Ա. Ֆ. ՀՈՒԼԱՄԱՆ

ՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ

ԶԵՌՆԱՐԿ

II ՄԱՍ

ՊԵՏԱԿԱՆ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ
1939

КНИГА ДОЛЖНА БЫТЬ
ВОЗВРАЩЕНА НЕ ПОЗЖЕ
УКАЗАННОГО ЗДЕСЬ СРОКА

547(021)
З-74
2220

Зонтиков И.Ф.
Органическая химия
Учебник для 11 класса

А. Ф. ГОЛЛЕМАН

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Гиз Арм. ССР, Ереван, 1939

A. F. HOLLEMAN

A TEXT BOOK of ORGANIC CHEMISTRY

Ա. Ֆ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

547
Հ-64

ՍՏՈՒԳՎԱԾ Է 1961 Թ.

ՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ՁԵՌՆԱՐԿ

ՅԵՐԿՐՈՐԴ ՄԱՍ

ԽՍՀՄ ԿԳԿ-ԻՆ ԿԻՑ ԲԱՐՁՐԱԳՈՒՅՆ ՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ
ՀԱՆՁՆԱԺՈՂՈՎԸ ԹՈՒՅԼԱՏՐԵԼ Է ՎՈՐՊԵՍ ԴԱՍԱԳԻՐՔ 1934 Թ.

Անգլերեն 7-րդ և բարեփոխված հրատարակությունից

ՊԵՏԱԿԱՆ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ
1939

А II / 15340

ԳԵՐԿՐՈՐԴ ՄԱՍ

ՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

274. *Բացառությամբ մի քանի դեպքերի՝ այս դրքի առաջին մասում նկարագրված միացությունները բաց շղթա չեն պարունակում։ Այդ բացառություն կազմող միացություններից են ցիկլիկ միացությունները — որինակ՝ լակտոնները, յերկհիմ թթուների անհիդրիդները և միղաթթվի խումբը։ Այսպիսի միացությունների վրա շրթան հեշտությամբ բացվում է, և վորովհետև այդ միացություններն առանձնակի յեղանակները և հատկությունները մտիկ աղդակցություն ունեն բաց շղթայի դերիվատների հետ, ուստի ցանկալի յե համարվել նկատառել նրանց ալիֆատիկ միացությունների բաժնի մեջ։*

Գոյություն ունեն մեծ թվով միացություններ, վորոնք պարունակում են փակ շղթա, և այդ փակ շղթաները բոլոր տեսակի քիմիական ռեագենտների նկատմամբ ցուցաբերում են մեծ կայունություն, և նրանց հատկություններն էլ մի շարք կարևոր կողմերով տարբերվում են ալիֆատիկ միացությունների հատկություններից։ Այս միացությունները կոչվում են ցիկլիկ միացություններ և բաժանվում են հետևյալ խմբերի.

A. *Կարբոցիկլիկ միացություններ, վորոնք ունեն միայն ածխածնային ատոմներից կազմված մի փակ ողակ։ Սրանք իրենց հերթին բաժանվում են*

1. *Ալիցիկլիկ միացությունների, ինչպես ցիկլոպարաֆինային դերիվատները կամ ցիկլաններն են (121), և*

2. *Արոմատիկ միացությունների կամ բենզոլի դերիվատների։ Այս դասի մեջ մտնում են խտացրած ողակներով միացություն-*

ներ կամ յերկու փակ շղթաներ, վորոնք ունեն ընդհանուր ատոմներ։ Այս տեսակի խառացրած ողակի տիպիկ ներկայացուցիչը նավթալինն է՝ $C_{10}H_8$, վորը յերկու բենզոլ կորիզ ունի։

B. Հետերոցիկլիկ միացություններ, վորոնց ողակները պարունակում են ածխածնային ատոմներ և մի այլ էլեմենտի մեկ կամ մեկից ավելի ատոմ։ Այս դասի համար վորպես օրինակ կարելի է բերել պիրիդինը՝ C_5H_5N, և իր դերիվատները, վորոնք ունեն հինգ ածխածնային և մեկ ազոտային ատոմից կազմված ողակ։ պիռոլը՝ C_4H_5N, վորի ողակը կազմված է չորս ածխածնային և մեկ ազոտային ատոմից, ֆուրանը՝ C_4H_4O, կազմված չորս ածխածնային և մեկ թթվածնային ատոմից, թիոֆենը՝ C_4H_4S, չորս ածխածնային և մեկ ծծմբային ատոմից, պիրազոլը՝ $C_3H_4N_2$, յերեք ածխածնային և յերկու ազոտային ատոմից, և բազմաթիվ այլ միացություններ։

Յերկու վոչ նման ողակները նույնպես կարող են ընդհանուր ատոմ ունենալ, օրինակ՝ խինոլինը՝ C_9H_7N, վորն ունի մեկ բենզոլի կորիզ և մեկ պիրիդինի կորիզ։

Հայտնի յեն այս բոլոր միացությունների բազմաթիվ դերիվատները, որգանական քիմիայի ցիկլիկ բաժինը շատ ավելի ընդարձակ և քան ալիֆատիկ միացությունների բաժինը*)։ Սակայն ցիկլիկ միացություններն նկարագրումը շատ ավելի պարզ է, վորովհետև պատահում են ալկոհոլներին, ալդեհիդներին, թթուների և այլ նյութերի հատկություններ, վորոնք նկարագրված են արդեն ալիֆատիկ միացություններում։

---

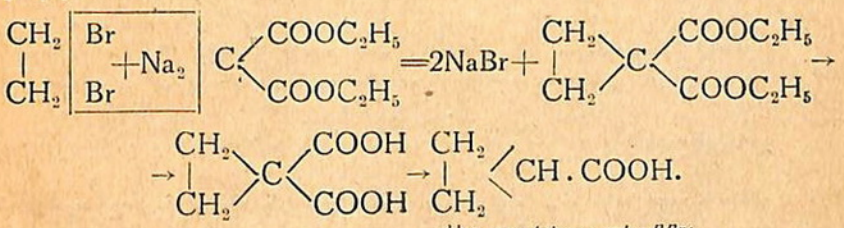
*) Նրա ընդարձակությունը յերևում է այն փաստից, վոր նկարագրված են մոտ 400 ողակային սիստեմներ։

Ա. ԿԱՐԲՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

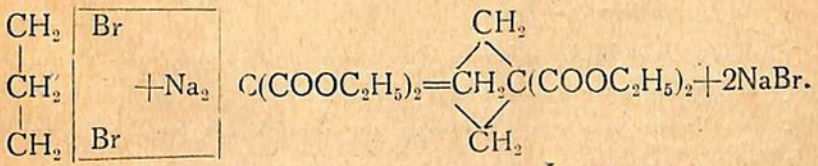
1. *ԱԼԻՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ*

275. *Ալյաոեղ բերվելու ևն ալիցիկլիկ միացություններ պատրաստելու դվխավոր եղանակները։*

Ըստ առաջին եղանակի ծայրային բրոմ ատոմով դիբրոմոալկաններն ազդում են դիեթիլդինատրիումալոնատի վրա, որից ստացվում են ցիկլոպրոպանի դերիվատներ և ցիկլոբուտանի դերիվատներ.



ցիկլո պրոպիկարբոնաթթու

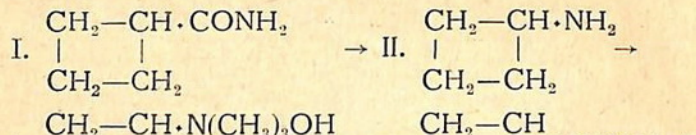


I

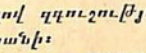
I-ով նշանակված եռաերի ատալոնացումից ստացված յերկհիմ թթվի յուրաքանչյուր մոլեկուլից ջրմուխյան միջոցով կարելի ևն անջատել մեկ մոլեկուլ անհիդրիդ (164), որից ստացվում և, ցիկլոբուտիլկարբոնաթթու։

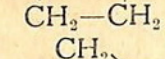
276. *Այս թթվից ցիկլոբուտանն ստացվում և այնպիսի մի եղանակով, որը կիրառվում և այլ անհամեմատ ավելի բարդ ածխաջրածիններ պատրաստելու դեպքում։ 259-ում բերված եղանակով թթվի ամիդը (I) փոխարկվում և ցիկլո-*

բուտիլամինի (II)։ Մեթիլյոդիդի ավելցուկով այս ամինը տալիս է չորրորդային ամոնիումի հիմք III-ի յոդիդը,—մի նյութ, որը փոխարկվում է ազատ հիմքի։ Չոր թորումից նա քայքայվում է տրիմեթիլամինի (66), ջրի և ցիկլոբուտենի (IV).



Ջրածնով և նիկելով զգուշությամբ ռեդուկցնելն այդ նյութը փոխարկում է ցիկլոբուտանի։

Ցիկլոբուտանոլի՝ , ոքսիդացման կլխավոր պրոդուկտը ցիկլոպրոպանալն է՝  , առաջանում է նաև ցիկլոբուտանոն։

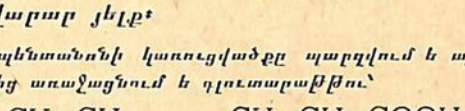
Այս ռեակցիան մի նշանավոր լյուստրացիա է նրա ածխածնային առոմից կազմված ողակը յերկք ածխածնային առոմ ունեցող ողակի ձևափոխելու տեսակետից։ Հակառակ փոփոխության—ցիկլոբուտիլ-ողակից ցիկլոպենտիլ ողակ առանալու որինակը տեսնում ենք ցիկլոբուտիլկարբինոլի՝  , խիտ ջրածին քրոմիդով մշակելով. առաջանում է համապատասխան քրոմիդը։ Այս հալիդը գոյացման մանենտ ջրածնի միջոցով փոխարկվում է ցիկլոպենտանի, փոխանակ մեթիլ ցիկլոբուտանի։

277. Ալիցիկլիկ մեծացուցիչներ պատրաստելու յերկրորդ յեղանակը հանդիսանում է մի ընդհանուր մեջոց ցիկլոալկանոններ առանալու համար։ Ըստ այդ յեղանակի ծայրային կարբոքսիլ խումբ ունեցող յերկհիմ թթուների աղերը յենթարկում են չոր թորման։ Այդ պրոցեսով հնարավոր է լինում առանալ փակ շղթայում հնգից մինչև քսանինն ածխածնային առոմ պարունակող ողակային սիստեմներ։ Այս ռեակցիայով կալցիում ադիպինատը կամ բուտանդիկարբոքսիլատը ցիկլոպենտանոն և տալիս

կալցիում ադիպատ ցիկլոպենտանոն

Անցյալում այս նպատակի համար մեծ քանակով ստանում էին կալցիումի աղերը, բայց ցիկլոնանոնից բարձր դերբիվատների յուղը շատ անբավարար էր լինում։ Բուժիչկան կալցիումի աղերը փոխարինելով թորիումի աղերով՝ կարողացել է ստանալ ցիկլոնանոնների բավարար յուղ։

Ցիկլոպենտանոնի կառուցվածքը պարզվում է այն բանով, որ օքսիդացումից առաջացնում է գլուտարաթթու՝

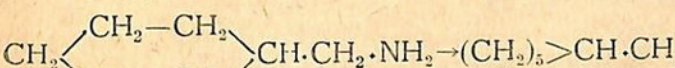


Գլուտարաթթու

Այս ռեակցիան հակապատկերն է բաց շղթայի կետոնի օքսիդացիայի, որից ստացվում են յուղու թթուներ։ Չի կարելի չենթադրել, որ նա ադեհիդ է, օքսիդացումից նա չի կազմում միևնույն թվով ածխածնային ատոմներով միասիմ թթու։

Ցիկլոպենտանոնն անանուխանման հոտով հեղուկ է, բայց շարքի բարձր անդամները պինդ նյութեր են և տեսքով նման են կամֆորի։

278. Ալիցիկլիկ միացությունները պատրաստելու յերրորդ յեղանակը պատկանում է Դեմյանովին։ Ըստ այդ յեղանակի այս տիպի մի միացություն կարող է փոխարկվել մյուսին, որը կը պարունակի ողակի մեջ մի հավելյալ ածխածնի ատոմ։ Վորպես որինակ այս պրոցեսի կարելի յե բերել ցիկլոհեքսիլմեթիլամինի (I) ձևափոխությունը,—մի նյութ, որը բնորոշ է կայուն նիտրիտներ (II) առաջացնելու զարմանալի հատկությամբ.



I. II.

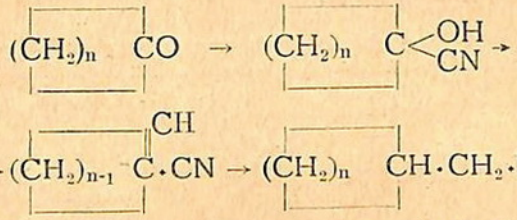
Ցեռացնելով քացախաթթվային լուծույթով՝ անջատվում է ազոտ և ջուր, և այս նիտրիտները փոխարկվում են հաջորդ բարձր ողակային սիստեմի ալկոհոլների.

$$(CH_2)_5{>}CH\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot NO_2H \rightarrow (CH_2)_6{>}CHOH.$$

Ցիկլոհեքսիլ մեթիլամինից առաջացած ալկոհոլի օքսիդացումից սուբերոն ստանալը հնարավորություն է տալիս անցնել ավելի մեծ ողակների։ Այս միջոցով հնարավոր է ցիկլոպլորոպանի դերբիվատներից բարձրանալ դեպի ցիկլոհեպտանի դերբիվատները։

Այս պրոցեսում պահանջվող ամիններ պատրաստելու համար առաջին քայլը ցիկլոալկանոնի վրա եկվիմոլեկուլային պրոպորցիա-

յով ցիան ջրածին ավելացնելն է։ Թիոնիլ քլորիդը՝ $SOCl_2$, գոյացած հիդրոքսիկարբոնիտրիլից անջատում է ջուր, առաջացնելով չհագեցած ցիկլոկարբոնիտրիլ։ Ջրածինն իր գոյացման մոմենտում ավելանում է յերկու ատոմով կրկնակի կապի վրա՝ միաժամանակ ցիանոխումբը փոխելով CH_2NH_2-խմբի.



