

POLITECHNIKA WARSZAWSKA.

Chemja Organiczna

CZĘŚĆ II.

ZWIĄZKI AROMATYCZNE.

WEDŁUG WYKŁADÓW

Prof. JANA BIELECKIEGO



W A R S Z A W A .

WYDAWCEM „KOMISJI WYDAWNICZEJ“ TOW. BR. POM. STUD. POL. WARSZ.
ROK AKAD. 1921/22.

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

C. 10064/II



Nr. inv. 1.



nr. 604

264-63-300

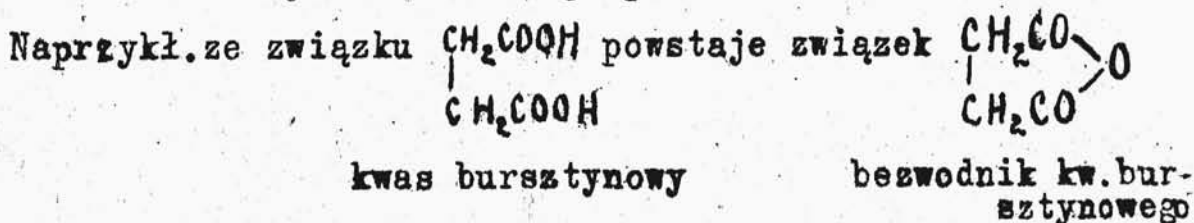
BG04A/001-49.

ZWIĄZKI AROMATYCZNE.

Wszystkie związki organiczne można podzielić na dwie grupy zasadnicze: 1/związki o łańcuchach otwartych i 2/związki o łańcuchach zamkniętych. Pierwszą grupę stanowią związki tłuszczowe, drugą - związki aromatyczne. -

W wielu przypadkach, wcześniej poznanych /olejek z gorskich migdałów, balsamy, żywice, wanilja i t.p./ związki te posiadały zapach przyjemny, aromatyczny, stąd też nazywano je początkowo aromatycznymi. Nazwa ta dotychczas się zachowała, jakkolwiek ma ona znaczenie raczej historyczne, niż zasadnicze; znamy bowiem cały szereg związków o budowie pierścieniowej, nie posiadających żadnego zapachu, lub nawet odznaczających się zapachem przykrym.

Zanim przystąpimy do poznania benzolu i jego pochodnych, przypomnijmy sobie pewne grupy związków, mających budowę łańcuchów zamkniętych, a które powstały przez proste zamknięcie łańcucha otwartego, jako to: laktony, bezwodniki dwuzasadowych kwasów i grupa kwasu moczowego.

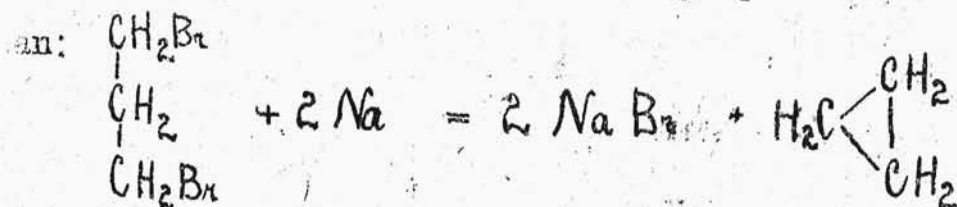


Podobne łańcuchy zamknięte łatwo dają się rozerwać, a ponieważ ciała te nadto zachowaniem swoim przypominają związki o łańcuchu otwartym, więc rozpatruje się je wspólnie

GRUPA CYKLOPROPANU

Cyklopropan - C_3H_6 - otrzymuje się z alkoholu allylowego, przeprowadzając go przez działanie PBr_3 , a następnie przez działanie HBr - w bromek trójmetylenu:

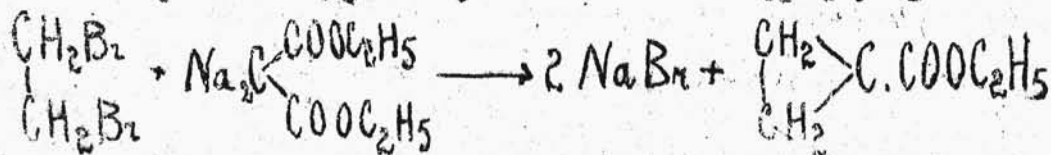
$CH_2=CH.CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH.CH_2Br \longrightarrow CH_2Br.CH_2.CH_2Br$
który pod wpływem sodu metalicznego przechodzi w cyklopropan:



Otrzymaliśmy łańcuch zamknięty, złożony z trzech grup metylenowych.

Trójmetylen albo cyklopropan jest izomerem propylenu o wzorze $CH_3-CH=CH_2$, który to związek, jak wiadomo, łatwo przyłącza Br ; cyklopropan zaś przyłącza Br tylko pod wpływem działania słońca i to bardzo wolno. Cyklopropan łatwo daje się przeprowadzić w propan przez działanie nań H wobec Ni , jako katalizatora.

Pochodne cyklopropanu otrzymujemy działaniem estru kwasu sodomalonowego na bromek dwumetylenu. Reakcję tę można wyrazić zapomocą równania następującego:



przez zmydlenie i ogrzewanie odszczepia się CO_2 .



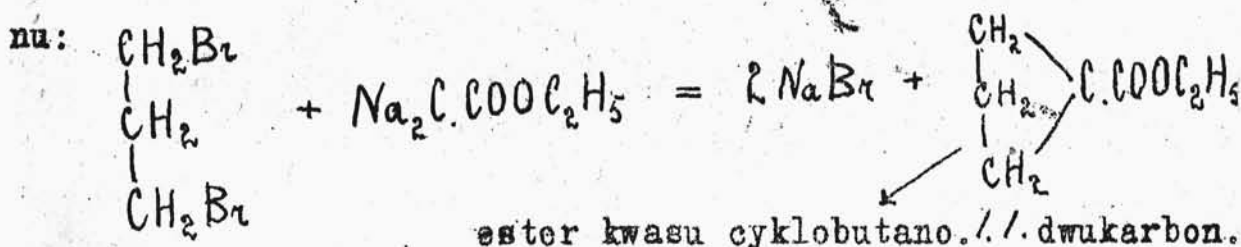
i powstaje kwas cyklopropankarbonowy

GRUPA CYKLOBUTANU

CYKLOBUTAN /CZTEROMETYLEN/ C_4H_8 - otrzymuje się z cyklobutenu przez poddanie go redukcji w 100° w obecności Ni jako katalizatora:



Pochodne cyklobutanu otrzymujemy w sposób analogiczny do sposobu otrzymywania pochodnych cyklopropanu, t.j. przez działanie estru kwasu sodo-malonowego na bromek trójmetylu:



ester kwasu cyklobutano. // dwukarbon.

