmują pozycję orto. Układy takie mogą się składać z wielu pierścieni benzenowych; najprostszymi przykła- dami są:



układ naftalenowy