279. *Սաացված են ցիկլոպրոպանից ցիկլոհեքսան ընկած ցիկլիկ ածխաջրածինները՝* C_nH_{2n}։ *Աղյուսակը պարունակում է սրանց կոնստանտների համեմատությունը հագեցած համապատասխան ածխաջրածինների՝* C_nH_{2n+2}, *և չհագեցած ածխաջրածինների՝* C_nH_{2n}, *շարքի հետ։*

Ածխածնային ատոմների թիվը	C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}, չհագեցած		C_nH_{2n}, ցիկլիկ	
	Եռման կետ	Խտություն	Եռման կետ	Խտություն	Եռման կետ	Խտություն D_4^0
3	—45°	0.536 (0°)	— 48.2°	—	—35°	—
4	1°	0.600 (0°)	— 5°	—	11°—12°	0.7038
5	36.3°	0.627 (14°)	35°	0.648 (0°)	49°	0.7635
6	68.9°	0.658 (20°)	68°	0.683 (15°)	81°	0.7934
7	98.4°	0.683 (20°)	98°	0.703 (19.5°)	117°	0.8252
8	125.6°	0.702 (20°)	124°	0.722 (17°)	147°	0.850

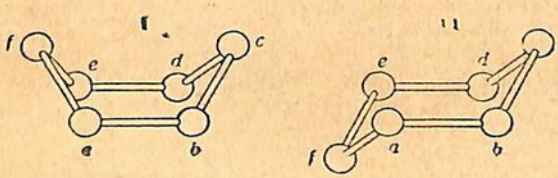
Հագեցած ցիկլիկ ածխաջրածիններն ավելի բարձր յեռման կետ և շատ ավելի բարձր խտություն ունեն քան նրանց չհագեցած իզոմերները։ Հագեցած ածխաջրածինները պարունակում են յերկու ջրածնային ատոմ ավելի քան համապատասխան ալկենները։ Այս յերկու շարքերի հավասար թվով ածխածնային ատոմ պարունակող անդամները գրեթե նույն յեռման կետերն ունեն, բայց խտությունները մոտ 0.02-ով ցածր են։

Չհագեցած միացությունների մոլեկուլային ծավալներն զգալիորեն բարձր են քան ցիկլիկ զերիվատների համապատասխան իզոմեռներինը։ Հեքսանի համար մոլեկուլային ծավալը հավասար է 123,0-ի, իսկ ցիկլոհեքսանի համար՝ 106,4-ի։ Կրկնակի կապի ներկայությունն զգալիորեն մեծացնում է ծավալը։

280. *Ցերեքից հինգ ածխածնային ատոմներով ողակային սխեմները գտնվում են դրական լարման տակ, յերկու խնամակցական կապերի միջև յեղած անկյունն ավելի փոքր է քան այն, որը նորմալ և հատկանում միածխածնի ատոմի համար, որը ցիկլիկ միացություն-*

մեջ չե (167)։ Հետևաբար այսպիսի սիստեմի բոլոր ածխածնային ատոմները կարող են լինել միևնույն հարթության վրա։ Այնպիսի մի ողակային սիստեմի համար, որը պարունակում է վեց կամ ավելի ածխածնային ատոմ՝ ընկած նույն հարթության վրա, լարվածությունը լինում է բացասական, անկյունը լինում է ավելի մեծ, քան նորմալը։ Մինչ յերեքից հինգ ածխածնային ատոմով ղրական լարվածությունն այս ատոմները պահում է միևնույն հարթության վրա, ավելի մեծ ողակային սիստեմների բացասական լարվածությունը ձգտում է առաջացնել պոլիգոնի (բազմանկյան) ևսպաթյուրում, միևնույն հարթության մեջ բոլոր ածխածնային ատոմների դիրքը լինում է անկայուն։

Ընդունելով, որ բոլոր ածխածնային ատոմները միևնույն հարթության մեջ չեն դասվում, հնարավոր է դառնում մատակարկել այսպիսի ողակային սիստեմների համար բազմանկյունները, որոնք ազատ են լարվածություններից։



Նկ. 66. Յիկլոհեքսանների համար կառուցված Զաքսի մոդելների օրինակներ։

Տարիներ առաջ Զաքսը յիկլոհեքսանների համար կառուցել է առանց լարվածության մոդելներ, որը տեսնում ենք 66-րդ նկարում։

Բոլոր ածխածնային ատոմները միևնույն հարթության մեջ դասվելու անկարելիությունը վերաբերում է նաև Ռուժիչկայի մինչև յոտասուն ածխածնային ատոմ ունեցող ողակային սիստեմներով յիկլոկետոններին։ Այսպիսի դասավորումը սիստեմը կդարձներ շատ անկայուն, մինչ նա ցույց է տվել, որ նրանք բնորոշ են իրենց կայունությամբ։ Վորպես որինակ այս հատկությամբ կարելի է բերել 250°-ում ջրածին յոդիդի հետ տաքացնելիս բարձր յիկլոալկանների դիմադրության ունակությունը, և այն, որ յիկլոկետոնները 190°-ում դիմադրում են ջրածին քլորիդին, ողակային սիստեմի վոչ մի տիպը չի յենթարկվում ճեղքման։ Այս տիպի կոնֆիգուրացիայի բնդունումը կպահանջեր մոնոսուբստիտուցիոն-պրոդուկտի յերկու իզոմերային ձևով գոյություն ունենալու հնարավորությունը, ինչպես նաև ավելի մեծ թվով բարձր սուբստիտուցիոն պրոդուկտների գոյությունը քան հայտնի յեն, բայց այս առարկությունը բացասվել է Մորի կողմից արված մի առաջարկության համաձայն նրա տեսակետի՝ այս կոնֆիգուրացիանները չպետք է համարել անփոփոխ, այլ անընդհատ մի կոնֆիգուրացիայից մյուսը փոխվողներ, ողակային սիստեմը լինելով տատանման վիճակում։ Մորի տեսության փորձնական ապացույցը տրված է 364-ում։

Ցիկլանների և նրանց դերիվատների ռեֆրակցիան (բեկումն) ուսումնասիրելիս Այկմանը գտել է, որ նրանց և C_nH_{2n+2} ֆորմուլի համապատասխան հագեցած ածխաջրածինների բեկման ցուցիչների տարբերությունը կայուն չէ, այլ այդ կախված է կորիզում եղած ածխածնային ատոմների թվից, ինչպես նաև կողքի շղթաների ներկայությունից կամ բացակայությունից։ Վերջին փոքր լինի կորիզում ածխածնային ատոմների թիվը այնքան մեծ կլինի էքզալթեի մոլեկուլային ռեֆրակցիան, և կրկնակի կապով նյութերի մոտ նրա արժեքն ավելի լարված է։ Այս երևույթի ամենահավանական բացատրությունն այդ ողակային սիստեմներին բնորոշ լարվածությունն է (120)։ Ամենամեծ լարվածությունը լինում է կրկնակի կապերի մոտ, ածխածնային կապերը նորմալ դիրքից շեղվում են մինչև 54° 41'։ Ցերեք ածխածնային ատոմներից կազմված ողակների մոտ շեղումը հավասար է 24° 44'-ի, չորս ածխածնային ատոմներ ունեցողների մոտ՝ 9° 34'-ի, իսկ հինգ ածխածնային ատոմների դեպքում՝ մեկն էլ քանի րոպեի։

Բեկման մեթոդն արժեքավոր միջոց է հանդիսանում միացության մեջ գտնվող ողակային սիստեմի բնույթը պարզաբանելու համար,

2. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ընդհանուր հասկություններ

281. *Մի շարք նյութեր, որոնք գտնվում են բուսական աշխարհում, բնորոշ են իրենց դուրեկան բույրով, որինակ՝ դառը ճեի յուղը, նապուռի յուղը, Տոլուի բալզամը, բենզոախեժը, վանիլը և այլն։ Այս բուսական պրոդուկտները դյխավորապես բաղկացած են վորոշ չափով իրար նման նյութերից, իսկ ալիֆատիկ միացություններից տարբերվում են այն բանով, վոր սրանց ջրածինների քանակն այլ տարրերի համեմատությամբ քիչ է։ Այս տարբերությունը պարզաբանելու համար բերենք մի քանի որինակներ—ցիմոլն առացվում է ճապուռի յուղից և ունի $C_{10}H_{14}$ ֆորմուլը, Տոլուի բալզամից՝ տոլուոլը—C_7H_8. բենզոյախեժից՝ բենզոյական թթուն—$C_7H_6O_2$։ Սրանց համապատասխան հագեցած ածխաջրածինները, վորոնց ածխածնային ատոմների թիվը հավասար է այս միացությունների ածխածնային ատոմների թվին, ունեն $C_{10}H_{22}$, C_7H_{16} և $C_7H_{14}O_2$ ֆորմուլները։*

Նախքան արոմատիկ միացությունների հատկությունների խորն ուսումնասիրելը՝ այդ միացություններն իրենց արտաքին նմանությամբ պատճառով սովորաբար նկատվում էին վորպես մի առանձին խմբի անդամներ, ինչպես կարագը և «անտիմոնի կարագը»—$SbCl_3$—համարվում էին մի ևնույն խմբի անդամներ, վորովհետև յերկուսն էլ ունեին մի ևնույն փոփոխությունը։

Դասակարգման այս յեղանակը դեռ գոյություն ունի մի շարք միացությունների համար, վորոնք ունեն անալոգ հատկություններ, բայց նրանց կառուցվածքը լավ չի պարզաբանված, որինակ՝ գառն նյութերը, մի քանի բուսական ալկալոիդներ և բազմաթիվ բուսական ներկանյութեր։

Արոմատիկ միացությունների ավելի խորն ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, վոր արտաքին նմանությունների վրա

հիմնված հին կամայական դասակարգումը թեև վոչ գիտական, բայց ճիշտ հիմքեր ունի, վորովհետև բոլոր այս նյութերը կարող են նկատվել վորպես մի ածխաջրածնի, այն է բենզոլի C_6H_6 դերիվատները ճիշտ այնպես, ինչպես ալիֆատիկ միացությունները են համարվում մեթանի CH_4 դերիվատներ։ Վորպես որինակ բերենք տոլուոլի՝ օքսիդացիան, վորը տալիս է բենզոյա-թթու, և նրա կալցիումական աղը կրով թորելիս ստացվում է բենզոլ։ Ցերկհիմ տերեֆտալաթթուն $C_8H_6O_4$ ստացվում է ցիմոլի օքսիդացումից և նույն ձևով կարող է փոխարինվել բենզոլի։

Ուստի բենզոլի դերիվատները հայտնի յին վորպես առանձին միացություններ։ Բացի բենզոլի փոխարկվելու իրանց հատկությունից, նրանք ունեն նաև ուշադրության արժանի այլ հատկանիշներ։

282. Ալիֆատիկ շարքի հագեցած ածխաջրածինները չեն ազդվում խիտ ազոտա-կամ ծծմբաթթվից, իսկ օքսիդացնողներից քիչ են ազդվում, իսկ նրանց հալոգեն տուբստիտուցիոն դերիվատները հեշտությամբ են ազդվում։ Արոմատիկ ածխաջրածինները այս բոլոր կողմերով տարբերվում են ալիֆատիկ ածխաջրածիններից։

1. Արոմատիկ ածխաջրածինները հեշտությամբ են ազդվում խիտ ազոտաթթվից՝ նիտրոմիացություններ առաջացնելով.

$$C_6H_5\cdot\boxed{H+HO}.NO_2=\underset{\text{նիտրոբենզոլ}}{C_6H_5\cdot NO_2}+H_2O$$

Այս նյութերը վերականգնվելիս տալիս են ամինոդերիվատներ, ուստի նրանք իսկական նիտրոմիացություններ են։

2. Խիտ ծծմբաթթվով արոմատիկ միացությունները տալիս են սուլֆոթթուներ.

$$C_6H_5\cdot\boxed{H+HO}\cdot SO_3H=\underset{\text{բենզոլսուլֆոթթու}}{C_6H_5\cdot SO_3H}+H_2O.$$

Սուլֆո խմբի ծծումբը միացած է բենզոլի կորիզի մի ածխածնի ատոմի հետ, վորովհետև թիոֆենոլը $C_6H_5\cdot SH$ նույնպես օքսիդացումից բենզոլսուլֆոթթու է տալիս.

$$C_6H_5\cdot SH\rightarrow C_6H_5\cdot SO_3H.$$

3. Կողքի շղթա ունեցող արոմատիկ ածխաջրածիններն առանց դժվարության օքսիդանալով՝ կազմում են թթուններ. ամբողջ կողքի շղթան սովորաբար անջատվում է մինչև կորիզին

միացած ածխածնային ատոմը, որը վեր է ածվում կարբոքսիլ խմբի։

4. Քլորբենզոլի և բրոմբենզոլի հալոգեն ատոմներն այնքան ամուր են միացած ֆենիլ խմբին՝ C_6H_5, որ գրեթե մեսաղաղական ալկոքսիդներով, ազերով և այլ նյութերով չեն տալիս կրկնակի փոխարինման ռեակցիաներ։

Սինթեզներ ալիֆատիկ միացություններից

Այստեղ բերված են ալիֆատիկ միացություններից արոմատիկ նյութերի մի քանի սինթեզները, և մի քանի որինակներ էլ բերված են հիդրոցիկլիկ դերիվատների վերաբերյալ գլխում (363 և 364)։

1. Ցերբ ցնդող ալիֆատիկ միացությունների գոլորշիները անցկացնում են շիկացած խողովակի միջով, ստացված պրոդուկտների մեջ լինում են նաև արոմատիկ նյութեր։ Վորպես տիպիկ որինակ կարելի է բերել ացետիլենի C_2H_2 խտացումից բենզոլ ստանալը, թեև շիկացած խողովակից անցկացնելիս բենզոլի գոլորշին փոխարկվում է ացետիլենին, որն ապացուցում է միաժամանակ չերկու ռեակցիաների անկատար լինելը։ Բացի բենզոլից, առաջանում են նաև այլ արոմատիկ միացություններ։ Ածխածին մոնոքսիդից բենզոլ սինթեզելը նկարագրված է 337-ում։

2. Ծծմբաթթուն ացետոնը փոխարկում է մեզիտիլենի կամ $1:3:5$—արիմեթիլ բենզոլի (285)։

$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}$$

Այլ կետոններ ևս խտանալով նույն ձևով կարող են առաջացնել արոմատիկ ածխաջրածիններ։

3. Այս տիպի ռեակցիայի որինակների կհանդիպենք հետագայում՝ ցիկլոհեքսաններին, ֆլորոգլուցինի և մելիտաթթվի սինթեզների ժամանակ։

ԲԵՆԶՈԼ ՅԵՎ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐ, ՎՈՐՈՆՑ ՈՒՆԵՆ ԿՈՂՔԻ ՀԱԳԵՑԱԾ ՇՂԹԱ

Լուսագազի արտադրությունը յեվ նրա կոդմնացուի պրոդուկցեւրը, բարածխի ձյուքը

283. *Արոմատիկ ածխաջրածիններըը տեխնիկական յեղանակով ստանում են շլինգրած ռետորտներում քարածխի չոր թորումից։ Ստացված պրոդուկտներից են՝ լուսագազը, վորը դործածվում է լուսավորության և տաքացնելու համար, քարածխի ձյուքը, վոր պարունակում և ածխաջրածիններ, և կոքս, վորը մնում է ռետորտում։*

