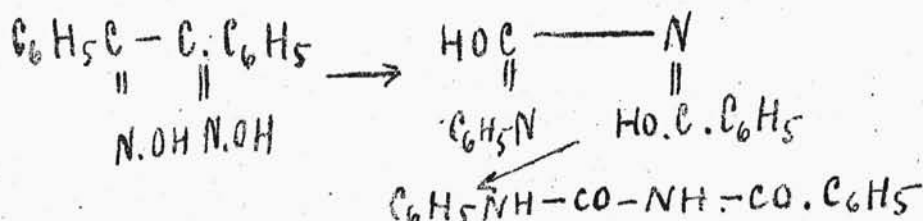
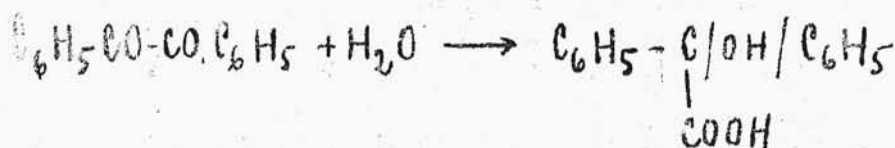


Jeśli zaś jako produkt tejże reakcji powstaje benzilofenyloczniczek, to produktem wyjściowym był amfioksym:



Benzil pod wpływem alkoholowego roztworu KOH przechodzi w kwas benzilowy /dwufenylloglikolowy - lub 7-oksy-dwufenylo-metano-karbonowy/



## PIERŚCIE NIE SKONDENSOWANE

Charakterystyczną cechą związków tej grupy jest to, iż jeden lub więcej C są wspólne dla dwóch lub więcej pierścieni benzolowych.

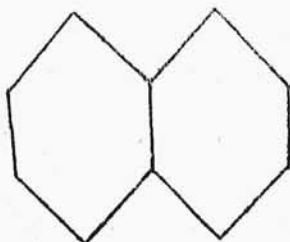
Przedstawicielami tej grupy będą:

1/ związki o jednym C, wspólnym dla dwu pierścieni benzolowych:



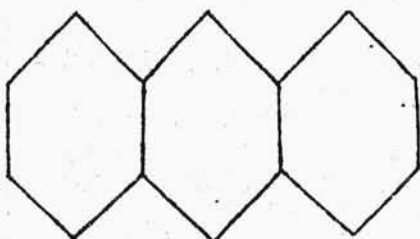
dwufenyl.

2/ związki o 2 C wspólnych, t.j. obydwa węgle są ośrodkami jednego i drugiego pierścienia benzolowego:

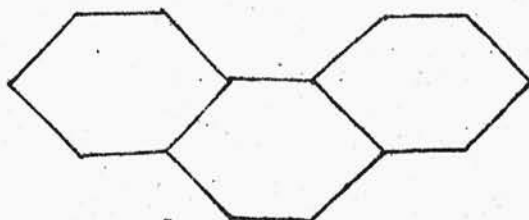


naftalin.

3/ związek, w którym do jednego pierścienia benzo-  
lowego są przyłączone dwa inne i to w dwojaki sposób:



antracen

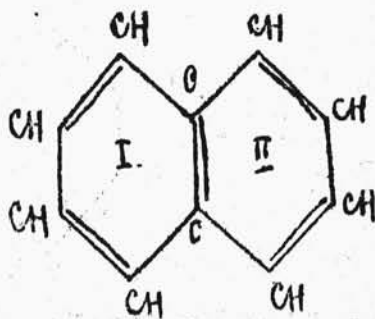


fenantren

Przeważająca większość tych związków odgrywa ważną  
rolę przy fabrykacji barwników.