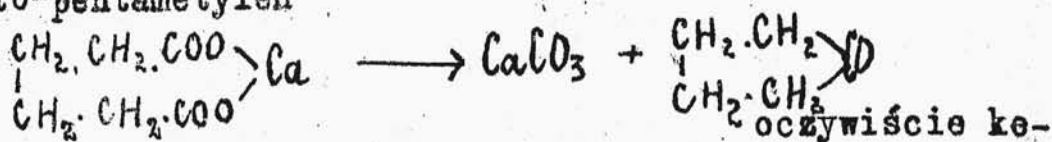
Kwas ten po zmydleniu i ogrzaniu może przejść w kwas jednokarbonowy.

Grupa cyklopentanu.

Cyklopentan możemy otrzymać według reakcji analogicznej do tej, jaką zastosowaliśmy do wytworzenia cyklopropanu i cyklobutanu, wychodząc z bromku czterometylenu i estru sodomalonowego.

Inna reakcja pozwala otrzymać cyklopentan z soli wapniowej kwasu adypinowego przez poddanie jej destylacji,

przyczem wytwarza się CaCO_3 i pozostaje cyklopentanon albo keto-pentametylen



ton ten łatwo redukuje się wodorem, przechodząc w alkohol drugorzędowy $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CHOH}$ a ten ostatni przeprowadzony

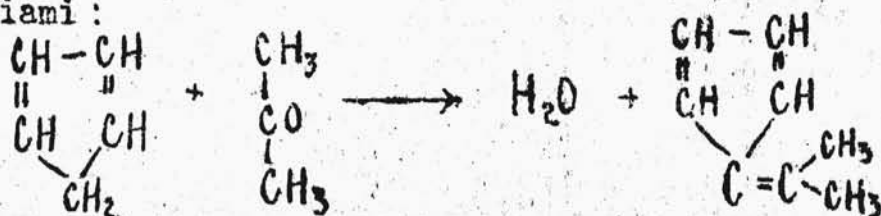
jodek $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2 \text{I}$ redukuje się do cyklopentanu $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2$

że otrzymany powyżej keto-pentametylen $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CO}$ ma budowę wskazaną, dowodzi fakt, że przez $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$

utlenienie daje on kwas glutarowy: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$

Cyklopentan ma wyższy punkt wrzenia 50° , niż jego izomer nienasycony /amylene - C_5H_{10} - 35° / i niż odpowiedni węglowodór nasycony /pentan - C_5H_{12} - $36,3^\circ$ /.

Cyklopentadien C_5H_6 . - Jest to związek, który otrzymać można przy destylacji surowego benzolu, w pierwszej frakcji. Budowa jego wynika z faktu, że przyłącza 4 atomy Cl zamiast sześciu, jakkolwiek węglowodór nasycony ma skład C_5H_{12} ; związek ten musi więc mieć budowę cykliczną z 2 podwójnymi wiązaniami:



Grupa CH_2 łatwo ulega kondensacji z ketonami i aldehy-

dami, przyczem tworzą się węglowodory barwne. Ciało macierzyste

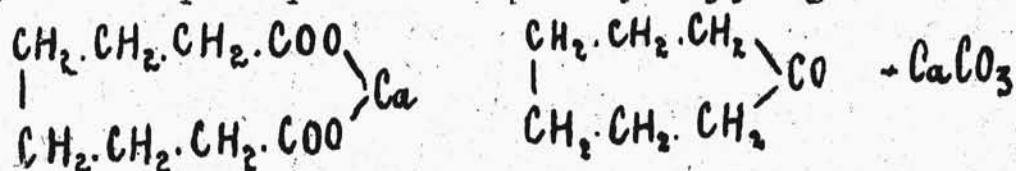
$$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$$

Thiele nazwał fulwenem. Jest to izomer benzolu.

Stosując różne aldehydy i ketony, możemy otrzymać cały szereg węglowodorów barwnych.

GRUPA CYKLOHEPTANU.

Większość ciał tej grupy - mają one związek z niektórymi alkaloidami i terpenami, - otrzymuje się drogą syntetyczną z suberonu, czyli cykloheptanonu, który powstaje z suberynaninu wapnia przez suchą destylację tego:



Keton ten redukuje się do alkoholu drugorzędowego, który przeprowadzić można w jodek, a następnie w siedmiometylen, czyli cykloheptan.

Cyklohepten $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{OH}$ otrzymuje się przez działanie KOH w alkoholu na jodek suberylu.

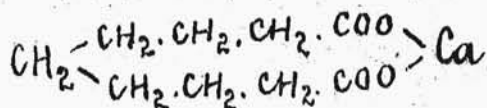
Cykloheptadien $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ nosi też nazwę hydrotropilidenu, gdyż

otrzymano go przy odbudowie tropiny.

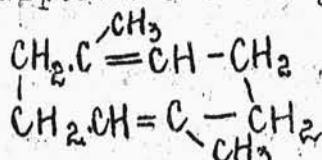
Cyklooktany. Związki tej grupy - szczególnie dwukrotnie nasycone - nabierają bardzo ważnego znaczenia ze względu na ich stosunek do kauczuku. W korze korzenia rośliny Pu-

nica granatum znajduje się alkaloid - pseudopelletierina /od nazwiska chemika francuskiego Pelletier'a/, - zawierający pierścień cyklooktanowy.

Cyklooktanon otrzymuje się przez destylację azelainianu wapniowego

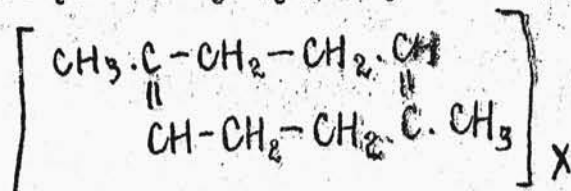


Należy wspomnieć o związku



1,5, dwumetylo - cyklo - oktadien

Polimer tego związku znajduje się - według Harries'a w kauczuku.

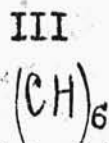
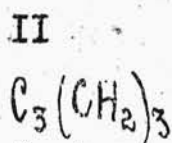
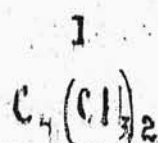


Cyklononanon - otrzymuje się przez dystylację kw.sebacynowego z wapnem gaszonym. Od tego ketonu można przejść łatwo do węglowodoru cyklononanu.