Վերջին ժամանակներս քարածխի կազմության վերաբերյալ կարևոր հետազոտություններ են կատարվել և ապացուցվել է, վոր քարածուխը բաղկացած է գլխավորապես հումուսային բնույթի նյութերից, վորոնք առաջացել են ցելուլոզ պարունակող բուսական մնացորդների քայքայումից։ Նրանք պարունակում են նաև խեժանյութեր, վորոնց կարելի յե եքստրակցիայի ենթարկել պիրիդինի և այլ լուծիչների միջոցով։ Չոր թորման պրոցեսն այս պրոդուկտները փոխարկում է ձյուքի։

Վակուում ձյուքի կազմությունը, վորն ստացվում է վակուումի տակ քարածխի չոր թորումից, բոլորովին տարբերվում է սովորական հնձման տակ ստացված ձյուքի կազմությունից, վորովհետև այդ ձյուքը պարունակում է շատ փոքր քանակությամբ արոմատիկ ածխաջրածիններ և մեծ քանակությամբ հագեցած և չհագեցած ցիկլոպարաֆիններ։ Այս ցիկլոպարաֆինները կոքսով լցված շլինգրած խողովակի միջով անցկացնելիս տալիս են մի ձյուք, վորը բոլոր կողմերով նման է գազի արդյունաբերության մեջ ստացված ձյուքին։ Պրոցեսը հավանորեն անցնում է յերկու շրջաններով։

1. Ցածր ջերմաստիճանում քարածխի խեժային մասերը քայքայվում են՝ կազմելով ցիկլոպարաֆիններ։

2. Բարձր ջերմաստիճանում այս ցիկլոպարաֆինները ենթարկվում են ձևափոխության՝ առաջացնելով գազ և սովորական ձյուք։

Ձյութը մի սև թանձր հեղուկ է, բնորոշ հոտով: Նրա գույնն արդյունք է սուլֆոդիոքսի յենթարկված ածխածնային մասնիկների: Նա չեզոք, թթվային և հիմքային նյութերի խառնուրդ է: Չեզոք նյութերը պլաստոռատիս ածխաջրածիններն են, որոնք մեծ մասամբ պատկանում են արոմատիկ շարքին: Հնդից տասը տոկոսը կազմում է նավթալինը և մեկից մինչև մեկ և կես տոկոսը՝ բենզոլի և տոլուոլի խառնուրդը: Թթվային նյութերից ձյութի մեջ պլաստոռ ներկայացուցիչը ֆենոլն է (294): Հիմքային նյութերը դասվում են համեմատաբար փոքր քանակությամբ, պլաստոռատիս պիրիդինը, խինոլինը և նրանց հոմոլոգները:

Ձյութային պրոդուկտների տեխնիկական բաժանումը կատարվում է մասամբ քիմիական միջոցներով և մասամբ թորմամբ: Առաջին ոպերացիան ձյութը թորելն է, որի մի զգալի մասը ծուում և անսոբատում վրըպես սև ու փափուկ կամ վորոշ չափով փխրուն զանգված, վորը նման է կուպրի: Դիամիլատը յենթարկելով ֆրակցիոն թորման՝ ատացվում են չորս ֆրակցիաներ:

1. Թեթև յուղ, թորվում է 80°-ից 170°-ում, խտությունը լինելով 0,910-ից 0,950:

2. Միջին յուղ կամ կարբոլյան յուղ, 170°-ից 230°-ում, խտությունը՝ 1,01:

3. Ծանր յուղ, կամ կրեոզոտայուղ. 230°-ից 270°-ում, խտությունը՝ 1,04:

4. Կանաչ յուղ կամ անտրացինայուղ. 270°-ից բարձր, խտությունը՝ 1,10: Թեթև յուղը պարունակում է բենզոլ և նրա հոմոլոգները, վորոնք հետագայում իրարից բաժանում են ֆրակցիոն թորումով: Բենզոլի հոմոլոգների թիվը թեթև յուղի մեջ սահմանափակ է: Նրանք պլաստոռատիս բաղկացած են տոլուոլից կամ մեթիլբենզոլից և խիլոլից կամ դիմեթիլբենզոլից:

Բենզոլ յեվ նրա հոմոլոգները

284. *Բենզոլի հոմոլոգները կարելի յե պատրաստել Վյուրց-Ֆիտիգի և Ֆիտիգ-Գրաֆտսի յեղանակով:*

1. *Վյուրց-Ֆիտիգի սինթեզը* կատարվում է՝ բրոմբենզոլով կամ ընդհանրապես կորիզում բրոմ պարունակող ածխաջրածնով, նատրիումի ներկայությամբ, ալկիլ բրոմից կամ ալկիլ յոդիդի վրա ազդելով (29).

$$C_6H_5 + \left|\begin{matrix}Br & + & Br\\ Na & & Na\end{matrix}\right| C_2H_5 = \underset{\text{բենզոլ}}{C_6H_5}-C_2H_5 + 2NaBr:$$

Ցերբնին սահմանում են մի շարք կոդինակի պրոդուկտներ, որոնց մեջ լինում են պարաֆիններ և դիֆենիլ՝ $C_6H_5 \cdot C_6H_5$։ Առաջնային նորմալ բարձր ալկիլ յոդիտների դեպքում ալկիլ բենզոլի ելքը շատ լավ է լինում։

2. Ֆրիդելի և Կրաֆտսի սինթեզը բնորոշ և արոմատիկ շարքի համար և կախված է ալյումինում քլորիդի զարմանալի հատկություններից։ Այս նյութն սահմանվում է չոր ջրածին քլորիդն ալյումինիումի բարակ թերթիկների վրա ազդելով։ Ցերբ այս նյութը շփման մեջ են դնում արոմատիկ ածխաջրածնից և ալկիլքլորիդից կազմված խառնուրդի հետ, բարձրանում են ջրածինքլորիդի ամպեր և կորիդի ջրածինը փոխարինվում է ալկիլ խմբով.

$$C_6H_5 \cdot \boxed{H+Cl}\ CH_3 = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl.$$

Ֆրիդելի և Կրաֆտսի սինթեզի մեջ սովորաբար մտցվում է մեկից ավելի ալկիլ խումբ, միաժամանակ առաջանում են և մոնոսուբստիտուցիոն պրոդուկտներ և բարձր հոմոլոգներ։ Նառնուրդը կարելի է անջատել թորելով։

Այս ռեակցիան հանդիսանում է ածխաջրածինները և՛ կառուցելու, և՛ քայքայելու մի յեղանակ։ Տոլուոլն ալյումինիումի քլորիդի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելով՝ տալիս է բենզոլ՝ C_6H_6, և քսիլոլ՝ $C_6H_4(CH_3)_2$։ Մի ածխաջրածնի ալկիլ խումբը փոխարինվում է մյուսի ջրածնով։ Փոխարկումը կարող է կատարվել նաև խիտ ծծմբաթթվով վորոշ թվով կոդքի շղթա պարունակող արոմատիկ ածխաջրածինների վրա ազդելով։

Գոյություն ունեն Ֆրիդելի և Կրաֆտսի ռեակցիայի բազմաթիվ տարբեր ձևեր, և նրա մեխանիզմի մասին գոյություն ունեն տարբեր կարծիքներ, վորովհետև յերբեմն ռեակցիայի համար բավական է միայն մի փոքր պրոպորցիայով ալյումինիում քլորիդ, մինչ այլ ռեակցիաներում անհրաժեշտ և ռեակցիայի մեջ մտնող նյութի յուրաքանչյուր մոլեկուլի համար առնվազն մեկ մոլեկուլ ալյումինիում քլորիդ։ Ըստ Բեզելենի այս մի պարզ կատալիզատորային պրոցես է. վորոշ դեպքերում, յերբ պահանջվում է $AlCl_3$-ի ավելցուկ, առաջանում է ռեակցիայի մեջ մտնող նյութի և $AlCl_3$-ի միջև միացում, վորի հետևանքով ալյումինիում քլորիդի մեծ մասը դառնում անգործունյա։

3. Ալկոհոլը, արոմատիկ ածխաջրածինը և ցինկ քլորիդը 270°-ից 300° տաքացնելով։ Ցինկ քլորիդն ազդում է վորպես դեհիդրատոր.

$$C_6H_5 \boxed{H+HO} \cdot C_5H_{11} = C_6H_5 \cdot C_5H_{11} + H_2O.$$

Հետևյալ ռեակցիաները նույնպես կարող են կիրառվել բենզոլ և իր հոմոլոգները պատրաստելու համար:

4. Հալեցած ալիֆատիկ ածխաջրածինների նման արոմատիկ ածխաջրածիններն ատացվում են արոմատիկ թթուների կալցիումական աղերը նատրոնական կրով թորելով.

$$C_6H_5\cdot\boxed{CO_2ca^*+caO}\,H=C_6H_6+CaCO_3$$

5. Բենզոլը և նրա հոմոլոգներն ատացվում են սուլֆոթթուն ծծմբական կամ քլորաջրածնական թթվով տաքացնելով, քայքայումը հեշտանում է, երբ դեհոդեցած շոգի չեն մոցնում.

$$C_6H_3(CH_3)_2\,\boxed{SO_3H+HO}\,H=C_6H_4(CH_3)_2+H_2SO_4:$$

Այս յեղանակը կիրառվում է արոմատիկ ածխաջրածինները պարաֆիններից անջատելու համար: Նրա ծծմբաթթվով տաքացնելիս արոմատիկ դերբիլատները փոխարկվում են սուլֆոթթուների, որոնք լուծվում են ջրում, պարաֆիններն, ընդհակառակը, չեն ազդվում ծծմբաթթվից և ջրում չեն լուծվում: Այս միջոցով հնարավոր է մեխանիկական բաժանումը:

Այս յեղանակը կարող է դործածվել նաև արոմատիկ ածխաջրածիններն իրարից բաժանելու համար. նրանցից մի քանիսն ավելի հեշտությամբ են փոխարկվում սուլֆոնաթթվի քան մյուսները:

285. Բենզոլը և արոմատիկ ածխաջրածինները, որոնք ունեն կոդքի հատկացած շղթա, անդույն նյութեր են, ունեն բարձր բեկման ցուցիչ, սովորական ջերմաստիճանում հեղուկներ են և ունեն բնորոշ հոտ: Ջրի հետ չեն խառնվում, բայց ուժեղ ալկոհոլի հետ խառնվում են բոլոր պրոպորցիաններով: Նրանց ֆիզիկական հատկություններից մի քանիսը բերված են հետևյալ աղյուսակում.

Անուն	Բանաձև	Եռման կետ	Խտություն
Բենզոլ	C_6H_6	80.4°	0.874 (20°)
Տոլուոլ	$C_6H_5\cdot CH_3$	110°	0.869 (16°)
m-քսիլոլ	$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{CH_3\ 3}$	139°	0.881 (0°)
Մեզիտ լեն	$C_6H_3(CH_3)_3$ (1:3:5)	164°	0.865 (14°)
Էթիլբենզոլ	$C_6H_5\cdot C_2H_5$	136°	0.883 (0°)
Իզոպրոպիլբենզոլ (կումոլ)	$C_6H_5\cdot CH(CH_3)_2$	153°	0.866 (16°)
p-Մեթիլիզոպրոպիլ-բենզոլ (ցիմոլ)	$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{CH(CH_3)_2\ 4}$	175°	0.856 (20°)

* $ca=\frac{1}{2}Ca$:

Սովորաբար բենզոլի իզոմերը դերիվատների յեռման կետերն իրար շատ մոտիկ են, բայց հալման կետերը բավականին տարբերվում են իրարից։ Ամբողջ արոմատիկ շարքի մեջ դրեթե բոլոր դեպքերում պարա-միացություններն ունեն ավելի բարձր հալման կետ քան մետա և որթո-միացությունները։

Բենզոլը հայտնագործել է Ֆարադեյը 1825 թվին մի հեղուկի մեջ, որն ստացել է լուսազազի խտացումից։ Պինդ բենզոլը հալվում է 5,4°-ում։

Քսիլոլը, կամ դիմեթիլ բենզոլը դույթյուն ունի յերեք իզոմեր ձևերով։ m-քսիլոլը ձյութի մեջ յեղած քսիլոլի գլխավոր իզոմերն է՝ կազմելով նրա 70—85%-ը։

Քսիլոլի իզոմերները դժվարությամբ են բաժանվում, որովհետև նրանց յեռման կետերը շատ մոտիկ են իրար։ O-քսիլոլի յեռման կետը 142° է, մինչդեռ m-քսիլոլինը՝ 139° և p-քսիլոլինը՝ 138°։ Այս մոտիկությունը խանգարում է ֆրակցիոն թորմամբ նրանց բաժանելուն, բայց այդ բաժանումը կարելի յե կատարել սովորական ջերմաստիճանում ծծմբաթթվի մեջտեղով. m-քսիլոլը և o-քսիլոլը լուծվում են վորպես սուլֆոթթուներ, p-քսիլոլը մնում է չլուծված։ Մետա և որթո միացությունների սուլֆոթթուները կարելի յե բաժանել նրանց նատրիումական աղերը ֆրակցիոն կրիստալիզացման յենթարկելով, նախ բյուրեղանում է որթո աղը։

Ցիմոլը—$C_{10}H_{14}$ շատ մոտիկ է $C_{10}H_{16}$ տերպեններին և $C_{10}H_{16}O$ կամֆորներին, վորովհետև այդ նյութն ստացվում է վերջիններից։ Ցիմոլը դանվում է մի շարք կարևոր յուղերի մեջ, ինչպես, որինակ, ճապաղի, hymus և eucalyr fus կոչված բույսերի յուղերի մեջ։ Մեծ քանակությամբ ստացվում է տերպեններից, վորոնք դանվում են կոնիֆերային ծառերի մեջ, վորոնք դործածվում են սուլֆիտ պրոցեսի սիջոցով ցելուլոզ արտադրելու համար։

Բենզոլի կառուցվածքը

286. Ինչպես ասված է 281-ում, բոլոր արոմատիկ միացությունները կարող են փոխարկվել բենզոլի։ Կեկուլեն հայտնաբերելով այս ազդակցությունը, առանձին հետաքրքրություն առաջացրեց նրա կառուցվածքի հարցի վերաբերյալ։ Նրա փորմուլը՝ C_6H_6, պարունակում է վեց ածխածնային առոմից կազմված հազեցած պարաֆինից, հեքսանից՝ C_6H_{14}, ութ ջրածնի առոմ պակաս։ Բենզոլը ջրածնից աղքատ մյուս ածխաջրածինների նման՝ C_6H_{12}, C_6H_{10}, կարելի յեր յենթադրել, վոր պարունակում է մեկից ավելի բազմապատիկ կապեր, բայց նրա հատկությունները այս յենթադրության համար նպատակավոր ապացույցներ չեն տալիս։

Ածխածնային բազմապատիկ կապեր ունեցող միացությունները հեշտությամբ հալոգենների հետ կազմում են միացման արդյունքներ, չափազանց զգայուն են դեպի ռեսիդացնողները, հեշտությամբ ազդում են ֆոն Բեյերի ռեագենտի վրա (113). բայց բենզոլի մոտ այս հատկությունները բացակայում են։ Նա հալոգեններ-ի հետ շատ դանդաղությամբ և տալիս միացման պրոդուկտ, մինչդեռ ածխածնային բազմապատիկ կապերով միացություններն այս ռեակցիան տալիս են շատ արագ կերպով։ Ուստի բենզոլն ածխածնային բազմապատիկ կապ պարունակել չի կարող, և ածխածնային ատոմները նրա մոլեկուլում պետք է միացած լինեն մի առանձին յեղանակով։

Բենզոլի ածխածնային ատոմների միացման ձևի ըմբռնումը կապված է նրա ջրածնային և ածխածնային ատոմների հարաբերական բաժանման ըմբռնման հետ։ Յերկու փաստ բավական են այդ վերջինը հաստատելու համար։ Առաջին՝ հայտնի չեն բենզոլի մոնոսուբստիտուցիոն պրոդուկտների իզոմերները։ Յերկրորդ՝ դիսուբստիտուցիոն պրոդուկտները հանդես են գալիս յերեք իզոմերի ձևերով։ Հետևաբար կա միայն մեկ մոնոբրոմբենզոլ՝ C_6H_5Br, բայց հայտնի յեն յերեք դիբրոմբենզոլներ, որոնց, իրարից տարբերելու համար, տալիս են orto, meta և para նախդիրները։

Բենզոլի վեց ածխածնային ատոմների համաժեռությունը *(359)* հետևյալում են վերոհիշյալ առաջին փաստերից. նրանցից վերևի մեկի տեղակալումը տալիս է նույն մոնոսուբստիտուցիոն պրոդուկտը։ Բենզոլի համար կարելի յե ունենալ յերեք ֆորմուլ, որտեղ ջրածնի ատոմները համարժեք լինեն.