#### Związki dwupierścieniowe - Naftalin.

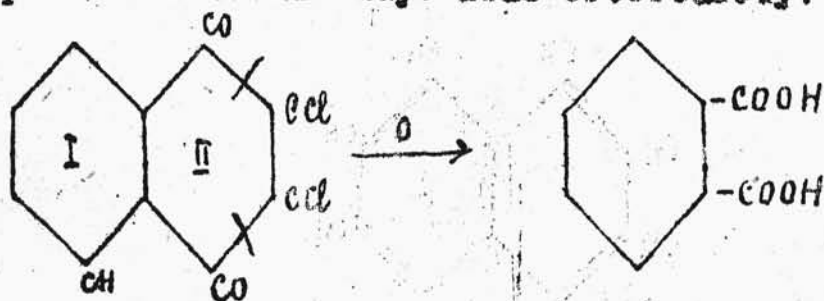
Związek ten odkryty został przez Garden'a 1816 r.  
w aparacie kondensacyjnym przy destylacji smoły pogar-  
zowej; wzór empiryczny  $C_{10}H_8$  ustalił Faraday w 1826 r.  
a wzór budowy naftalinu podał Erlenmeyer w 1866 r.



Wzór ten został udowodniony w 1868 r. przez Grae-  
be'go w następujący sposób: ponieważ na podstawie  
powyższego wzoru naftalinu, obydwa pierścienie mają  
być względem siebie symetryczne, to przy utlenianiu  
naftalinu - prowadzącym do rozerwania jednego pier-  
ścienia i powstania związku, zawierającego jeden  
niezaruszony pierścień benzolowy, - niema możliwości  
określić, który z tych dwu pierścieni ulega rozer-  
waniu. Jeśli jednak przez podstawienie zróżniczkować  
obydwa pierścienie, to z otrzymanego produktu utle-  
nia podstawionej pochodnej naftalinu okazuje się,  
iż:

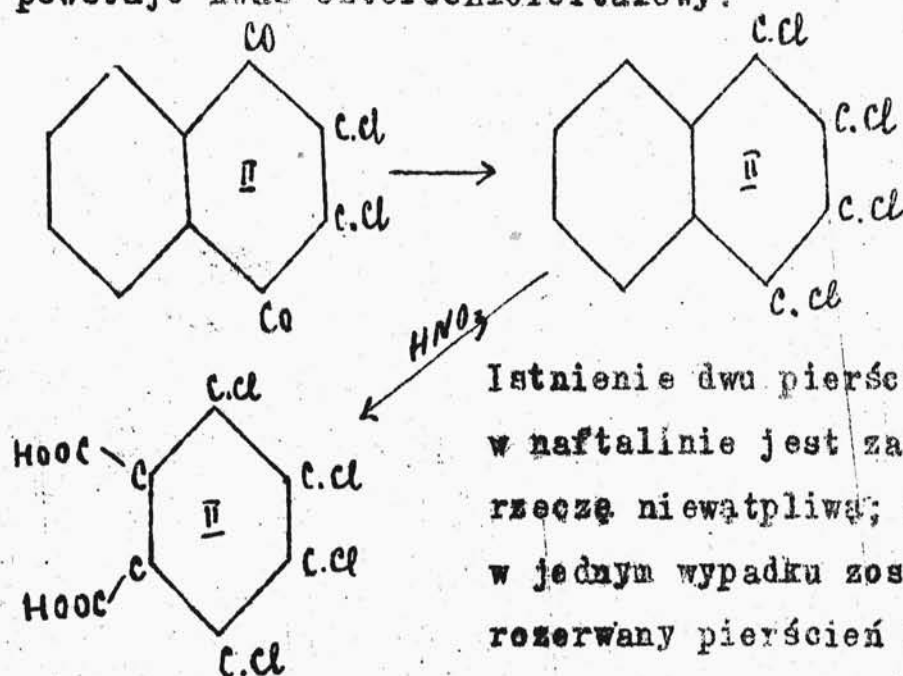
1/ wszystkie substytuenty zastępują w pierwszym  
rzędzie wodory przy jednym i tym samym pierścieniu.