Benzol i jego pochodne. Benzol został odkryty w 1825 r. przez Faraday'a; w 1865 r. Kekulé podał pierwszy wzór strukturalny tego związku. - Porównując wzór empiryczny benzolu C_6H_6 , z odpowiednim węglowodorem szeregu metanowego C_6H_{14} , możnaby przypuszczać, iż benzol posiada charakter związku wysoce nienasyconego, a zatem związku o wielokrotnych wiązaniach. Liczne doświadczenia wykazują jednak iż benzol w większości wypadków posiada własności wręcz przeciwne, anizeli związki nienasycone o wiązaniach wielokrotnych. Tak np. benzol nie utlenia się działaniem nadmanganianu wobec sody /odczynnik

ten, zwany odczynnikiem Bayera - odbarwia się pod wpływem związków o podwójnych wiązaniach/; atomy wodoru w benzolu dają się łatwo podstawić grupami NO_2 i SO_3H przez działanie kwasów HNO_3 i H_2SO_4 , które to kwasy nie działają wcale lub w słabym stopniu na związki o podwójnych wiązaniach; atomy wodoru w tych ostatnich związkach nie dają się zatem łatwo podstawiać grupami NO_2 i SO_3H ; benzol przyłącza chlorowce trudniej, aniżeli związki o podwójnych wiązaniach. Różnice te wskazują, że w benzolu nie może być wiązań wielokrotnych, a więc musi on posiadać inną budowę. Wiadomo, iż atomy wodoru w benzolu mogą być podstawione przez pierwiastki lub grupy; przez podstawienie jednego atomu wodoru otrzymujemy jednopodstawione pochodne, które w żadnym wypadku nie posiadają izomerów, t.j. że jednopodstawionych pochodnych związków jest tylko jeden. Stąd wniosek, że wszystkie atomy H w benzolu są równoznaczne, t.j. że niezależnie od tego, który atom wodoru został podstawiony, zawsze otrzymujemy jeden i ten sam związek.

Na tej podstawie możnaby wyprowadzić 3 wzory:



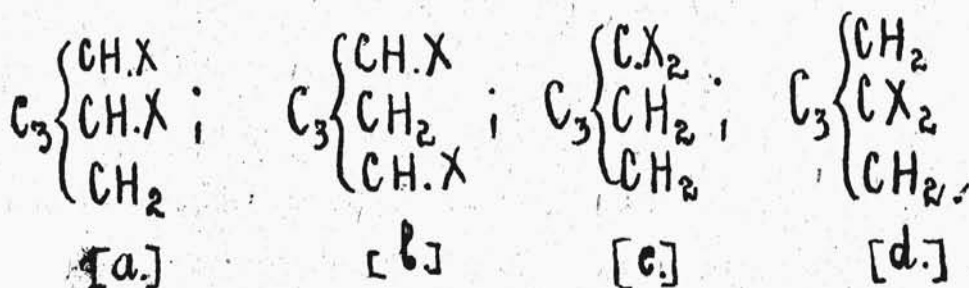
Jeżeli wzory te mają być słuszne, to muszą tłumaczyć drugi fakt: dwupodstawione pochodne istnieją w 3 izomerycznych odmianach.

Wzór pierwszy nie odpowiada temu warunkowi, gdyż moż-

liwe są tylko 2 kombinacje: $C_4 \begin{cases} CH_2X \\ CH_2X \end{cases}$ albo $C_4 \begin{cases} CH.X_2 \\ CH_3 \end{cases}$

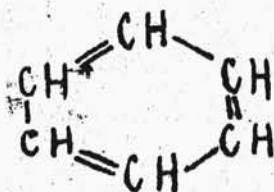
Moznaby zatem podstawić po jednym wodorze każdej grupy CH_3 przez pewien element X , albo dwa wodory jednej grupy CH_3 ; otrzymalibyśmy nie 3 izomery, a 2. Ponieważ wzór ten faktu istnienia 3 izomerów nie tłumaczy, musimy go odrzucić.

Rozpatrzmy wzór drugi. Podstawiając kolejno po 2 wodory, otrzymamy:



Przyjmując pod uwagę równocенność atomów wodoru, łatwo zauważyć, iż wzór a jest identycznym ze wzorem b; to samo da się powiedzieć o wzorach c i d. Związki a i b oraz c i d byłyby identyczne, a więc mielibyśmy i tu nie 3, a 2 izomery.

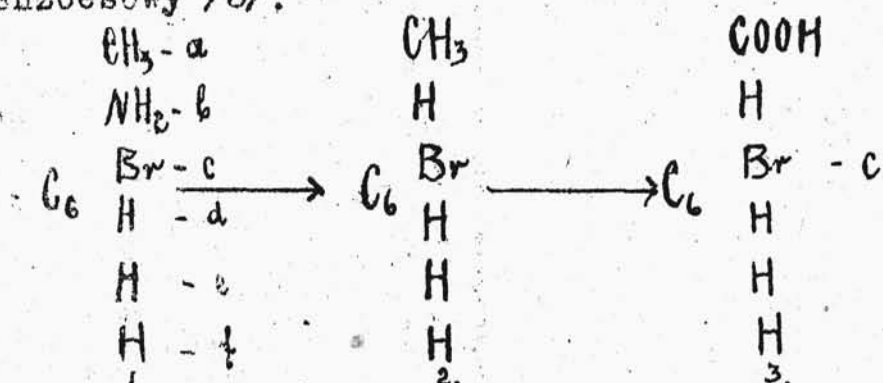
Odrzucając zatem dwa pierwsze wzory, jako nie tłumaczące faktu istnienia 3 izomerycznych dwupodstawionych pochodnych, przyjmujemy wzór $\bigwedge CH \bigwedge_6$, wskazujący, iż cząsteczka benzolu składa się z 6 grup. Wzór Kekulé'go wskazuje że



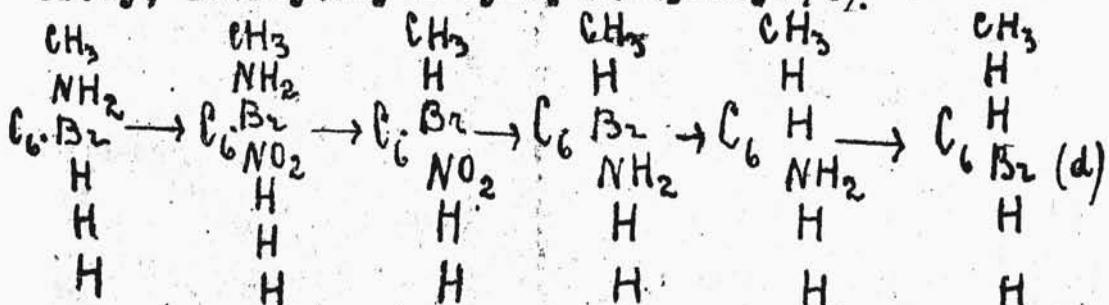
grupy te połączone są naprzemian bądź jednym, bądź dwoma wiązaniami, i tworzą łańcuch zamknięty. Budowa taka tłumaczy za-

równo równocенność atomów wodoru, jak i określoną ilość podstawionych pochodnych.