I. $C_4(CH_3)_2$. II. $C_3(CH_2)_3$. III. $(CH)_6$

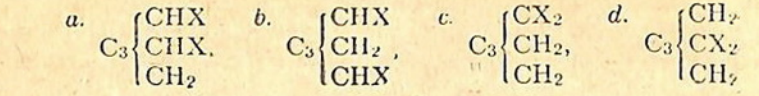
Այժմ տեսնենք, թե այդ ֆորմուլներից վոր մեկն և համապատասխանում վերևում հիշատակված փաստերից յերկրորդին։

I ֆորմուլով դիսուբստիտուցիոն պրոդուկտը կարող է լինել կամ

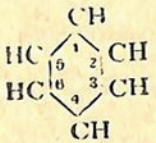
$$C_4\begin{cases}CH_2X\\CH_2X\end{cases} \text{ կամ } C_4\begin{cases}CHX_2\\CHX_3\end{cases}$$

Այլ իզոմերներ հնարավոր չեն. այս ֆորմուլն ընդունվել չի կարող, վորովհետև ըստ այդ ֆորմուլի հնարավոր է յերկու իզոմեր և վոչ թե յերեք։

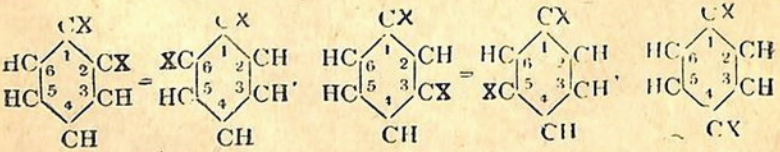
II փոքմուլով հնարավոր և ունենալ չորս իզոմեր.



Բենզոլում ջրածնի ատոմները լինելով համարժեք՝ բենզոլի մոլեկուլում CH_2 խմբերը պետք է միմյանց հետ միացած լինեն, a-ն հավասար լինելով b-ի, c-ն d-ի: Հետևաբար հնարավոր իզոմերների թիվը վերածվում է երկուսի: II փոքմուլը ևս չի կարող բացատրել բենզոլի դիտարկելի հատկությունների առաջացումը: Մնում է միայն III փոքմուլը, որի յուրաքանչյուր ածխածնային ատոմ միացած է մեկ ջրածնի ատոմի հետ: Ուստի բենզոլի կազմության խնդիրը ամփոփվում է III փոքմուլով. որում և C_6H_6 մի միացություն, որի յուրաքանչյուր ածխածնային ատոմ միացած է մեկ ջրածնի ատոմի հետ. պահանջվում է մի փոքմուլ, որի բոլոր ջրածին ատոմները համարժեք լինեն, կազմվեն երեք զիտարկելի պրոպուկտ և կրկնակի կամ բազմապատիկ կապեր չլինեն: Ակներև է, որ ածխածնային բաց շղթայի փոքմուլը չի կարող լրացնել վերևում բերված երեք պայմանները, որովհետև այսպիսի շղթայում միացած ջրածնի ատոմները պարունակում են ծայրային և միջանկյալ CH խմբեր, որոնք համարժեք չեն իրար: Վեց ջրածնի ատոմները հավասար արժեք կունենան միայն այն վեց ածխածնային ատոմից կազմված օղակում.



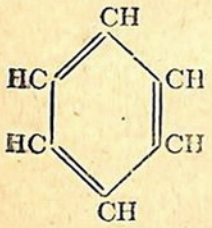
CH խմբերի այս դասավորությամբ լրացնում և նաև երկբոլոր պայմանը, ինչպես այդ երևում է հետևյալ սխեմից.



Այսպես $C_6H_4X_2$ միացութիւնները 1 : 2=1 : 6, 1 : 3=1 : 5 և 1 : 4 կրկնք իրար իզոմեր միացութիւններ են։ Այսպիսով պարզուում է նաև կրկնքների առաջացումը։

287. Այս հեքսագոնային փորմուլը հնդում է բենզոլի իզոմեր դերիվատների բազմաթիվ հետազոտութիւններից ստացված ապացոյցների վրա և բենզոլի կառուցվածքի վերաբերյալ վորոշ լուսաբանութիւններ է տալիս։ Չնայած ամենահայտնի քիմիկոսների կատարած ապահիչ հետազոտութիւններին՝ բենզոլի մոլեկուլի ներքին կառուցվածքի և մեկ ածխածնային ատոմներից յուրաքանչյուրի չորրորդ կապի միացման ձևի վերաբերյալ դոհացուցիչ բացատրութիւն չկա։

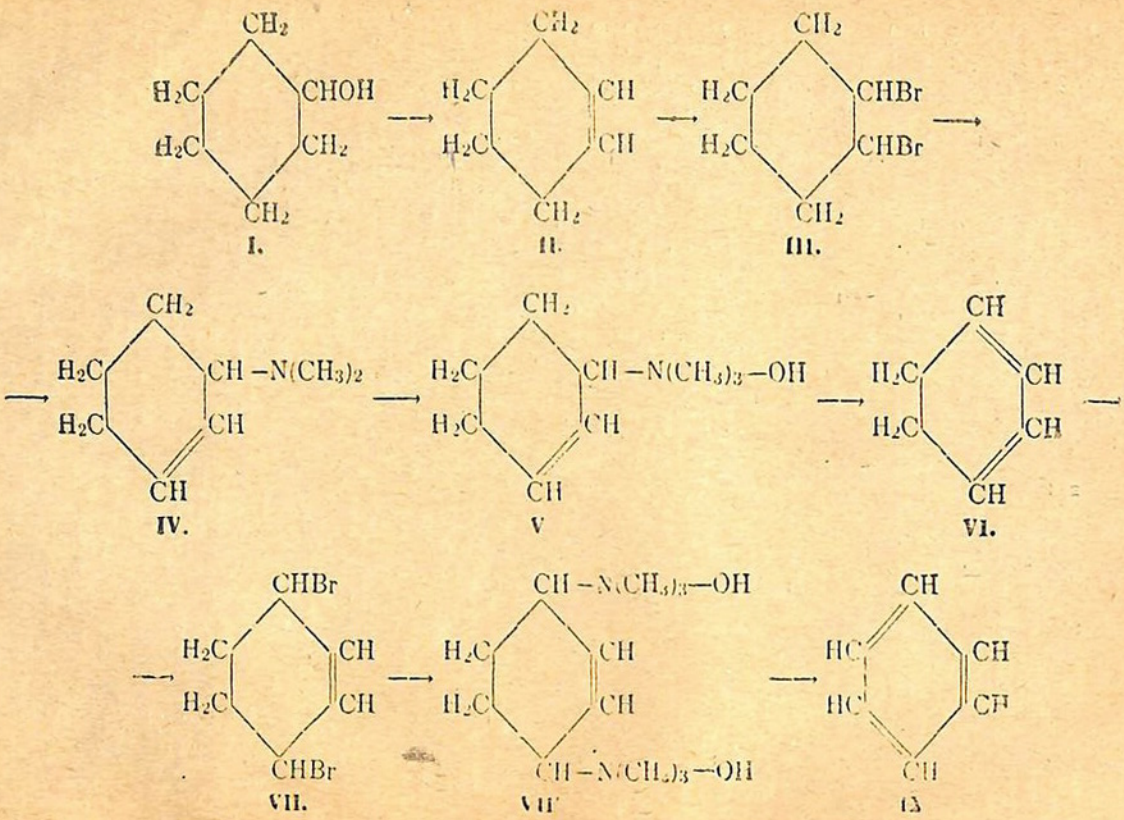
Կեկուլեն ենթադրում էր, վոր բենզոլի մոլեկուլում գոյութիւն ունի կրկնակի կապ, ինչպես այդ ցույց է տրված նկ. 67-ում։



Նկ. 67.
Բենզոլի մոլեկուլն ըստ Կեկուլեի

Կեկուլեի փորմուլի վերաբերյալ գոյութիւն ունի կրկու առարկութիւն. առաջինը բենզոլը վորպես չհագեցած միացութիւն նկատակացնելն է, կրկրորդ առարկութիւնը կրկու ortho-դիրքերի վոչ նմանութիւնն է, այնքան, վորքան ածխածնային ատոմները մի կողմում միացած են մի կապով, մյուս կողմում՝ կրկնակի։

Վիլշտետերը փորձել է սինթետիկ կերպով ստանալ cyclohexatrien միացութիւնը՝ C_6H_6, վորը պետք է ունենար այն կառուցվածքը, վոր Կեկուլեն ասել է բենզոլին։ Նա սկսել է cyclohexanolից (I), մի նյութ, վորը ջրի հեռացումով հեշտութեամբ փոխարկվում է cyclohexen (II)։ Բրոմ ավելացնելով ստացել է դիբրոմիդ (III), և նրա բրոմի ատոմներից մեկը դիմեթիլամինի ազդեցութեամբ հեռացվել և վորպես ջրածին բրոմիդ, մյուս բրոմ ատոմը տեղակալվել է դիմեթիլամինո մնացորդով (IV)։ Առաջացած cyclohexanolamin-ը տեղակալման մեջ մտնելով նախ մեթիլ յոդիդի և ապա արծաթ հիդրօքսիդի հետ՝ ստացվել և վորպես պրոդուկտ մի հիմք (V), վորը չոր թորումից և ցածր ճնշման տակ (276) փոխարկվել է cyclohexadien (VI)։ II և VI միացութիւնները ունեցել են չհագեցած դերիվատների բոլոր բնորոշ հատկութիւնները։ VI-ին ավելացնելով բրոմ՝ ստացվել է VII-ը (նայել 127 և հետևը),—մի նյութ, վորը III-ը V-ի փոխարկելու նման պրո-


CH2
H2C
CHOH
H2C
CH2
CH2
I.
CH2
H2C
CH
H2C
CH
CH2
II.
CH2
H2C
CHBr
H2C
CHBr
CH2
III.
CH2
H2C
CH–N(CH3)2
H2C
CH
CH
IV.
CH2
H2C
CH–N(CH3)3–OH
H2C
CH
CH
V
CH
H2C
CH
H2C
CH
CH
VI.
CHBr
H2C
CH
H2C
CH
CHBr
VII.
CH–N(CH3)3–OH
H2C
CH
H2C
CH
CH–N(CH3)3–OH
VII'
CH
HC
CH
HC
CH
CH
IX

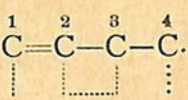
ցնսով վոխարկվում և համապատասխան դիամոնխում հիմքի։ Շատ յածր՝ մեկ հարյուրերորդական միլիմետր ճնշման տակ, այս հիմքը, պարզվեց, վոր քայքայվում է 0°-ում, տալով ջուր, արիմնթիլամին և IX ֆորմուլի միացություն, մի նյութ, վորը բոլոր կողմերով նման է բենզոլին։ Չհագեցած հատկանիշի անհետացումը մի ապացույց է հատկությունների լրիվ փոխհատուցման, վորը պատահում է վեց ածխածնային ատոմների ողակի մեջ յերրորդ կրկնակի կապ մտցնելով։

Կեկուլեյի ֆորմուլի նկատմամբ յեղած առաջարկությունները վերանում են այն հավելումներով, վորն առաջարկել է Թիլեն։

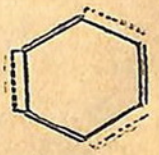
Թիլեն առանձնապես ուսումնասիրել է զուգակից կապ պարունակող նյութերը (127) և ցույց է տվել, վոր այսպիսի միացություններում յերկու միարժեք ատոմների ավելացումից փոխարկվում են կենտրոնում կրկնակի — կապ պարունակող պրոդուկտների.

$$—CH=CH—CH=CH— + 2X \rightarrow —CHX—CH=CH—CHX—$$

Այս յերևույթը բացատրելու համար նա ընդունում եր, վոր կրկնակի կապի ամբողջ խնամակցությունը չի դործադրվում, մի մասը, վորը կոչվում է հավելյալ խնամակցություն, 1-ին և 4-րդ ածխածնային ատոմների մոտ մնում է ազատ, իսկ մնացած մասը հագենում է 2-րդ և 3-րդ ատոմների միջև։ Այս բանը ցույց է տրված հետևյալ սխեմում.