2/ przy utlenieniu pozostaje zwykle niezaruszony  
pierścień, niezawierający substytutów. Jako zwią-  
zku podstawionego użył Graebe dwuchloronaftochinonu,  
który przez utlenienie daje kwas ortoftalowy:



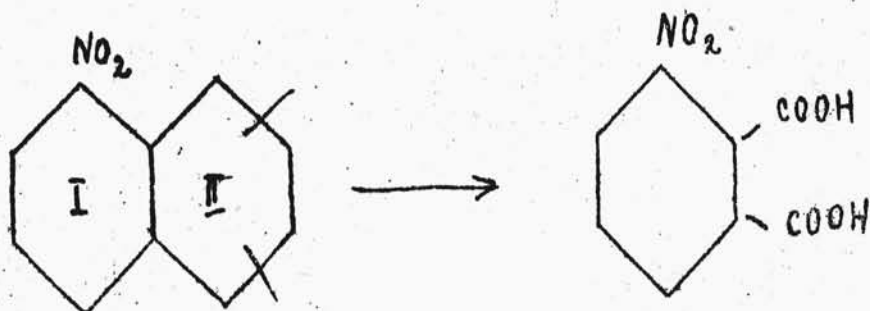
Jeżeli zaś tenże dwuchloronaftochinon poddać dzia-  
łaniu  $\text{PCl}_5$ , to tworzy się czterochloronaftalin;

przez utlenienie czteronaftalinu kw.azotowym powstaje kwas czterochloroftalowy:

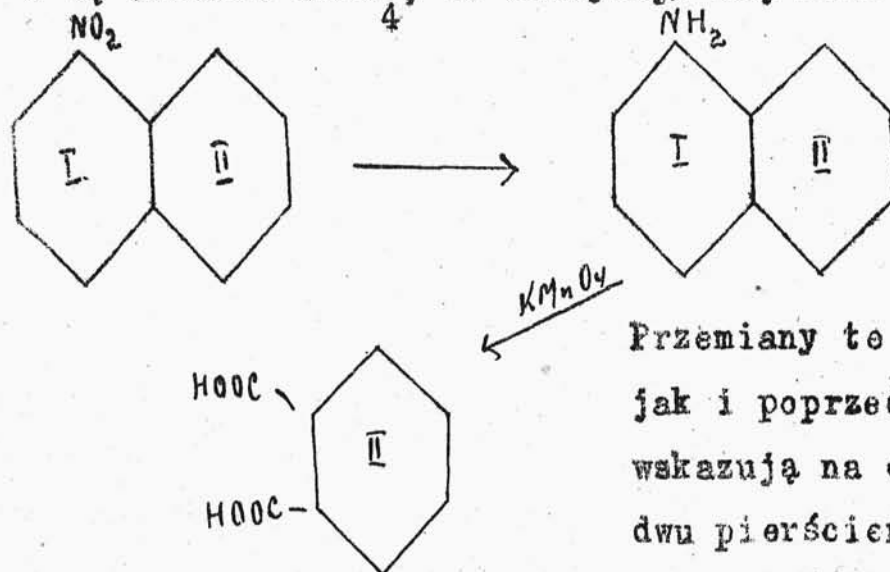


Istnienie dwu pierścieni w naftalinie jest zatem rzeczą niewątpliwą; gdyż w jednym wypadku został rozerwany pierścień II, w drugim I.

Istnienie dwu pierścieni daje się też dowieść i inną drogą; nitronaftalina przez utlenienie kwasem chromowym przechodzi w kwas nitroftalowy, który można też otrzymać przez bezpośrednie nitrowanie kwasu ftalowego:



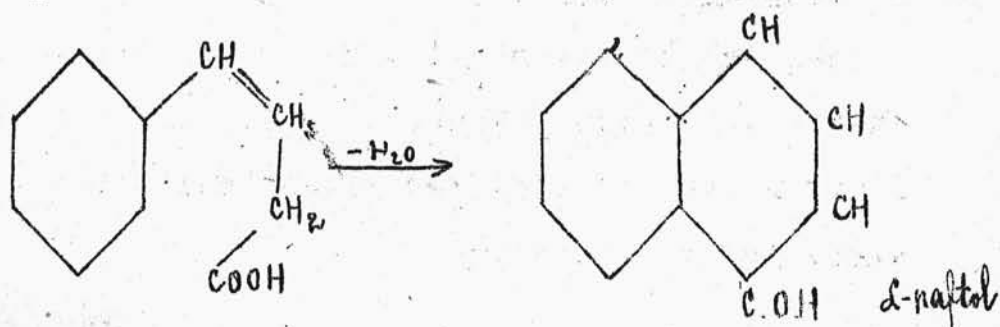
Jeśli zaś nitronaftalinę zredukować do aminonftaliny i tę utlenić  $\text{KMnO}_4$ , to otrzymuje się kwas ftalowy:



Przemiany te podobnie jak i poprzednie, wskazują na obecność dwu pierścieni benzenowych w naftalinie.

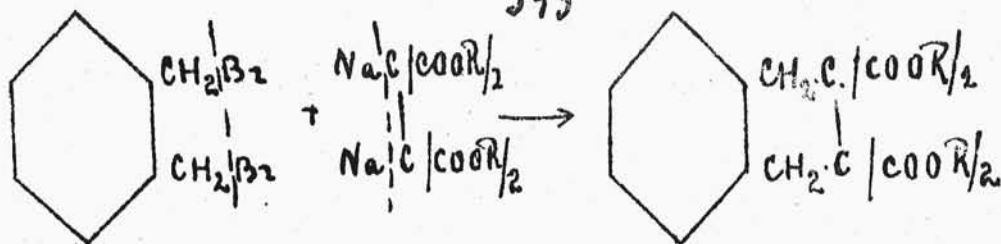
Synteza naftaliny.

1/ Synteza Fittiga i Erdmanna - /1883/- z -benzylidynopropionowego czyli fenyle-izokrotonowego kwasu, przez ogrzewanie:



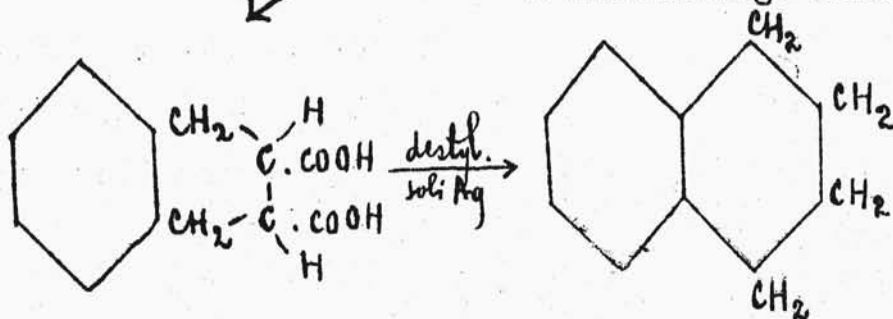
2/ Synteza Bayera z bromku ortoeksylienu i estru kwasu seodociano-czterokarbonowego:

343

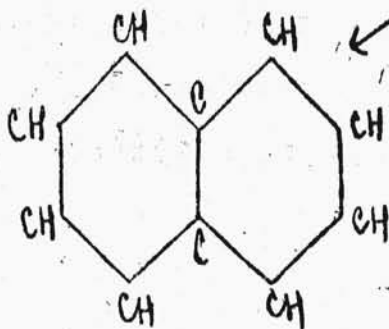


*zmydlanie*

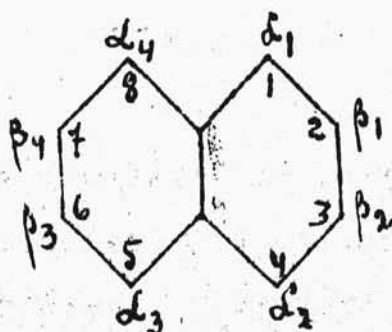
ester 4 hydronaftalino-  
4 karbonowego kwasu



4 hydronaftalin.