Wróblewski dowiódł iż istnieją dwie symetryczne pary atomów wodoru funkcjonalnie jednoznacznych w odniesieniu do jednego atomu wodoru, dowolnie w benzolu obranego, wychodząc z bromotoluidyny /1/; zastępując grupę NH_2 wodorem otrzymał bromotoluol /2/; przez utlenienie tegoż - kwas bromobenzoowy /3/:



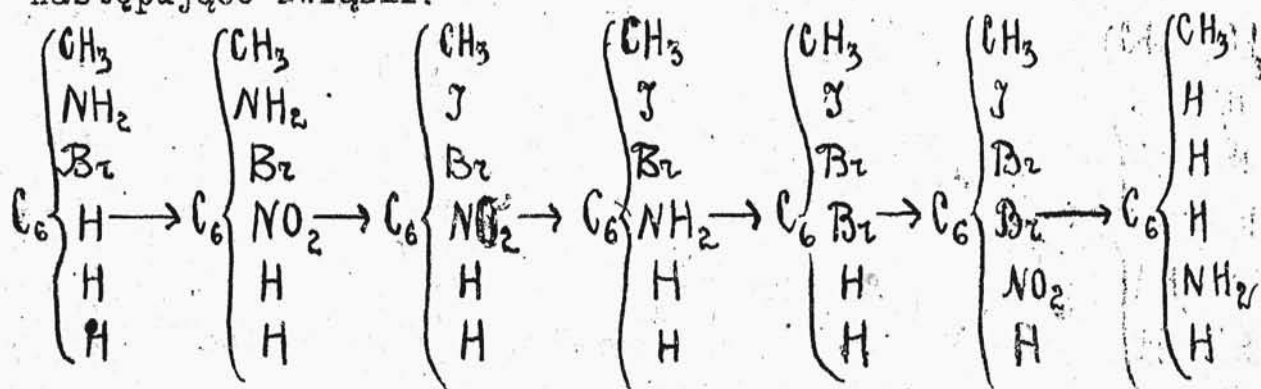
Aby otrzymać inny kwas bromobenzoowy, Wróblewski nitrował ten sam produkt wyjściowy /bromo - toluidynę/, następnie otrzymywał związek, w którym zastępował grupę NH_2 wodorem, redukował grupę NO_2 do NH_2 i Br zastępował wodorem; w otrzymanym związku podstawiał grupę NH_2 bromem i otrzymał w ten sposób bromotoluol, identyczny z uprzednio otrzymanym /2/, który przez utlenienie dał również kwas bromobenzoowy, identyczny z wyżej otrzymanym /3/.



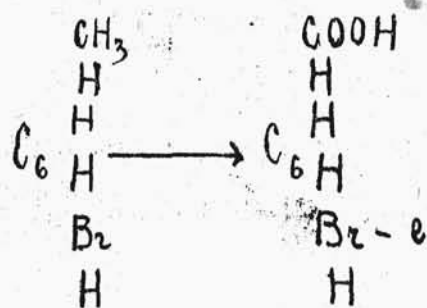
A więc istnieje jedna para wodorów /c i d/, które względem trzeciego posiadają ten sam charakter. Podobnie

Wróblewski udowodnił, że istnieje druga para atomów wodoru, która jest zupełnie symetryczna względem tego samego wodoru.

Równoznaczność drugiej pary atomów wodoru dowiódł Wróblewski w następujący sposób: nitrując bromotoluidynę i stosując dalej szereg poniżej wskazanych metod, otrzymał kolejno następujące związki:

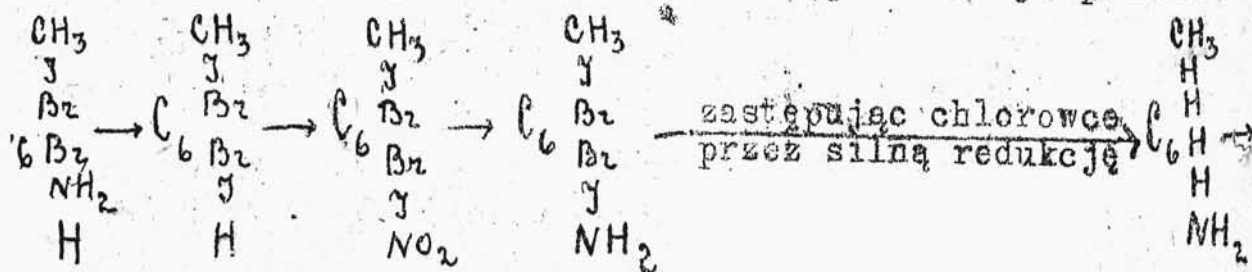


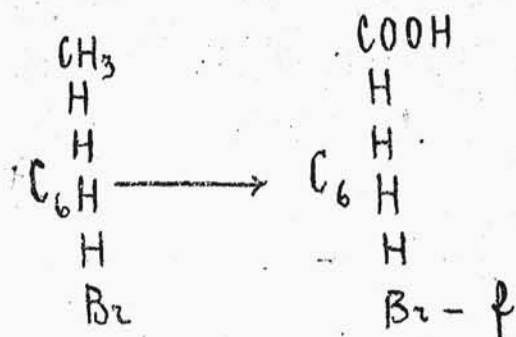
Zastępując w ostatnio otrzymanym związku NH_2 bromem otrzymał bromotoluol,



odmienny od poprzedniego, który przez utlenienie dał kwas bromobenzoesowy, również odmienny od uprzednio otrzymanych.