Կետերով նշանակված դծերը ցույց են տալիս պարզիալ վալենտականությունները։ Վալենտական էլեկտրոնների հիպոթեզը (244) թույլ է տալիս նախատեսել այսպիսի պարզիալ վալենտականության դոյության հնարավորությունը։ 2-րդ և 3-րդ ածխածնային ատոմների միջև դոյություն ունի կրկնակի կապ, բայց այդ կրկնակի կապն ակտիվ չե, վորովհետև միացումը կատարվում է միայն 1 և 4-ում։

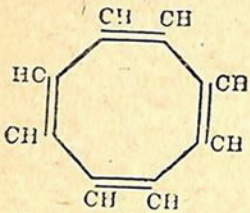


Նկ 68.
Բենզոլի ֆորմուլն ըստ Թիլեյի

Թիլեյի հիպոթեզը կիբառելով Կեկուլեյի ֆորմուլի մեջ՝ կստացվի նկ. 68 դրաֆիկ պատկերը, վորն ունի յերեք վոչ ակտիվ կրկնակի կապ, բայց չունի ազատ պարզիալ վալենտականություն։

Կառուցվածքի այս յուրահատուկ տիպը կարող էր բացատրել բենզոլի և չհագեցած միացությունների միջև եղած հատկությունների տարբերությունը:

Վիլշտեները ցիկլոհեքսատրիենն պատրաստելու փորձերում կիրառվող եղանակներով սինթեզել է ցիկլոոկտատետրաեն (նկ. 69):



Նկ. 69.
Վիլշտեների ցիկլոոկտատետրաեն

Համաձայն Թիլեյի հիպոթեզի՝ այս նյութը պետք է ունենար միայն վոչ ակտիվ կրկնակի կապեր, բայց պարզվեց, վոր այս պրոդուկտը չհագեցած միացության բնույթ ունի:

Նկատի ունենալով այս փաստը՝ անհրաժեշտ է ընդունել, վոր այդ մեծ կայունությունը հետևանք է միայն վեց ածխածնային ատոմներից կազմված ոդակի ածխածնային ատոմների փոխադարձ խոտամակցության, վորտեղ հաջորդաբար լինում են մեկ և կրկնակի կապեր, մինչդեռ ութ ածխածնային ատոմից կազմված անալոգ ոդակում ածխածնային ատոմների միջև եղած տարածության մեծացումը թուլացնում է կայունությունը, վորովհետև ձգող ուժերն այս ատոմների միջև եղած տարածությունը մեծացնելու պատճառով մեծ չափով թուլանում են:

Բենզոլի մոլեկուլը տարածականորեն պետք է այնպես ներկայացնել, վոր ածխածնային և ջրածնային ատոմները միևնույն հարթության վրա լինեն: Վարևս այլ տիպի տարածական ֆորմուլ հնարավոր կդարձնի դիսուբստիտուցիոն պրոդուկտների համար ոպտիկական իզոմերիզմ, իսկ այսպիսի կերևույթի գոյությունը փորձնական հիմք չունի: Կեկուլեյի ֆորմուլի Թիլեյի մոդիֆիկացիան լրացնում է այս պայմանը, և առայժմ այն պետք է համարել բենզոլի հատկությունների ամենալավ մեկնաբանում ավողը:

Հեցգոլի դերիվատների ցոմեցկլատուրաց եվ իզոմերիզմը

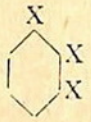
288. *Տարբեր դիսուբստիտուցիոն պրոդուկտներն իրարից տարբերվում են* orpo, *մետա և պարա նախդիրներով, կամ նրանց ածանցյալների դիրքը նշանակում են թվերով.*

1 : 2 = 1 : 6 տարբաթթուների պրոդուկտները կոչվում են orթո *միացություններ։*

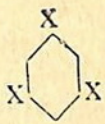
1 : 3 = 1 : 5 տարբաթթուների պրոդուկտները՝ մետա-միացություններ։

1 : 4 տարբաթթուների պրոդուկտները՝ պարա-միացություններ։

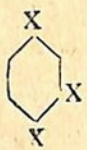
Իզոմերների տարբաթթուների պրոդուկտների թիվը կերկուսնույն կամ տարբեր ածանցյալների դեպքում նույնն է լինում, իսկ կերկրի դեպքում վոչ։ Յերբ կերկք խմբերը նույնն են, կերկք իզոմեր դոյություն ունի։



Կից կամ հարևան
1 : 2 : 3



Սիմետրիկ
1 : 3 : 5



Վոչ սիմետրիկ
1 : 3 : 4

Յերբ խմբերից մեկը նման չի մյուս կերկուսին, ածանցելով 2-րդ և 3-րդի վրա կստացվեն տարբեր հարևան դերիվատներ, իսկ վոչ սիմետրիկ միացության համար 3-րդի վրա ածանցելիս կառաջանա 4-րդի վրա ածանցելու ժամանակ ստացվածից տարբեր միացություն։ Զորս նման խմբերի համար հնարավոր է այնքան (կերկք) իզոմեր, վորքան կերկուսի համար, վորովհետև միացած կերկու ջրածնի տոմիներն իրար նկատմամբ կարող են լինել orթո, մետա *կամ* պարա-*դիրքում։ Մնացած բոլոր դեպքերում հնչությամբ կարելի չի վորոշել հնարավոր իզոմերների թիվը։*

Յերբ բենզոլի միացորդին միացած և ալկիլ ռադիկալ կամ այլ խումբ, ինչպես այդ տեսնում ենք $C_6H_5 \cdot CH_3$-ում կամ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$-ում. ալկիլ ռադիկալը կամ այլ վորևե խումբ կոչվում է կողքի շղթա, իսկ բենզոլի միացորդը՝ կորիզ։ Փոխարինումը հնարավոր է և՛ կորիզում, և՛ կողքի շղթայում։ Յերբ փոխանակումը կատարվում է կորիզում, սովորաբար վորոշում են նոր ածանցյալի դիրքը. այս պրոցեսը կոչվում է ածանցյալների դիրքի վարոցում կամ orիենտացիա։ *Orիենտացիայի յեղանակների մասին նայել 354-ից 358։*

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՄՈՆՈՄՈՒԹՅՈՒՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԸ

I. ՄՈՆՈՀԱԼՈԴՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

289. Հալոգեններն ուղղակի հետ սովորական ջերմության մեջ դժվարությամբ՝ սուբստիտուցիոն արդյունքներ չեն առաջացնում։ Ֆլուորն այս ածխաջրածնի վրա շատ հեղուկի և պղպջակ. մսիկուրն ամրոցվին քայքայելով՝ առաջացնում է ջրածին ֆլուորիդ և ածխածին տետրաֆլուորիդ։ Բրոմը և յոդը լուծվում են բենզոլում և այն դանդաղորեն փոխարկում են միացման արդյունքներ հեքսաֆլորոբենզոլի՝ $C_6H_6Cl_6$, և հեքսաբրոմոբենզոլի՝ $C_6H_6Br_6$։ այդ երկու ռեակցիաներն էլ արևի լույսի ազդեցությամբ են կատարվում։ Յոդն առանց բարձր ջերմաստիճանի չի ազդում։ Բենզոլում ջրածնի անզակալումը քլորով կամ բրոմով՝ կարող է տեղի ունենալ միայն կատալիզատորի ներկայությամբ. մասնավորապես այս նպատակի համար հարմար է անջուր երկաթի քլորիդ կամ երկաթի բրոմիդ։ Այսպես, օրինակ, բրոմբենզոլ, C_6H_5Br, առանց հատուկ սառը, չոր բենզոլի վրա, փոքր պրոպորցիայով երկաթի մանրաքի ներկայությամբ, կաթիլ առ կաթիլ բրոմ են ավելացնում։ Նախ առաջանում է երկաթի բրոմիդ, այնուհետև առաջացվում է մոնոբրոմոբենզոլ՝ արձակվելով ջրածինբրոմիդ։ Մոնոյոդոբենզոլը՝ C_6H_5I, առաջացվում է բենզոլը յոդով և յոդաթթվով փակ խողովակում տաքացնելով, յոդաթթուն աբսորբացնելով՝ առաջացած յոդաջրածինը տալիս է յոդ և ջուր, և այսպիսով չի թույլ տալիս նրան, որ մոնոյոդոբենզոլը նորից բենզոլի վերածվի։ Բենզոլի հոմոլոգներում ջրածնի փոխարինումը քլորով կամ բրոմով՝ նույնպես պահանջում է երկաթի նման մի կատալիզատորի ներկայությունը։ Բենզոլի հալոգեն դերիվատները պատրաստելու մի այլ եղանակի մասին նկարագրված է 307,4-ում։

Բենզոլի մոնոհալոգեն դերիվատներում հալոգեն ատոմը շատ կայուն է և դժվարությամբ է ռեակցիայի մեջ մտնում։ Այդ դերիվատները կարելի չէ հեռացնել ալկալիով, կալիում թթու սուլֆիդով, կալիում ցիանիդով, կամ ամոնիակով, և հալոգեն ատոմը ռեակցիայի մեջ չի մտնում։ Բրոմի կամ բրոմի փոխարինումն ամինոխմբով՝ այնքան էլ դժվար չէ, այնուամենայնիվ այդ կատարվում է պղինձ սուլֆատի ներկայությամբ,—մի ռեակցիա, որի համար վորպես որինակ կարելի է բերել անիլինի՝ $C_6H_5NH_2$, ստացումը, որը կատարվում է մոնոքլորբենզոլը մոտ 180°-ում ավտոկլավի մեջ $CUSO_4$-ի փոքր քանակության ներկայությամբ ամոնիակի խիտ ջրային լուծույթի հետ տաքացնելով։ Հալոգենը մեթիլ խմբով փոխարինվում է 220°-ում՝ ուժեղ ռեդուկցիա նատրիում մեթիլալկոհոլատ ազդելով։

Այն հատկությունը, որն ատոմում է հալոգեն ատոմը բենզոլի կորիզի հետ միանալով, ամրոզջովին անալոգ է այն հալոգեն ատոմների հատկություններին, որոնք չհագեցած ալիֆատիկ հալոգեն դերիվատներում միացած են կրկնակի կապ ունեցող ածխածնին (128)։

Վյուրց-Ֆիտիգի սինթեզն (284, 1) այն սակավ որինակներից է, երբ բենզոլի կորիզին միացած հալոգեն ատոմը հեշտությամբ տեղակալվում է։ Մագնեզիումը մոնոբրոմբենզոլի եթերային լուծույթի վրա ազդում և այնպես, ինչպես նման սի ալիլ՝ հալիդի լուծույթի վրա (75)։ Նա տալիս է $C_6H_5 \cdot Mg \cdot Br$-ի եթերային լուծույթ,—մի նյութ, որն ոգտագործվում է C_6H_5 խմբով յերբորդային ալկոհոլները սինթեզելու համար, ինչպես այդ նկարագրված է 102-ում։

Մոնոքլորբենզոլն *անգույն հեղուկ է, յեռում է առանց քայքայվելու 132°-ում և 20°-ում ունի 1,106 խտություն։* **Մոնոբրոմբենզոլը** *յեռում է 157°-ում և 20°-ում խտությունը 1,491 է։ Մոնոյոդբենզոլի յեռման կետը 188° է և 0°-ում ունի 1,861 խտություն։*

Ցոդոբենզոլը և յոդի այլ միացությունները, որոնք ածանցված են կորիզում, կարող են ավելացնել յերկու ատոմ քլոր՝ կազմելով Ցենիլ յոդիս քլորիդի կամ յոդոբենզոլ դիքլորիդի $C_6H_5 \cdot ICl_2$ նման նյութեր։ Այս դերիվատները ալկալիներով մշակելիս փոխարկվում են յոդոզոմիացությունների, որինակ՝ յոդոզոբենզոլը $C_6H_5 \cdot IO$։ Այս միացություններն ամորֆ դեղնավուն պինդ նյութեր են, որոնք տաքացնելիս ինչպես և քլորակրով ոքսիդացնելիս փոխարկվում են յոդոսի միացությունների.

$$2C_6H_5 \cdot IO = C_6H_5 \cdot I + C_6H_5 \cdot IO_2$$

Ցոդոքսիբենզոլը բյուրեղային նյութ է և տաքացնելիս պայթում է։

Այս միացութիւնների կառուցվածքը բնութագրում են այն բանից, որ նրանք հեշտութեամբ յոդոբենզոլի հետ փոխարկվում. յոդոզոբենզոլը փոխարկվում է կալիում յոդիտի միջոցով, իսկ յոդոքսիբենզոլը՝ ջրածին պերոքսիդի, որի ժամանակ թթվածինն է անջատվում։ Այս նյութերն այնքան հեշտութեամբ չեն փոխարկվի յոդոբենզոլի, եթե թթվածինը միացած լիներ բենզոլի կորիզին։

11. ՄՈՆՈՆԻՏՐՈ ԴԵՐԻՎԱՏՆԵՐ

290. *Արոմատիկ դերիվատների և ալիֆատիկ միացութիւնների միջև բնորոշ տարբերութիւններից մեկն էլ արոմատիկ միացութիւնները խիտ ազոտաթթվով հեշտութեամբ նիտրոմիացութիւնների փոխարկելն է (282, 1)։ Այս պրոցեսը դրծնական։ արոմատիկ նիտրոմիացութիւններ պատրաստելու համար կիրառվող միակ եղանակն է։ Արոմատիկ միացութիւնը շփման մեջ են դնում ազոտաթթվի և ծծմբաթթվի խառնուրդի հետ 1,52 խտութեան ծխացող ազոտաթթվի ավելցուկի հետ։*

$$C_6H_5\cdot\boxed{H+HO}\cdot NO_2=C_6H_5\cdot NO_2+H_2O.$$

Ծծմբաթթվի բացակայութեան դեպքում նիտրացիայից առաջացած ջուրը կնոսրացնի ազոտաթթուն և կկանգնեցնի նրա ազդեցութիւնը։ Այս յերևույթը բացատրվում է այն բանով, որ նոսրացումից առաջանում է ազոտաթթվի իոնիզացիա, իսկ նիտրացիոն պրոցեսը պահանջում է չիոնացված թթու, որին ազատվի հիդրոքսիլ խմբի ներկայութիւնը, որը միանալով բենզոլի ջրածնին ատոմի հետ՝ կազմում է ջուր։ Բենզոլի կորիզին միացած ալկիլ խմբերի թվի աճման հետ հեշտանում է նիտրացիան։

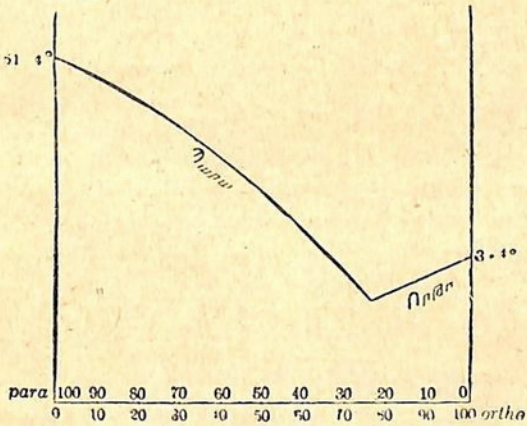
Մոնոնիտրո միացութիւնները բավականին կայուն են, կարող են թորվել առանց քայքայման, և նիտրոխումբը կորիզին շատ ամուր է միացած։ Հակառակ ալիֆատիկ շարքի առաջնային և յերկրորդային միացութիւնների՝ արոմատիկ նիտրոմիացութիւնները չեն պարունակում ջրածնի այնպիսի ատոմ, որը տեղակալվի մետալով. նրանց նիտրո խումբը միացած է լինում յերկրորդային ածխածնային ատոմի։ Այս փաստը թույլ չի տալիս, որ այսպիսի փոխանակում կատարվի (69)։ Նիտրոմիացութիւնների վերականգնումից առացվում են ամիններ, դանազան միջանկյալ պրոդուկտների անջատումը հնարավոր է լինում ռեակցիայի ընթացքի բարեփոխումով (296—304)։