W celu odróżnienia  
izomerów pochodnych naf-  
talinu, oznacza się po-  
szczególne pozycje cyfra-  
mi, jak następuje:



Jednopodstawione pochodne mogą istnieć w dwóch izomerycznych odmianach / $\alpha$  i  $\beta$  - odmiany/, zależnie od tego, czy substytutent sąsiaduje bezpośrednio ze wspólnym obydwu pierścieniom kompleksem / $\alpha$  - pochodne/, czy też jest oddzielony grupą CH / $\beta$  - pochodne/. Pozycje 1,4,5,8 / $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  z jednej strony i 2,3,6,7 / $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  z drugiej - są równoważne:

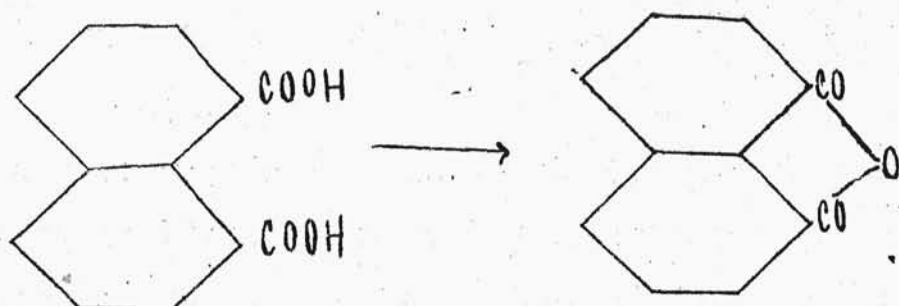
$$1 = 4 = 5 = 8$$

$$2 = 3 = 6 = 7$$

Dwupodstawione pochodne mogą występować przy dwóch jednakowych substytutentach - w 10 izomerycznych odmianach, które oznacza się, w zależności od zajmowanych przez substytutent pozycji, odpowiedniemi cyframi lub przedrostkami:

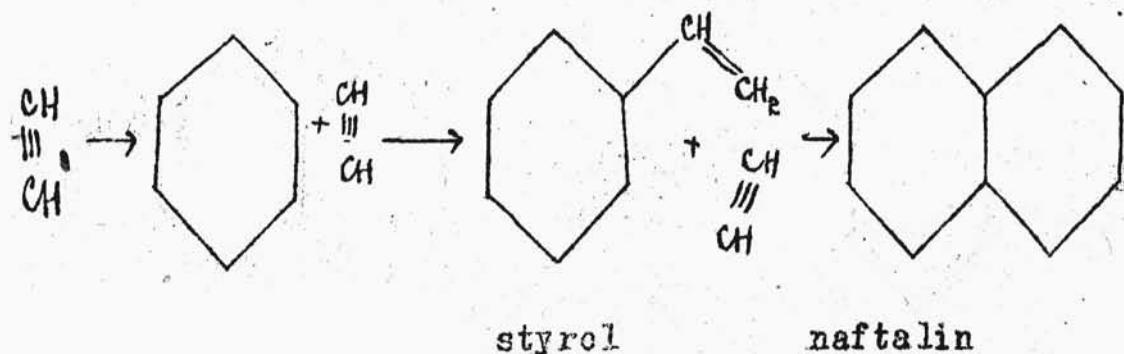
1,2 orto	1,7 keta
1,3 meta	1,8 pari
1,4 para	2,3 -
1,5 ana	2,6 amfi
1,6 epi	2,7 pros

Pochodne, zawierające substytutenty w pozycjach 1,8 i 4,5 /peri/ zachowują się analogicznie do orto-dwu pochodnych, tworząc np. bezwodniki:

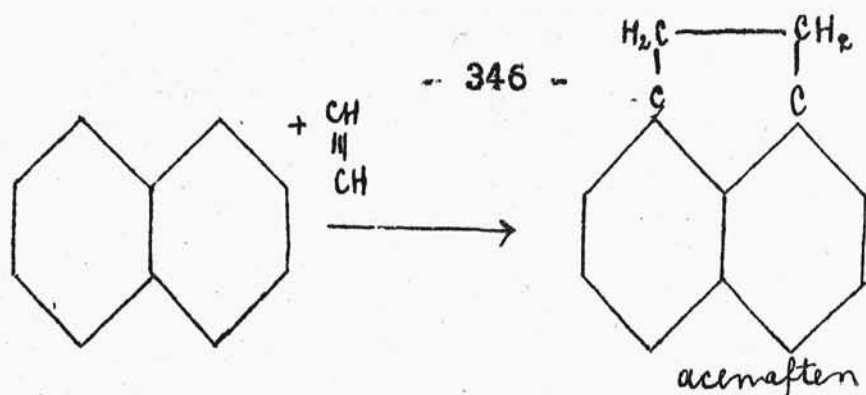


Analogicznie, do benzolu daje się naftalin chlować, nitrować, sulfonować; różni się od benzolu tem, iż znacznie łatwiej ulega redukcji, przyłączając H do węgli jednego rdzenia w pozycji najprzód, później w  $\beta$ .

Genezyczny związek naftaliny z ciałami innych grup najlepiej ilustruje reakcja Berthelota: acetylen przepuszczany przez rozżarzone rury kondensuje się do benzolu; pary benzolu z acetylenem dają w tych samych warunkach styrol, który z acetylenem ulega kondensacji, tworząc naftalin; naftalin w dalszym ciągu kondensuje się z acetylenem lub etylenem, przechodząc w acenaften:





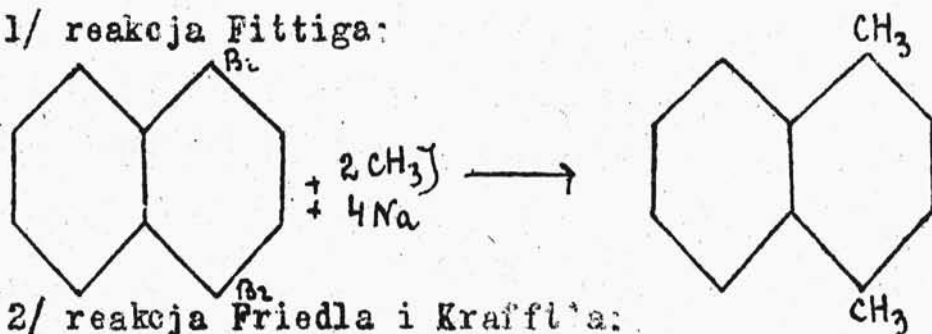


Cały szereg związków, zarówno alifatycznych jak i aromatycznych posiada zdolność przejścia przy wysokiej temperaturze w naftalin: metan, alkohol, kw. octowy, toluol, ksylol i t.d.

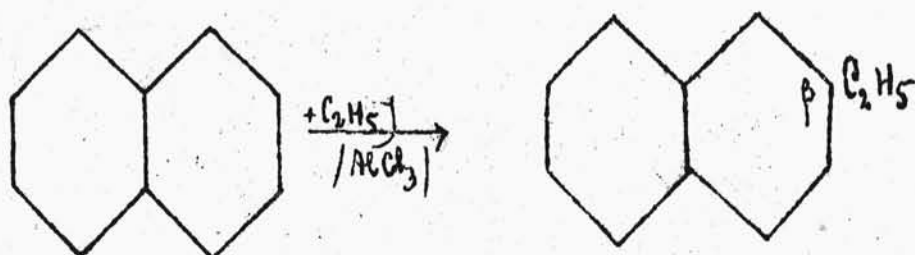
Naftalin jest więc ogólnym produktem rozkładu substancji organicznych w t<sup>o</sup> czerwonego żaru, podobnie jak kwas szczawiowy jest ogólnym produktem utlenienia.

Homologi naftaliny - zawierają różne grupy alkilowe w pierścieniu, otrzymuje się je analogicznie do homologów benzolu:

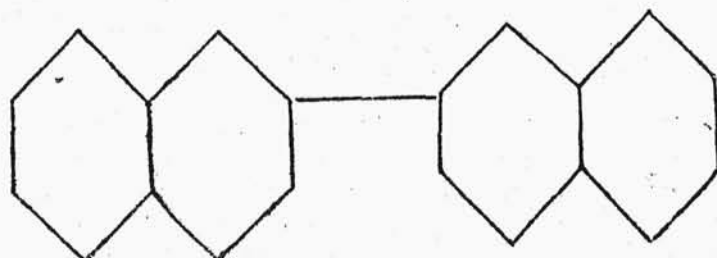
1/ reakcja Fittiga:



2/ reakcja Friedla i Krafft'a:



mogą się też tworzyć związki o bardziej złożonej budowie:



dwunaftyl.