Do tego samego kwasu można też dojść w inny sposób:



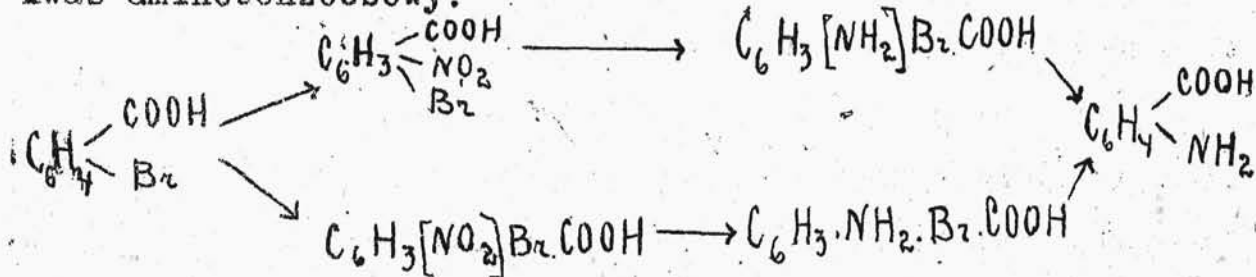


Mozna otrzymać i trzeci kwas bromobenzoowy z paratoluidyny przez bezpośrednie podstawienie grupy NH_2 bromem i utlenienie do kwasu parabromobenzoowego.

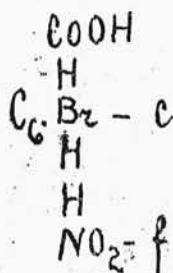
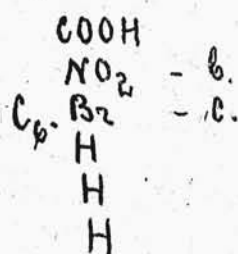
Istnieją więc rzeczywiście 3 izomeryczne dwupodstawne pochodne / 3 kwasy bromobenzoowe /.

To samo dowiedli Hübner i Peterman w 1869 r.

Poddając nitrowaniu kwas bromobenzoowy $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ otrzymali dwa różne kwasy nitrobromobenzoowe $\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}.\text{Br}.\text{NO}_2$ obydwa te kwasy przez silną redukcję dają początkowo 2 różne kwasy aminobromobenzoowe, a następnie jeden i ten sam kwas aminobenzoowy:

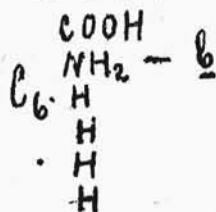


Jeżeli jeden z kwasów nitrobromobenzoowych będzie miał budowę: to drugi:

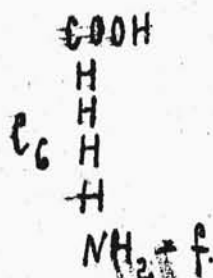


ponieważ kwasy są różne, przeto grupa NO_2 musi zajmować różne położenia względem grupy

Kwas aminobenzoesowy otrzymany z I kwasu nitrobromobenzoowego przez redukcję grupy NO_2 i podstawienie $\text{Br}-\text{H}$, powinien mieć następującą budowę:



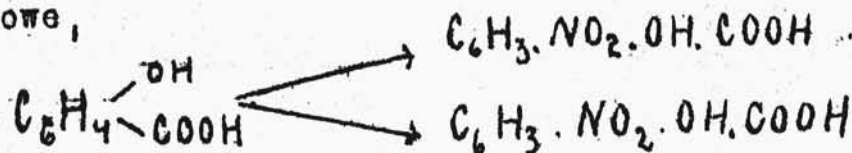
zaś tenże kwas, otrzymany z II kwasu nitrobromobenzoowego w ten sam sposób:



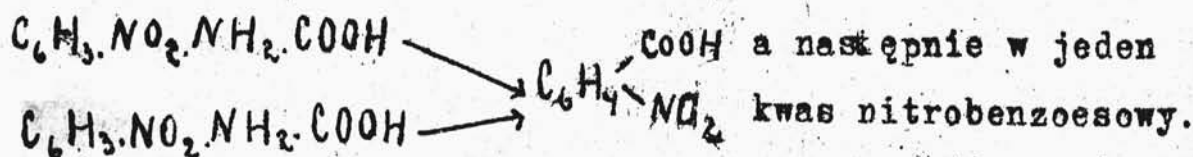
Obydwie te formy są identyczne; jest to jeden i ten sam kwas, bez względu na różnicę położenia grupy NH_2 , która w jednym wypadku zajmowała położenie b w drugim f.

Stąd wniosek, iż istnieje jedna para atomów równoznacznych, t.j. symetrycznych do wodoru w pozycji a - /b f/

Ciż sami uczeni dowiedli równoznaczność 2-giej pary atomów wodoru, wychodząc z kwasu oksybenzoowego /salicylowego/; przez nitrowanie otrzymali dwa kwasy nitrosalicylowe,

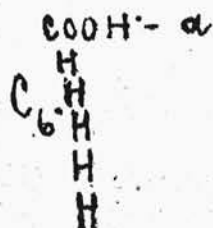
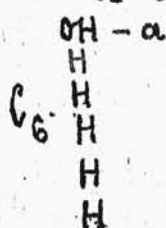


które pod wpływem amoniaku przeszły w dwa różne kwasy nitroaminobenzoesowe



Atomy wodoru, których miejsce zajęła grupa NO_2 są więc symetryczne względem jakiegokolwiek dowolnie obranego atomu H. Opierając się na dowodzeniach Wróblewskiego, Landenbura 1874 roku przeprowadził następujące badania:

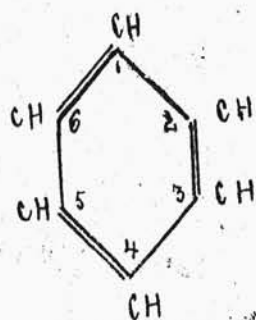
przez działanie PBr_3 na fenol otrzymał bromobenzol, który działaniem CO_2 wobec Na przechodzi w kw. benzoowy. Grupa hydroksylowa fenolu i karboksylowa kwasu benzoowego zastępują zatem jeden i ten sam wodór:



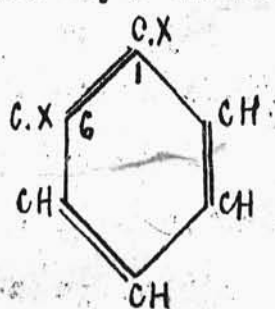
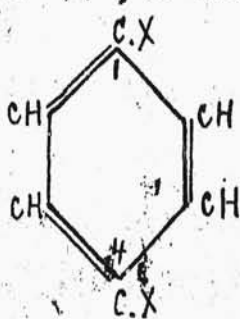
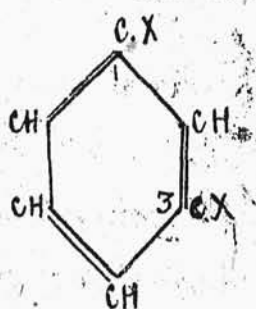
Istnieją trzy kwasy oksybenzoesowe izomeryczne $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH.COOH}$, które dają się przeprowadzić w jeden i ten sam ^{kw.}benzoesowy, identyczny z otrzymanym przez Landenbura z fenolu; a więc jeżeli pozycja grupy COOH we wszystkich trzech kwasach odpowiadałaby pozycji a, to grupy OH muszą w tych kwasach zajmować różne położenie - b, c, d, - Z drugiej strony wymienione kwasy oksybenzoesowe mogą stracić CO_2 , przy-
czem wszystkie trzy dają ten sam fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. W tym wypadku grupa OH zajmowałaby miejsce wodoru a, a ponieważ wszystkie otrzymane związki są identyczne z fenolem, produktem wyjściowym Landenbura - przeto wodory w pozycjach a, b, c, d, są równoznaczne. Ponieważ Wróblewski, Hübner i Petermann wykazali, że istnieją jeszcze dwie pary atomów