Նիտրոմիացութիւնների մեծ մասն ունի բաց-դեղնավուն

պուն և դուրեկան հոտ: Սրանք չրում չլուծվող հեղուկներ են և չրից ծանր են: Թորվում են չրային գոլորշիով:

Նիտրոբենզոլն պատրաստում և մեծ քանակություններով անիլինի գործարաններում, բենզոլն ազոտաթթվի և ծծմբաթթվի խառնուրդով նիտրացիայի ենթարկելով: Ռեակցիայի վերջում ծծմբաթթուն կպարունակի միայն մի փոքր քանակությամբ ազոտաթթու, և նրա մակերևույթին լողացող նիտրոբենզոլը լվանում են չրով և մաքրում չրային գոլորշիով թորելով:

Նիտրոբենզոլը մի դեղնավուն հեղուկ է և ունի պառը հոտ: Նա գործածվում է պարֆյումերիայի մեջ: Նրա յեռման կետը 208° է, հալման կետը՝ 5,5° և 25°-ում ունի 1,1987 խտություն:



Նկ. 70. Որթնիտրոտոլուոլի և պարանիտրոտոլուոլի խառնուրդի հալման կորը:

Նիտրոբենզոլը թունավոր նյութ է, հատկապես վտանգավոր է նրա գոլորշին շնչելը: Նա մեծ չափով պատրաստվում է անիլինի արդյունաբերության համար, վորն ասացվում է նրա ռեդուկցիայից (297 և 303):

Նիտրոտոլուոլներ. — Տոլուոլի նիտրացիայի գլխավոր պրոդուկտներն որթո և պարա-միացություններն են, մետա-միացությունից միայն մի փոքր քանակությամբ և ասացվում: Որթո գերիվառ քանակություններն ավելի մեծ և քան պարաիզոմերինը, ինչպես այդ տեսնում ենք 0°-ում ասացված սոկոսային կետից. o-նիտրոտոլուոլը կազմում է 58,8%, p-նիտրոտոլուոլը՝ 36,8%, իսկ

m-նիտրոտոլուոլը՝ 4,4% Յևրը orpo և պարա-միացությունները միասին են արտադրվում, սովորաբար պարաիզոմերն ավելի մեծ քանակությամբ և առացվում։ o-նիտրոտոլուոլը սովորական ջերմաստիճանում հեղուկ է, նրա հալման կետը —3,4° է. p-նիտրոտոլուոլը պինդ նյութ է և հալչում է 51,4°-ում։ Այս իզոմերները իրարից բաժանում են կրկնվող բյուրեղացման և ֆրակցիոն թորման միջոցով։ Նկ. 70-ը ներկայացնում է o-նիտրոտոլուոլի և p-նիտրոտոլուոլի խառնուրդի հալման կորը։ Վարժհնաև նիտրացիոն արտադուկը պարունակում է 40% պարաիզոմերից՝ նրա առանցման կետն ընկնում է կորի պարա հատվածի կողմը, և առանցումից բյուրեղանում է p-նիտրոտոլուոլը։ Այս նյութը հեղուկային մասցորդից բաժանվում է ֆիլտրելով, իսկ արդյունաբերական մասշտաբով արտադրության դեպքում՝ ցենտրիֆուգի միջոցով։ Այս յուղի ֆրակցիոն թորման առաջին պրոդուկտը կլինի o-նիտրոտոլուոլ, վորը յեռում է 218°-ում, այնուհետև թորվում է p-նիտրոտոլուոլը, վորի յեռման կետը 234°-է։ Ֆրակցիոն թորումը մի քանի անգամ կրկնելուց, յուրաքանչյուր անգամ նյութը առանցնելով և պնդացնելով, վերջապես առացվում է մի դլխավոր ֆրակցիա, վորն այնքան հարուստ է orpo միացությունով, վոր նրա կազմությունը կհամապատասխանի կորի orpo հատվածին։ Այս ֆրակցիայի առանցումից կբյուրեղանա o-նիտրոտոլուոլը։

III. ՄՈՆՈՍՈՒԼՖՈՆԱԹՈՒՆԵՐ

291. Արոմատիկ միացությունների վրա խիտ ծծմբաթթվով ազդելու միջոցով այս միացություններին առանձնացնելու կետնանիքը նկարագրված է 282,2-ում։ Այս ռեակցիայում ծծմբաթթվի մի դդալի մասը չի միանում, վորովհետև հենց վոր թթվի ուժն ընկնում է 64%-ի, սուլֆացիան դադարում է։ Սուլֆոթթուն ծծմբաթթվի ավելցուկից անջատելու կետնանիքը նման է նիտրոմիացությունների համար նկարագրվածին։ Ծծմբաթթվի անջատման համար կիրառվող կետնանիքին (54). արոմատիկ սուլֆոթթուների բարիումական աղերը ջրում լավ են լուծվում։ Գոյություն ունի բաժանման մի այլ կետնանիք. հատարակ աղի խիտ լուծույթին ավելացնում են ծծմբաթթվի և սուլֆոթթվի խառնուրդի վրա, անջատվում է պինդ նատրիում սուլֆոնատ։

Ծծմբաթթուն 170° տաքացնելուց հետո, յերբ նրա մեջ անցկացնում են բնդոսի դոլորշի, ամբողջ թթուն փոխարկվում է բնդոլսուլֆոթթվի։ Այս ջերմաստիճանում սուլֆացումից առաջացած ջուրը թորվում է, և սուլֆացման ամբողջ ռեակցիայի

ընթացքում ծծմբաթթուն ունում և ռեակցիայի համար հարմար խառնյան։

Սուլֆոթթուները անգույն բյուրեղային նյութեր են, ընդհանրապես լինում են հիդրոսկոպիկ, ջրում հեշտությամբ են լուծվում։ Բլորաջրածնական թթվով կամ զերտաքացրած ջրային գոլորշիով ադդելով բարձր ջերմաստիճանում նրանք նորից արոմատիկ ածխաջրածնի չեն վերածվում՝ (284,5). այս ռեակցիան հայտնաբերել է Արմստրոնգը։

Սուլֆոնատների մեծ մասը լավ և բյուրեղանում է զործ է ածվում սուլֆոթթուները մաքրելու համար։ Ցուցիր պենտաքլորիդն այս թթուները վոխարկում է քլորիդների.

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl:$$

Սուլֆոնիլ քլորիդները նույնպես ստացվում են անմիջականորեն արոմատիկ ածխաջրածնի վրա քլորսուլֆոթթվով ադդելով.

$$C_6H_6 + HO \cdot SO_2 \cdot Cl = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + H_2O:$$

Սրանք շատ կայուն են դեպի ստոը ջուրը, դանդաղությամբ են վերափոխարկվում սուլֆոթթուների։ Բենզոլսուլֆոնիլ բլորիդը հալչում է 14,5°-ում։ Այլ սուլֆոնիլ քլորիդների նման նա անախորժ հոտ ունի։

Սուլֆամիդները ստացվում են սուլֆոքլորիդների վրա խիտ ամոնիակի ավելցուկով ադդելով.

$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2:$$

Նախ լուծվում է սուլֆոնիլ քլորիդը, սուլֆամիդն անջատվում և թթու ավելացնելով։

Սրանք լավ բյուրեղացող միացություններ են, և նրանց հալման կետերի վորոշումը հաճախ ծառայում է արոմատիկ ածխաջրածիններն ստուգելու համար։ Բենզոլսուլֆոնիլ խմբի ուժեղ թացասական բնույթը թույլ է տալիս, վոր ամինոխմբի ջրածին ատոմը մետաղով տեղակալվի։ Ուստի սուլֆամիդները ալկալիներում և ամոնիակում լուծելի չեն։

Սուլֆոթթուների վերջնական վերականդնումից կստացվեն $C_6H_5 \cdot SH$ տիպի բիս ֆենոլներ, — նյութեր, վորոնք ոքսիդացումից վոխարկվում են սուլֆոթթուների։

Սուլֆո խումբը կարելի է տեղակալել հիդրոքսիլ կամ ցիանո խմբով (292 և 311)։

292. Ֆենոլները ստացվում են արոմատիկ ածխաջրածիններից՝ կարբոլի մեկ կամ մեկից ավելի ջրածին ատոմները հիդրոքսիլով փոխարինելով։

Ֆենոլը՝ $C_6H_5 \cdot OH$, և նրա հոմոլոգներից մի քանիսը, ինչպես, օրինակ, կրեզոլը պահվում են քարածխի ձյութի մեջ։ Նրա ֆրակցիան թորման ժամանակ նրանք կուտակվում են կարբոլյան յուղի և կրեոզոտայուղի մեջ (283)։ Սրանք անջատվում են հիշյալ ֆրակցիաները կաուստիկ ալկալիի լուծույթով թափահարելով. ֆենոլները գնում են լուծույթի մեջ, իսկ ածխաջրածինները մնում են չլուծված։ Լուծույթից անջատում են ծծմբաթթվի միջոցով և իրարից բաժանում են ֆրակցիան թորումով։ Արդյունաբերական ֆենոլի մեծ մասն ստացվում է այս աղբյուրից։

Ֆենոլը և իր հոմոլոգները ստացվում են նաև այլ եղանակներով.

1. Սուլֆոթթվի աղն ալկալի հիդրոքսիդի հետ շիկացնելով.

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + 2KOH = C_6H_5 \cdot OK + K_2SO_3 + H_2O:$$

2. Արոմատիկ ամիններին վրա ազոտային թթվով ազդելով,— մի եղանակ, որն անալոգ է ալիֆատիկ շարքի ամիններից ալկոհոլներ պատրաստելուն (65)։ Վարևս ալիֆատիկ ամինի վրա ազոտային թթվով ազդելիս անմիջականորեն առաջանում է ալկոհոլ, բայց այս պրոցեսում կարող են անջատվել չափազանց կարևոր միջանկյալ պրոդուկտներ—դիազոմիացություններ (305)։

3. Ալումինիում քլորիդի ներկայությամբ բենզոլի և թթվածնի միացումից ֆենոլ և դոյանում։

293. Վարոշ կոմպլեքս ֆենոլները կարող են համեմատվել սերցիներ (ցերրորդային) ալկոհոլների հետ։ Ցերկու դեպքում էլ հիդրօքսիլ խումբը միացած է այնպիսի ածխածին ատոմի, որն ուղղակի միացած է չերեք այլ ածխածին ատոմների հետ, թեև ֆենոլների մոտ այս կապերից մեկը տարբերվում է մյուսներից։ Տերցիեր ալկոհոլների նման սրանք աքսիդացումից ալդեհիդներ կամ կետոններ չեն առաջացնում և ոչ էլ թթուներ, որոնք պարունակեն միևնույն թվով ածխածին ատոմներ։ Ֆենոլները ցուցաբերում են ալիֆատիկ ալկոհոլների մի շարք հատկություններ։ Վարպես օրինակ այս միացությունների՝ կարելի չի հիշատակել ալկիլ հալիդի և ֆենոլատների փոխազդեցությունից եթեր-

ներ առաջացնելը և այնպիսի քլորիդի հետ հատկանիշներ կազմելը, ինչպիսին են այնատաններըը. ֆոսֆոր պենտաքլորիդը նրանց հիդրոքսիլը տեղակալում է քլորով, թեև այդ այնքան հեշտ չի կատարվում, ինչպես ալիֆատիկ շարքի մոտ: Բացի այս հատկություններից, ֆենոլներն ունեն նաև յուրահատուկ հատկություններ, որոնք արդյունք են նրանց համեմատաբար ալկոհոլից ավելի ուժեղ թթվային հատկության: Կարբոլյան յուղերից ֆենոլները բաժանելու նկարագրությունը (292) ցույց է տալիս, որ նրանք լուծվում են կաուստիկ ալկալիներում՝ առաջացնելով ֆենոլատ, ինչպես նատրիում ֆենոլատն է՝ $C_6H_5 \cdot ONa$: Ալիֆատիկ շարքի ալկոհոլները միևնույն չափով այս հատկությունները չունեն: Ջրում անլուծելի լինելու դեպքում կաուստիկ ալկալիներում չեն լուծվում և մետաղ ալկոքսիդների չեն փոխարկվում միայն ալկալի մետաղներով ազդելով: Թթվային հատկության այս աճումը կարող է տեղի ունենալ միայն ֆենիլ խմբի ներկայությունից, այդ ցույց է տալիս, որ ֆենիլ խումբն ավելի շատ բացասական բնույթ ունի քան ալկիլ խումբը: Ֆենոլներն առանձնապես ուժեղ թթուներ չեն. նրանց ջրային լուծույթներն լակմուսի վատ հաղորդիչներ են, և ֆենոլատները քայքայվում են ածխաթթվի ազդեցությամբ:

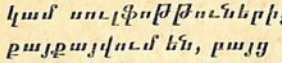
Անհնարավոր հիդրոքսիլ խմբի հատկությունները դժվարությամբ են փոխվում են, բայց նա միանում է ֆենիլ խմբի հետ: Մյուս կողմից՝ հիդրոքսիլ խումբն իր հերթին բենզոլի կորիզի վրա քաղցնում է նկատելի ազդեցություններ, որովհետև նա դժվարությամբ հեշտացնում է միացած ջրածնի ատոմների փոխարինումը: Սովորական ջերմաստիճանում բրոմը բենզոլի վրա դանդաղ է ազդում, բայց երբ ֆենոլի սառը ջրային լուծույթի վրա ավելացնում են բրոմաջուր, վայրկենապես անջատվում է 2 : 4 : 6 տրիբրոմոֆենոլ,—մի ռեակցիա, որը կիրառվում է նրա քանակական որոշման մեջ: Բենզոլը նիտրոբենզոլի փոխարկելու համար անհրաժեշտ է խիտ ազոտաթթու, բայց ֆենոլը նոսր թթվի հետ տալիս է նիտրոֆենոլ: Ֆենոլները շատ ավելի հեշտ են օքսիդանում, քան արոմատիկ ածխաջրածինները: Ցինկամոնիումի քլորիդի հետ տաքացնելիս հիդրոքսիլ խումբը տեղակալվում է ամինախմբով:

Ցինկի փոշու հետ թորելիս ֆենոլները վերականգնվում են համապատասխան ածխաջրածիններին: Ֆենոլները կարելի չի հայտնաբերել՝ նրանց ջրային լուծույթների վրա չեզոք քլորիդ ա-