Wyższe homologe są cieczeniami; punkt wrzenia wzrasta wraz z ciężarem cząsteczkowym.

Naftalin /ciało stałe/ topi się w  $80^{\circ}$ , wre w  $218^{\circ}$

$\alpha$ -metylnaftalin /ciecz/ krzepnie w  $22^{\circ}$ , wre w  $240^{\circ} - 242^{\circ}$ .

$\beta$ -metylnaftalin topi się w  $32,5^{\circ}$ , wre w  $241-242^{\circ}$ .

Reakcja charakterystyczna dla naftaliny: z kw. pikrynowym wytwarza produkt addycji -  $C_{10}H_8C_6H_2/NO_2/3OH$  żółty krystaliczny osad.

Chlorowcopochodne naftaliny.

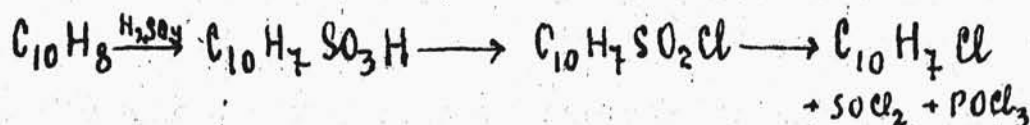
Laurent wykazał, iż przeprowadzając gazowy chlor nad naftalinem otrzymuje się produkty addycji:

$C_{10}H_8Cl_2$  - dwuchlorek naftaliny,

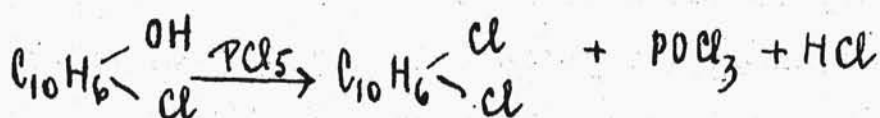
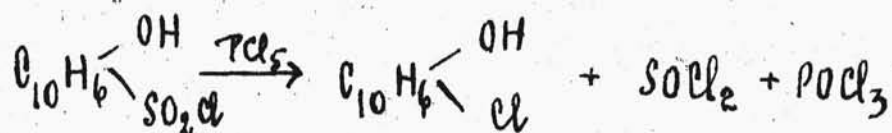
$C_{10}H_8Cl_4$  - czterochlorek naftaliny.

które w wyższej temperaturze odszczepiają HCl, zachowując dalej zdolność przyłączenia Cl. W ten sposób otrzymując Cl działaniem HCl i  $KClO_3$  można wszystkie 4 atomy H w jednym pierścieniu podstawić chlorem.

Jeśli zaś działać chlorem w obecności katalizatorów, mających charakter przenośników chloru, to wszystkie atomy H w obydwu pierścieniach dają się podstawić, przyczem powstaje **o k t o c h l o r o n a f t a l i n**  $C_{10}Cl_8$ , który przez ogrzewanie i dalsze chlorowanie rozkłada się na sześciochlorobenzol, sześciochloroetan i czterochlorometan. - W otrzymanych metodą Laurent'a chlorkach, chlor zajmuje pozycję  $\alpha$ . -  $\beta$ -Chloropochodne otrzymuje się po uprzednim przeprowadzeniu naftalinu w sulfokwas:



2-chloropochodne otrzymują się z naftoli /sulfo i chloronaftol/.



Chlorowcopochodne naftalinu są bardziej podatne do wymian, aniżeli odpowiednie chlorowcopochodne benzolu; przez gotowanie z KOH można wyeliminować Cl, co nie daje się uskutecznić przy chlorowcowych pochodnych benzolu.