równoznacznych, a e i b f przeto łatwo wywnioskować, że wszystkie 6 atomów wodoru w benzolu są równoznaczne. Jedną podstawionych pochodnych może być zatem tylko jedna. Co się dotyczy dwupodstawionych pochodnych, to ponieważ istnieją 2 pary równoznacznych atomów: a e i b f więc pozycja ab = = af i pozycja ca = ae; możliwą jest jeszcze tylko pozycja ad. - Rzeczywiście dwupodstawionych pochodnych nie może być więcej, jak 3.

Wzór Kekule'go tłumaczy w następujący sposób istnienie 3 izomerów dwupodstawionych:



Jeżeli podstawić atomami lub grupami atomów X, to możliwe są 3 kombinacje.



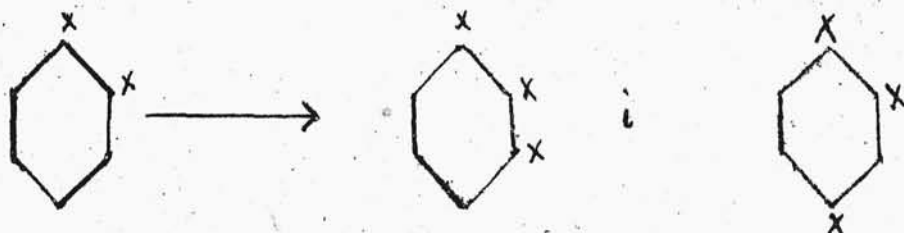
nacje.

Otrzymamy trzy izomery: w pierwszym wodory zostały zastąpione w pozycji 1.3, - w drugim 1.4, w trzecim 1.6. - Na podstawie wzoru możnaby jeszcze zastąpić wodory w położeniu 1.5 i 1.2; przyjmując jednak pod uwagę istnienie 2 par atomów równoznacznych czyli symetrycznych względem pozycji 1 łatwo zauważyć, że pozycja 1.5 = 1.3. Pozycja 1.6 = 1.2, - aczkolwiek między węglem 1 a węglem 6 istnieje podwójne wiązanie a między węglami 1 i 2 pojedyncze; dla wytłumaczenia tego

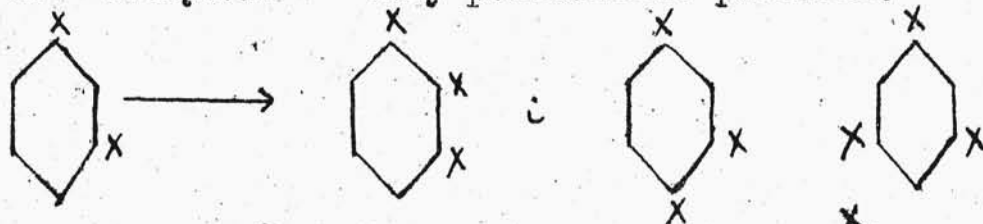
jawiska, Kekulé przyjmuje, iż wiązania między atomami C. w pierścieniu nie są czemś niezmiennem, że ulegają ciągłym zmianom czyli oscylacjom, wskutek czego wiązania pojedyncze przechodzą w podwójne i naodwrot. Miejsce podwójnego wiązania nie jest więc stałem. /Teoria oscylacji/.

Związki, których substytuenty zastępują wodory w pozycji 2 - zwą się orto - związkami, - pozycji 1,3 - meta-związkami, a w pozycji 1,4 - para - związkami.

Aby wyjaśnić, który z posiadanych 3 izomerów dwupodstawionych jest orto, który meta, a który para-związkiem, posługujemy się metodą Koernera. Metoda ta polega na przeprowadzeniu dwupodstawionych w trójpodstawione pochodne przez prowadzenie trzeciego atomu identycznego lub nieidentycznego lub grupy atomów. W ten sposób: z ortozwiązków otrzymujemy się 2 trójpodstawione pochodne:



z meta - związków - trzy podstawione pochodne:



zaś z para - związków - tylko jeden:



Zależnie od ilości otrzymanych trójpodstawionych pochodnych można sądzić o rodzaju danego dwupodstawionego związku. Körner wykazał, że dwubromobenzol o p.top. 220° dał 3 trójbromobenzole /a więc trójpodstawione/, izomer dwubromobenzolu o p.top. -1° dał 2 izomery trójpodstawione, trzeci izomer /p.top. -87° dwubromobenzolu dał tylko jeden związek pochodny. Na podstawie powyżej wyjaśnionego prawa wynika, że

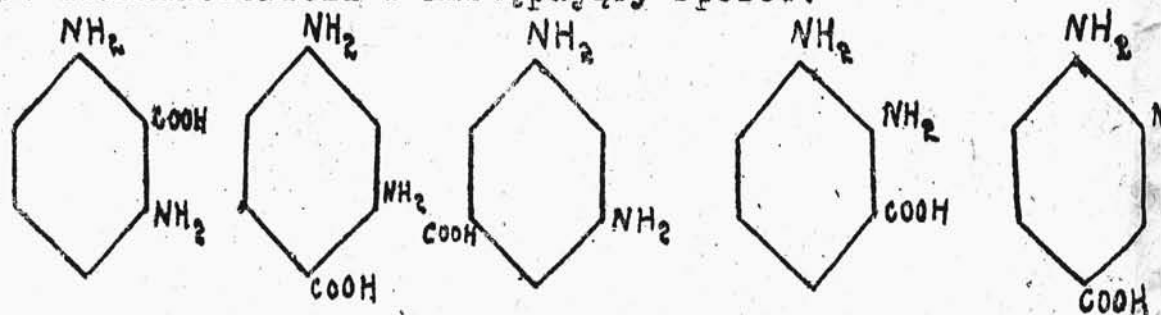
Dwubromobenzol o p.top. 220° - jest meta - dwubromobenzolem

Dwubromobenzol o p.top. -1° - jest orto - dwubromobenzolem

Dwubromobenzol o p.top. -87° - jest para - dwubromobenzolem

W odwrotny sposób określił Griess charakter dwuaminobenzoli na podstawie posiadanych 6 izomerów kwasu dwuaminobenzoesowego $C_6H_3.NH_2.NH_2.COOH$. Przez odszczepienie CO_2 z nich przeszły w dwuaminobenzol o p.top. 62° , dwa inne dały jeden i ten sam dwuaminobenzol o p.top. 102° , a tylko jeden przeszedł w dwuaminobenzol o p.top. 140° .