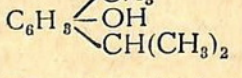
վելացնելով. առաջանում է մանիշակադույն գունավորում, որը հավանորեն արդյունք է առաջացած ֆենոլի յերկաթային աղի:

2/4. Ֆենոլը կամ կարբոլաթթուն անգույն նյութ է, բյուրեղանում է յերկար ասեղնաձև բյուրեղներով: Նա հալչում է 39,6°-ում, յեռում է առանց քայքայման 181°-ում և ունի բնորոշ հոտ: Նրա ուժեղ անտիսեպտիկ հատկության շնորհիվ լիստերն այդ նյութը մսերել է վիրաբուժության մեջ, բայց այժմ նրան մեծ չափով փոխարինում է անդիլ քլորիդը: Ֆենոլը լուծվում է ջրի մեջ, 16°-ում մի մասը լուծվում է առանհինգ մասի մեջ, ջուրն էլ իր հերթին լուծվում է ֆենոլի մեջ: Շնորհիվ ջրի փոքր մոլեկուլային կշռի և ֆենոլի բարձր մոլեկուլային դիսպերսիայի (75)—ջրի մի փոքր քանակությունը սովորական ջերմաստիճանում ֆենոլը հեղուկացնում է (12): AM=75 հավասարությունը, որտեղ M-ը ջրի մոլեկուլային կշիռն (18) է, ցույց է տալիս, որ մեկ տոկոս ջրի ներկայության դեպքում A-ն, այսինքն սառեցման կետի ցածրացումը, կազմում է մոտ 4.2°:

Ոքսի տոլուոլները—$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, կոչվում են կրեզոլներ: Սրանք գտնվում են քարածխի ձյութի մեջ, բայց սովորաբար պատրաստում են համապատասխան ամինո միացություններից կամ սուլֆոթթուներից: Կրեզոլները օքսիդացնելիս ամրոզոլին քայքայվում են, բայց հիդրոքսիլ խմբի ջրածինն ալկիլ կամ ացետիլ խմբով տեղակալելով հնարավոր է դառնում, տոլուոլի նրման այդ նյութերն օքսիդացնելով, համապատասխան թթուներ ստանալ: Կրեզոլները բրոմի ջրային լուծույթի նկատմամբ ունեցած իրենց վերաբերմունքով նման են ֆենոլներին: p-կրեզոլը



Տիմոլը նույնպես զոծածվում է վորպես անտիսեպտիկ: Նա հիդրոքսի ցիմոլ է՝



Ֆենոլները մրջնալդեհիդի հետ հայնդնելիս առաջվում են դեղին դույնի խեժանման բնորոշ պրոդուկտներ. Սրանք ջերմոլթյան մի-ջոցով փոխարկվում են սաֆֆ թափանցկություն ունեցող դեղնցիկ նյութերի. Այս «ֆենոլ խեժերը» կոչվում են «բակելիտներ», հայտնաբերվել է Բեկելանդի կողմից. և գործածվում են տարբեր տեսակի քսդմաթիվ իրերի արդյունաբերության մեջ:

295. *Արոմատիկ—ալիֆատիկ եթերների, որինակ՝ անիզոլի*

$$C_6H_5.O.CH_3,$$

և իսկական ալիֆատիկ եթերների, ինչպես դիֆենիլ եթերն է՝

$$C_6H_5.O.\ C_6H_5,$$

մեջև գոյություն ունի մոտավորապես տարբերություն։ Առաջին կարգի միացությունները կազմվում են ալկիլ հալիդների կամ դիմեթիլ սուլֆատների վրա ֆենոլատներով ազդելով (293).

$$C_6H_5.O.\ \boxed{Na+I}\ C_2H_5=C_6H_5.O.C_2H_5+NaI;$$

Իսկական արոմատիկ եթերներն այս կերպանակով չեն կարող պատրաստվել, կորիզին միացած հալոգեն ատոմը դժվարությամբ և փոխարինվում (289)։ Դիֆենիլ եթերն ատացում է դոլորշիացրած ֆենոլը տաքացրած թորխում օքսիդի վրայով անցկացնելով.

$$C_6H_5.\ \boxed{OH+H}\ O.C_6H_5=C_6H_5.O.C_6H_5+H_2O.$$

Ատոմ արոմատիկ եթերները կայուն միացություններ են և իրենց վարմունքով խիստ նման են իսկական ալիֆատիկ եթերներին։ Նրանց ռեակցիաներից շատերը նման են արոմատիկ ածխաջրածինների ռեակցիաներին։ Բարձր ջերմաստիճանում ջրածին հալիդների հետ սրանք տալիս են ֆենոլ և ալկիլ հալիդ.

$$C_6H_5.O.CH_3+HI=C_6H_5.OH+CH_3.I;$$

Անիզոլ

Իսկական արոմատիկ եթերները, ինչպես դիֆենիլ եթերն և, մինչև անգամ 250°-ում չեն քայքայվում ջրածին յոդիդով։

Անիզոլը, $C_6H_5.O.CH_3$, *սովորական պայմաններում հեղուկ և և եռում է 155°-ում։* **Ֆենետոլը** $C_6H_5.O.C_2H_5$—*նույնպես հեղուկ և և եռում է 172°-ում։ Այս միացություններից յուրաքանչյուրն ավելի ցածր եռման կետ ունի քան ֆենոլը (294), և յուրաքանչյուրն ունի բնորոշ հոտ։*

V. ՄՈՆՈԱՄԻՆՈՄԻԱՑՈՒԹՑՈՒՆՆԵՐ

296. *Արոմատիկ շարքի ամինոմիացությունները, որոնց ամինոխումբը միացած է ողակին, ատացվում են գրեթե բացառապես համապատասխան նիտրո միացությունները ռեդուկցիայով։ Այս պրոցեսը տեղի չի ունենում զանազան միջոցներով։ Ամինները կարող են ատացվել ֆենոլներից, տաքացնելով նրանց ամոնիումի ցինկ քլորիդով մինչև 300°։*

Արոմատիկ ամիններն անգույն հեղուկներ կամ պինդ նյութեր են և ունեն բնորոշ հոտ։ Ջրում շատ քիչ են լուծվում։ Նրանց խտությունը մոտենում է 1-ին, իսկ յուծման կետերը 180°-ից բարձր են։ Ջրի հետ ալիֆատիկ ամիններն ավելի ուժեղ հիմքեր են կազմում քան ամոնիակը. բայց արոմատիկ ամինների ջրային լուծույթները թույլ հիմքային հատկություններ ունեն, մորմոքհետև նրանք չեն կարող կարմիր լակմուսը կապույտ դարձնել և դրեթե հնդկաքարական հոտանք չեն անցկացնում։ Արոմատիկ ամինները աղեր են տալիս, թեև այս դերիվատները, շնորհիվ իրենց պաբզրկալ հեղրոլիզի, լուծույթում ունեն թթվային ռեակցիա։ Ֆենիլ խմբի բացատական բնույթը, որի մասին հիշատակված է ֆենոլի մասին խոսելիս (293), դադարնարեն վոփոխության է ենթարկում ամինոխմբի առանձնահատկությունները,— մի պղնձությունը, որն ավելի նկատելի չափով արտահայտվում է դիֆենիլամինի և արիֆենիլամինի վերաբերմունքի տարբերությամբ։ Ուժեղ թթուների հետ յերկրորդային ամինը կարող է կազմել աղեր, թեև սրանք մեծ քանակությամբ ջուր ավելացնելուց արդյունքությամբ յենթարկվում են հիդրոլիզի. իսկ յերրորդային ամինը թթուների հետ չի միանում։

Դիմեթիլամիին պիկրատը նկարագրում է աղի հիդրոլիզի մի այլ որինակ։ Պիկրատն ունի թուխ գույն. պիկրինաթթուն՝ դեղին, իսկ դիֆենիլամիններն անգույն են։ Աղը և ազատ հիմքը շատ քիչ են լուծվում ջրում, իսկ պիկրինաթթուն քիչ ավելի լավ է լուծվում։ Հիդրոլիտիկ հավասարակշռությունը համապատասխանում է

$$\text{աղ} + \text{ջուր} \rightleftarrows \text{թթու} + \text{հիմք}$$

արտահայտության, և մորմոքհետև ջրի դանդաղը կարող է համարվել կոնստանտ, մորմոքհետև նա դանդում է մեծ քանակությամբ, կիրառելով դանդաղի ազդման որենքը՝ այսպես ասացվում է

$$\text{կոնցենտրացիա}_{\text{թթու}} = \text{կոնստանտ}$$

արտահայտությունը։ Աղի և դիֆենիլամինի կոնցենտրացիաները նույնպես կոնստանտ են, մորմոքհետև լուծույթին անընդհատ պինդ նյութերի հետ շփվելով հագեցած է լինում։

40,6°-ում թթվի կոնստանտ կոնցենտրացիան հասնում է յուրաքանչյուր լիտրի համար 13 գրամի։ Ճերբ այս կոնցենտրացիայի պիկրինաթթվի լուծույթը լցնում են պինդ դիֆենիլամինի վրա՝ աղ չի առաջանում, մորն արդյունք և լրիվ հիդրոլիզի։ Պիկրինաթթվի կոնցենտրացիայի բարձրացումը դիֆենիլամինին տալիս և թուխ գույն, այս յերևույթն առաջանում է աղ գոյանալուց և տևում է՝ մինչև կոնցենտրացիան ընկնի յուրաքանչյուր լիտրին 13 գրամ։

Բենզոլի չլուծվելը ամինոխմորով փոխարինելիս կապված նույն պատճառով է, որով՝ հիդրոքսիլ խմբով փոխարինելիս կապված ջրածնի ատոմների տեղակալումը մեծ չափով հեշտանում է։ Դրա հետևանքն այն է լինում, որ սովորական ջերմաստիճանում անիլինը բրոմաջրով հեշտությամբ փոխարկվում է 2 : 4 : 6—տրիբրոմանիլինի։ Ամիններըը նույնպես արտահայտում են շատ ավելի հեշտությամբ քան ածխաջրածիններըը։

Ալկիլ հալիդի միջոցով առաջնային արոմատիկ ամինների ամինոխմբի ջրածին ատոմները, ալիֆատիկ առաջնային ամինների ամինոխմբի ջրածիններըի նման, կարող են տեղակալվել ալկիլ խմբով (63).

$$C_6H_5\cdot NH_2+CH_3I=C_6H_5\cdot NH(CH_3)\cdot HI;$$

Հայտնի չեն միայն երկրորդային և երրորդային արոմատիկ ամիններըը, այլ նաև չորրորդային ամոնիումի հիմքերը, ինչպես, օրինակ, $C_6H_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$-ը։ Վերջիններըս իրենց համապատասխանող իսկական ալիֆատիկ միացությունների նման ուժեղ հիմքային են։

Անիլիդներն անիլինի՝ $C_6H_5\cdot NH_2$, և նրա հոմոլոգների դերիվատներն են։ Սրանք թթվային ամիդներ են, որոնց մի ամինոջրածին ատոմը տեղակալվել է ֆենիլ խմբով։ Այս միացություններից ամենից պարզագույնը՝ ացետանիլիդը՝ $C_6H_5.NH.COCH_3$, որը հայտնի է որպես անդի դեմ դործածվող դեղ և կոչվում է «անտիֆեբրին»։ Անիլիդներն առաջվում են անիլինը համապատասխան թթվի հետ եռացնելով. ացետանիլիդն առաջվում է անիլինը քացախաթթվի հետ տաքացնելով.

$$C_6H_5.NH\ \boxed{H+HO}\ OC.CH_3=C_6H_5.NH.COCH_3+H_2O$$

Ալիֆատիկ շարքի թթվային ամիդների նման (96), անիլիդները եռացնելով ալկալի հիդրոքսիդի թույլ լուծույթով կամ միներալային թթվով՝ քայքայվում են, տալով իրենց կազմող նյութերը։

Մանրամասնենք դատ, որ ացետանիլիդի առաջացման արագությունը շատ ավելի ցածր է լինում անիլինի ավելցուկի դեպքում, քան այդ տեղի չի ունենում առաջային քացախաթթվի ավելցուկի ժամանակ, թեև տեսականորեն եկրկու դեպքում էլ պետք է ռեակցիան ընթանար նույն արագությամբ։ Բուրաքանչյուր մանրամասնում նա պետք է պրո-

պորցիոնալ լինի առաջային քացախաթթվի կոնցենտրացիայի (c) և անիլինի կոնցենտրացիայի (c′) արտադրյալին, որն արտահայտվում է այսպես՝

$$s = k \cdot cc',$$

որտեղ k-ն կոնստանտն է։

Տեսականի և փորձնականի մեջ գոյություն ունեցող անհամաձայնությունը տարբեր ձևերով է բացատրվում. որպես՝ ռեակցիայի միջավայրի տարբերություններ։

Ալդեհիդները արոմատիկ ամիններների վրա ազդելով՝ ջուր են անջատում.

$$H_2C\left|\overline{O+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}}\right|\begin{matrix}HNC_6H_5\\HNC_6H_5\end{matrix} = H_2C < \begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

Մրջնալդեհիդ — Մեթիլեն դիֆենիլդիամին

Արոմատիկ ալդեհիդների և արոմատիկ ամինների կոմբինացիան կատարվում է ըստ հետևյալ հավասարության՝

$$C_6H_5.CH\left|\overline{O+H_2}\right|N.C_6H_5 = C_6H_5.CH : NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Բենզալդեհիդ — Բենզալանիլին

Առաջնային արոմատիկ ամինները տալիս են կարբիլամինի ռեակցիա, և ազոտային թթվի հետ կազմում են դիազոնիում միացություններ (30)։

Ացիլից

297. Անիլինն առաջին անգամ ստացվել և ինդիգոյի չոր թորումից (ինդիգոյի բույսը պորտուգալերեն կոչվում է անիլ, որից առաջացել և նրա անունը)։ Անիլին արտադրվում է չուգունեն ղանակների մեջ լցրած նիտրոբենզոլի վրա աղաթթվով յերկաթի խարտվածքով ազդելով. ղանի վրա հաբմաբերված և լինում մի խառնիչ.