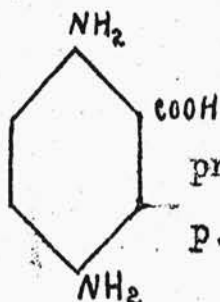
Na podstawie teorii Körnera, określił on budowę izomerów dwuaminobenzolu w następujący sposób:



Wszystkie 3 dwuaminobenzoesowe kwasy przechodzą w dwuaminobenzol o p.top. 62° ; ponieważ temu dwuaminobenzolowi odpowiadają

obydwa przechodzą w dwuaminobenzol o p.top. 102° ponieważ temu dwuamino

3 trójpodstawione pochodne
jest to więc meta - dwuami-
nobenzol



przechodzi w para - dwuaminobenzol o
p.top. 140°

benzoliowi odpowiada-
ją 2 trójpodstawione
pochodne, jest to więc
orto - dwuaminobenzol

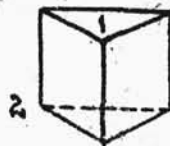
Teoria budowy benzolu Kékulé'go posiada pewne słabe
strony; tyczy się to szczególnie istnienia podwójnych wią-
zań, bo, jak wiadomo własności benzolu są zgoła inne, aniżeli
własności związków o podwójnych wiązaniach. Claus, unika-
jąc podwójnych wiązań, wyprowadził wzór przekątniowy, w któ-



rym poszczególne grupy CH łączy za pomocą prze-
kątnych. Wzór ten jednak nie tłumaczy istnie-
nia 3 dwupodstawionych pochodnych, gdyż $\left. \begin{matrix} 1,2 \\ 1,6 \\ 1,4 \end{matrix} \right\}$
są identyczne, również i pozycje $\left. \begin{matrix} 1,3 \\ 1,5 \end{matrix} \right\}$, - a więc przewiduje
istnienie tylko 2 dwupodstawionych pochodnych.

W 1869 roku Ladenburg podał wzór pryzmatyczny, gdzie
również unika podwójnych wiązań, a wartościowości, łączące
atomy wodoru, przedstawia za pomocą krawędzi w trójkątnych
ścianach.

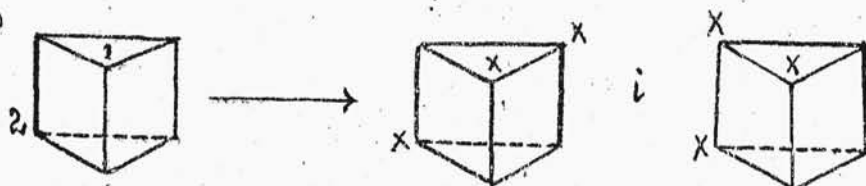
W pochodnych orto - związkach
grupy zastępujące wodór będą w po-
łożeniu 1,2



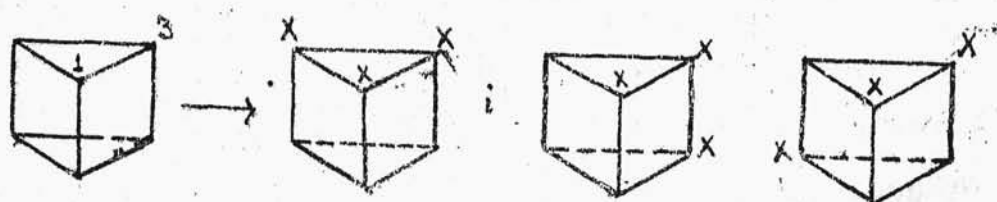
w meta - pochodnych  a w para - pochodnych 

Na podstawie teorii Körnera otrzymamy następujące trójpodstawione pochodne:

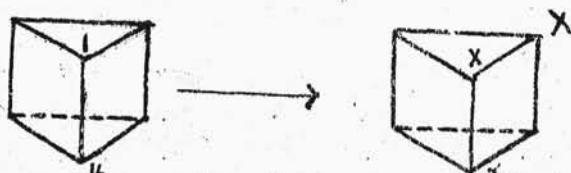
z orto



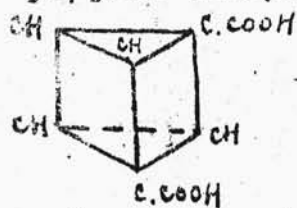
z meta



z para

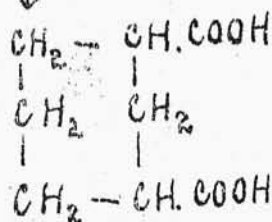


Bayer otrzymał z kwasu ortoftalowego i izoftalowego związki, nie posiadające podwójnych wiązań i przedstawił je, jako związki nasycone:



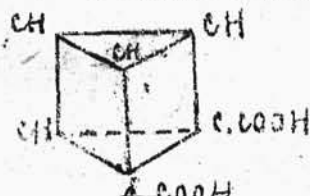
działaniem H
wprowadza się $5H_2$

Kw. 6-hydrofłatowy

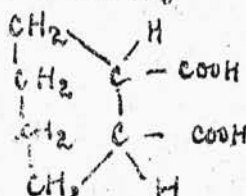


pochodny
kw. glutarowego

Jeżeli redukować kwas izoftalowy

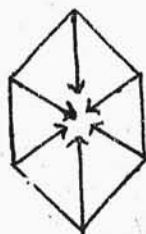


otrzymamy



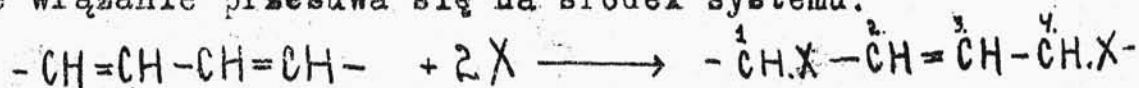
pochodny
kw. burszt.
Kw. 6-izoftalowy

Pochodne kwasu bursztynowego w rzeczywistości nie daje bezwodnika, jak to wypada ze wzoru. Pochodna kw. glutarowego zaś, wbrew wzorowi, daje bezwodnik. Wzór La denburga nie tłumaczy więc dostatecznie zachowania się pochodnych benzo-
lu.

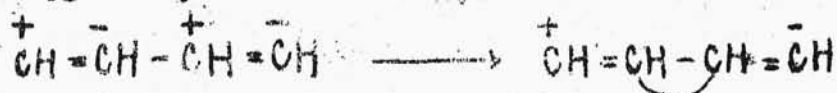


W 1880 Bayer podał wzór centryczny, gdzie też unika podwójnych wiązań, gdyż 4-ta brakująca wartościowość każdego węgla ma być skierowana wewnątrz sześciokąta, gdzie wszystkie wartościowości - po jednej od każdego węgla - paralizują się. Tem należy tłumaczyć obojętne zachowanie się benzolu wobec środków utleniających i trudność rozzerwania pierścienia.

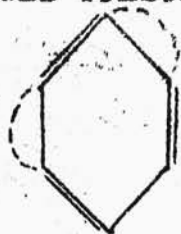
Thiele podał w 1889 r. inny wzór benzolu, oparty na rezultatach badań nad związkami o dwu podwójnych wiązaniach sąsiadujących węgli: $-CH=CH-CH=CH-$. Jeżeli taki związek poddawać reakcji addycyjnej, następuje przyłączenie dwu jednowartościowych atomów - a podwójne wiązanie przesunę się na środek systemu:



Thiele przypuszcza, że podwójne wiązanie nie zużywa całego powinowactwa, lecz pewna część pozostaje wolna przy atomach 1 i 4, kompensuje się zaś przy atomach 2 i 3. Atomy węgla są na krańcach różnoimiennie naelektryzo-



wane, a więc są czynne i mogą ulegać reakcji addycyjnej, w środku zaś wiązanie podwójne jest bierne i reakcji addycyjnej nie ulega. Środkowe węgle posiadają niejako utajony zasób energii. System taki Thiele nazywa sprzężonym. Tłumaczenie to jest analogiczne do tłumaczenia budowy magnesu, składającego się z szeregu magnesów cząstkowych. Wzór dla benzolu będzie zatem następujący:



Według hipotezy Thielego benzol posiada 3 bierne wiązania podwójne, a żadnej wartościowości częściowej,

wskutek czego nie posiada też własności związków nienasyconych o podwójnych wiązaniach.

Badanie nad budową benzolu, prowadzone za pomocą metod czysto fizycznych /objętość właściwa, załamanie światła, widma absorbcyjne/ zgodnych rezultatów nie dały.

Porównyując powyżej wyprowadzone wzory, zauważymy, że żaden z nich nie da się zastosować we wszystkich przypadkach; w jednym przypadku jeden ma zalety, drugi wady. W dalszym ciągu wykładu posługiwać się będziemy schematem, odpowiadającym wzorowi Kekulé, pamiętając o następujących prawach izomerji:

- 1/ Jednopedstawionych pochodnych jest jeden
- 2/ Dwpodstawionych pochodnych jest 3
- Trójpodstawionych:



a/ Jeżeli wszystkie trzy substituenty są to same, to związków izomerycznych jest trzy

b/ jeżeli dwa są różne - izomerów 6

/ jeżeli wszystkie 3 różne, to liczba izomerów wzrasta do 10. - Przy 4 substituentach jest tyleż izomerów, co i przy dwóch, t.j. 3.

Do określenia rodzaju pochodnych /orto, meta czy para/, jakie otrzymamy przez wprowadzenie pewnych pierwiastków, służy następująca reguła:

1/ jeżeli w rdzeniu benzolowym już znajduje się grupa CH_3 , albo CH_2X /X - chlorowiec / albo F, Cl, Br, I, NH_2 , OH, to nowowprowadzany pierwiastek lub grupa wchodzi w pozycję orto lub para;

2/ jeżeli w rdzeniu znajduje się grupa NO_2 , SO_3H , COOH , CHO , CN - to nowowprowadzony pierwiastek lub grupa wchodzi w pozycję meta. -

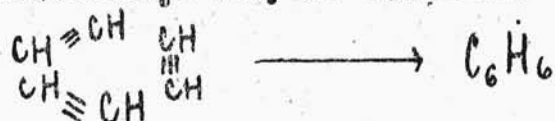
Obecna w rdzeniu grupa nadaje więc nowowchodzącemu składnikowi kierunek, zależnie od swego charakteru: grupy obojętne nadają kierunek orto lub para, grupy o charakterze kwasowym - kierunek meta.

Przejsście od związków alifatycznych do aromatycznych.

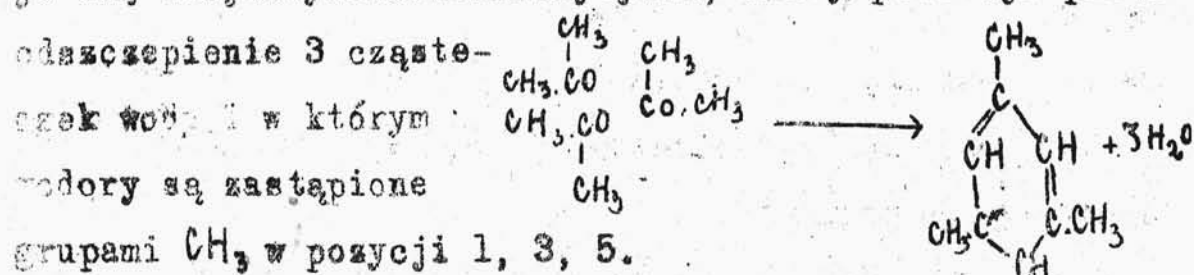
Są liczne możliwości przejścia od związków tłuszczo-

wych do aromatycznych. Np.

1/ Acetylen, przeprowadzany przez silnie ogrzane rury, kondensuje się do benzolu:



2/ Z acetonu przez działanie H_2SO_4 stęż. otrzymuje się trójmetylobenzol: mezytylen, który powstaje przez odłączenie 3 cząste-



Odwrotnie, ze związków aromatycznych można otrzymać związki tłuszczowe, np: 1/ Benzol, przepuszczony przez rozpaloną rurkę częściowo przechodzi znowu w acetylen; 2/ pirokatechina pod działaniem chloru rozkłada się, dając ostatecznie ciała tłuszczowe; związek $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ łatwo przechodzi w kwas dwuoksywinny, który przez redukcję można przeprowadzić w kwas winny



Pierwszy z nich daje z hydroksylaminą reakcje charakterystyczne dla ketonów. -