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 3FeCl_2.$$

Այս պրոցեսում ծախսվում է հավասարության համար պահանջված աղաթթվի միայն մեկ քառասունհերրորդ մասը անիլինը վերականդնելու համար։ Այս նշանակալի յերևույթը հավանորեն աթդյունք է յերկաթային քլորիդի ներկայությամբ ջրի և յերկաթի խարտվածքի ռեդուկցող ունակության։ Ռեդուկցումը լրանալուց հետո ավելացնում են կիր և անիլինը թորում են շոդիով։

Անիլինն ստացվում և նաև նիտրոբենզոլի ելևէջաբ ռեդուկցումից (3 3)։

Անիլինն անգույն հեղուկ է, բայց մի փոքր քանակությամբ անմաքրություն պարունակելու դեպքում ոդի մեջ դառնում է թուխ. այս գունափոխումը հավանորեն կատարվում է ներկա գտնվող ծծմբային միացությունների չնչին քանակությունների պատճառով։ Ջրում քիչ է լուծվում։ Եռում է 183°-ում, և 16°-ում խտությունը հավասար է 1,024-ի։ Անիլինի հետ մրջնալդեհիդը տալիս է մի նշանավոր կոնդենսացիոն պրոդուկտ՝ անհիդրո ֆորմալդեհիդանիլին $(C_6H_5N{=}CH_2)_3$։ Այս նյութը հալչում է 40°-ում և դժվարությամբ է լուծվում։ Նա գործածվում է ֆորմալդեհիդը (108) և անիլինը հայտնաբերելու համար։

Ազատ անիլինի ջրային լուծույթը քլորակրի հետ տալիս է ինտենսիվ մանիշակագույն գունավորում։ Հավանորեն ռեակցիայի ժամանակ նախ առաջանում է ֆենիլդքլորամինը՝ $C_6H_5{\cdot}NHCl$, ճիշտ այնպես, ինչպես ամոնիակից առաջանում է քլորամինը NH_2Cl։ Ֆենիլ քլորամինը խտանալով անիլինի հետ կազմում և գունավոր նյութեր։ Անիլինի աղերը թթվային լուծույթում կալիում բիքրոմատի միջոցով մութ կանաչ գույնից փոխվում են սևի։ Այս յերկու ռեակցիաները և այն ռեակցիան, որը տեղի յե ունենում փայտի հետ (208), ծառայում են որպես անիլինի ռեակցիա։ Մասնավորապես նուրբ ռեակցիա յե քլորակրի ռեակցիան։ Անիլինի օքսիդացման մասին նայել 338։

Անիլինի հոմոլոգները

Որթո-տոլուիդինը և պարա-տոլուիդինը՝ $CH_3{\cdot}C_6H_4NH_2$, ստացվում են համապատասխան նիտրո միացությունները ռեդուկցելով։ Որթո-միացությունը հեղուկ է և յեռում է 199,4°-ում, պարա-միացությունը պինդ նյութ է, հալչում է 45°-ում։ Նրանց օքսալաթթվային աղերը տարբեր լուծելիություն ունեն և այդ հանգամանքը մի միջոց է հանդիսանում նրանց բաժանման համար։

Քսիլոլի մոնոամինո դերիվատները կոչվում են քսիլիդիններ։ Այստեղ հնարավոր են վեց իզոմերներ։ Այդ իզոմերները կազմվում են՝ ոդակում մեթիլ խմբերի և ամինո խմբի հարաբերական դիրքերի տարբերություններից։ Տոլուիդիններից և քսիլիդիններից մի քանիսը գործածվում են քարածխի ձյութից ներկեր

պատրաստելու համար, դրա համար էլ արտադրվում են մեծ քանակություններով։

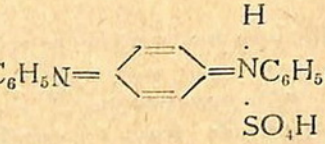
Երկրորդային ամիններ

298. Դիֆենիլամինը — $C_6H_5.NH.C_6H_5$ — հալչում է 54°-ում և եռում 310°-ում։ Նա պատկանում է խիստ թերկրորդային արոմատիկ ամինների տիպին։ Դրանք առաջանում են առաջնային ամինների հիդրոքլորիդների պատ ամինների հետ տաքացնելով.

$$C_6H_5\,|\,\boxed{NH_2HCl + H}\,|\,HN.C_6H_5 = NH_4Cl + HN(C_6H_5)_2.$$

Դիֆենիլամինն առաջվում է նաև բրոմոբենզոլով կալիումի անիլիդի — $C_6H_5.NHK$ վրա ազդելով։ Նա ունի ծաղկի հաճելի հոտ։

Դիֆենիլամինն հանդիսանում է վերին աստիճանի զգայուն ռեագենը՝ ազոտաթթուն հայտնաբերելու համար. այդ նպատակով հետազոտության ենթակա նյութին ավելացնում են դիֆենիլամինի խտացմած թթվի լուծույթի վրա. ազոտական և ազոտային թթուների ակտյության դեպքում առաջանում է ուժեղ կապույտ գունավորում։ Այս ռեակցիան ազոտաթթվի հայտնաբերման համար կարելի չէ կիրառել միայն այլ օքսիդացնող նյութերի բացակայության դեպքում, ինչպիսիք են բրոմաջուրը և պերմանգանատը, մանավանդ դիֆենիլամինը կապույտ գունավորում է տալիս նաև այս ռեագենտների հետ։ Կապույտ գունավորումը պատկանում է NN'-դիֆենիլբենզիդինի (301) քինոնոիդի աղի դոյացմանը (301).



Ճաան արոմատիկ-ալիֆատիկ ամիններ, ինչպես, օրինակ մեթիլանիլին $C_6H_5.NH.CH_3$, առանալու ելդանակը նկարագրված է 296-ում։ Ալկիլ յոդիդով անիլինի վրա ազդելիս կարող է ամինոխմբի մեկ և ավելի ջրածնի ատոմը փոխարինվել ալկիլ խմբով՝ առաջացնելով առաջնային, երկրորդային և երրորդային ամինների խառնուրդ։ Մաքուր երկրորդային ամին ստացվում է ակրոլեի ամինոխմբի մի ջրածնի ատոմը թթվային ռադիկալով, օրինակ՝ ացետիլով, անդակալելով և ապա ացետիլ դերխմատով ալկիլ յոդիդի վրա ազդելով։

Մեթիլանիլինի նման միացություն պատրաստելիս ամենից

առաջ անիլինը փոխարկում են ացետանիլիդի՝ $C_6H_5.NH.COCH_3$, յեռացնելով այն սառցային քացախաթթվով։ Այս միացության մեջ ազոտին միացած ջրածին առոմը կարող է տեղակալվել նատրիումով, տալով $C_6H_5.NNa.COCH_3$,—մի նյութ, որը մեթիլ յոդիդի կողմից փոխարկվում է մեթիլացետանիլիդի՝ $C_6H_5.N(CH_3).COCH_3$։ Ալկալիներով սապոնացման յենթարկելիս այս միացությունը փոխարկվում է մոնոմեթիլանիլինի։ Յերկրորդային արոմատիկ ամիններն ազոտային թթվի միջոցով հեշտությամբ նիտրոզո ամինների, օրինակ՝ նիտրո դոմեթիլանիլինի՝ $C_6H_5.N<^{NO}_{CH_3}$ փոխարկվելու հատկությամբ նման են ալիֆատիկ շարքի ամիններին։

Նիտրոզոամիններն զգուշությամբ օքսիդացնելով փոխարկվում են նիտրամիններ՝ $C_6H_5.N<^{NO_2}_{R}$։ Այս տիպի միացություններն առացվում են նաև յերկրորդային ամիններին, օրինակ՝ մեթիլանիլինի կամ եթիլանիլինի վրա ուղղակի ծխացող ազոտաթթվով ազդելով, միաժամանակ կոբրի մեջ են մտնում յերեք նիտրո խմբեր։

Ջրանշիծոնը պատրաստել է մեծ քվով նիտրոամիններ, որոնք պատկանում են ալիֆատիկ շարքին (270)։

Յերրորդային ամիններ

299. *Արոմատիկ յերրորդային ամինների հայտնի անդամների թիվը շատ փոքր է։ Վարպես որինակ կարելի յե բերել տրիֆենիլամինը՝ $(C_6H_5)_3N$, որը առացվում է դիֆենիլամինի վրա բրոմբենզոլով և նատրիումով ազդելով, և որը պինդ նյութ է, հալվում է 127°-ում։ Հիմքային հատկություն չունի։*

Ատոմ արոմատիկ-ալիֆատիկ յերրորդային ամինների շարքի ամենակարևոր անդամը դիմեթիլանիլինն է՝ $C_6H_5.N<^{CH_3}_{CH_3}$։ Սրանք կարող են առացվել անիլինի վրա ալկիլ հալիդներով ազդելով, բայց արդյունաբերության մեջ առացվում են անիլին հիդրոքլորիդն ալկոհոլի հետ տաքացնելով,—մի յեղանակ, որը հնարավորություն է տալիս ալկիլ հալիդներին ազդելու դոյացման մոմենտում։ Մեթիլ ալկոհոլը և ջրածին քլորիդը տալիս են մեթիլ քլորիդ, և այս միացությունն ազդում է անիլինի վրա։

Ալկիլ անիլինի հիդրոքլորիդը տաքացնելով 180° պատային ջրածին քլորիդի մեջ՝ ալկիլ խմբերն անջատվում են, առանջացնելով

անիլին և ալկիլ քլորիդ. վերջինս միանալով փոփոխության չենթարկված ալկիլ անիլինի հետ՝ կազմում է տրիալկիլ ֆենիլ ամոնիում քլորիդ։ Ցերը այս նյութը տաքացնում են, ալկիլ խմբերի դիրքը փոխվում է—ամինո խմբից անցնում են բենզոլի կորիզի մեջ։

Նույն ձևով և ստացվում p — տոլուիդինի հիդրոքլորիդը, որը կատարվում է բարձր ջերմաստիճանում անիլին հիդրոքլորիդի վրա մեթիլ ալկոհոլով ազդելով։ Այս պրոցեսով հնարավոր է մինչև անգամ ստանալ պենտամեթիլամին—բենզոլ՝ $C_6(CH_3)_5 \cdot NH_2$։

Դիմեթիլանիլինի և այլ դիալկիլ անիլիններին պատ—ջրածին ատոմները կարող են տեղակալվել դանազան խմբերով. դիմեթիլանիլինը հեշտությամբ ազդում է ազոտային թթվի վրա՝ կազմելով նիտրոզոդի մեթիլանիլին՝

$$ON\langle\bigcirc\rangle N(CH_3)_2;$$

Այս գործողությունը կատարվում է՝ կալիում նիտրիտը չբրոդային հիմքի ազաթթվային լուծույթի վրա ազդելով։ Այս նիտրոզոմիացությունը բյուրեղանում է դեղնիկ կանաչ գույնի վոքրշաիկ թիթեղիկների ձևով։ Նա հալչում է 85°-ում և տալիս է մի հիդրոքլորիդ, վորը բյուրեղանում է դեղին, ասեղնաձև բյուրեղներով։ Կալիում պերմանգանատով օքսիդացնելիս նիտրոզոխումբը փոխարկվում է նիտրոխմբի և կազմում p-նիտրոդի—մեթիլանիլին՝

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 & 1 \\ NO_2 & 4 \end{matrix};$$

Նատրիում հիդրոքսիդով չեռացնելիս հեռանում է նիտրոզոդի մեթիլանիլինի ամինո խումբը՝ տալով դիմեթիլամին և նիտրոզո ֆենոլ։

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NO \end{matrix} + H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ NO \end{matrix} + HN(CH_3)_2.$$

Նիտրոզոֆենոլ

Այս ռեակցիան կիրառվում է մաքուր դիմեթիլ ամին ստանալու համար (66)։

Դիմեթիլանիլինի պարա-ջրածին ատոմը կարող է ռեակցիա-յի մեջ մտնել և այլ կերպ։ Այսպես՝ ալդեհիդների ազդեցության տակ հեշտությամբ կազմում է կոնդենսացիոն պրոդուկտ՝

$$C_6H_5\cdot CH\begin{array}{|c|}\hline O+\overset{H}{\underset{H}{}}\\\hline\end{array}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}=C_6H_5\cdot\overset{1}{C}H[C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2]_2.$$

Այս միացության կառուցվածքը հնարավոր է տրիֆենիլ մեթանի՝ $CH(C_6H_5)_3$ (373) հետ նրա ունեցած ազգակցությունից։ Դիմեթիլ անիլինը և ֆոսգենը տալիս են բենզոֆենոնի — $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$ մի p-դերիվատ, որը կոչվում է Միխլերի կետոն.

$$CO\begin{array}{|c|}\hline Cl+H\\\hline Cl+H\\\hline\end{array}\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}=\overset{1}{C}O\begin{matrix}C_6H_4\cdot\overset{4}{N}(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot\overset{4}{N}(CH_3)_2\end{matrix}+2HCl$$

Ծխացող ազոտաթթվով տաքացնելիս դիմեթիլանիլինը փոխվում է տրինիտրո ֆենիլնիտրոամինի՝

$$(NO_2)_3C_6H_2\cdot N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}.$$

Այս ռեակցիային զուգընթաց անջատվում է առատ քանակություն դաղ։ Այս նյութը զործածվում է վորպես պայթուցիկ նյութ։ Նրա առաջանալու ժամանակ մեթիլ խմբերից մեկը հեռանում է օքսիդացման միջոցով, և տեղը բռնում է մի նիտրո խումբ, կորցրած մեջ միաժամանակ մացնելով երեք այլ նիտրո-խմբեր։ Այս ռեակցիան հանդիսանում է մի ընդհանուր յեղանակ՝ նիտրո ամիններ ստանալու համար։

Ջորդոդային հիմքեր

Ջորդոդային հիմքերն ստացվում են յերդոդային արոմատիկ-ալիֆատիկ ամիններին ալկիլ հալիդներ միացնելով և առաջացած ադերը խոնավ օքսիդոքսիդով մշակելով։ Այս նյութերն ուժեղ հիմքեր են, տաքացնելիս փոխարկվում են ալկոհոլի և յերդոդային ամինի. այս տեսակետից սրանք տարբերվում են ալիֆատիկ ամոնիումի հիմքերից (66)։

300. *Ալիֆատիկ շարքի նիտրո միացությունների ռեդուկցումից ուղղակի առացվում են ամիններ, և նրանցից ալկիլ խմբերը կարելի չի հեռացնել օքսիդացման միջոցով։ Վորպես օրինակ կարելի չի հիշատակել էթիլամինի փոխարկումը քացախաթթվի և ամոնիակի։ Արոմատիկ շարքում բոլորովին այլ դրությունն է։ Այստեղ. նիտրո միացությունները ռեդուկցնելիս, ինչպես և յերբեմն ամիններն օքսիդացնելիս, առացվում են միջանկյալ պրոդուկտներ։ Այստեղ նկատողություն չի միայն նիտրոբենզոլից և անիլինից առաջացած միացությունները, թեև հայտնի չեն նույն տիպի բազմաթիվ առբատեսակներ պրոդուկտներ։*

Թթվային լուծույթում նիտրոմիացությունները ռեդուկցվելիս անմիջականորեն առաջացնում են համապատասխան ամինոդիխմաններ, բայց ալկալի լուծույթում նրանք առլիս են այնպիսի նյութեր, վորոնք պարունակում են յերկու բենզոլ միացորդներ։ Նիտրոբենզոլը հաջորդաբար առլիս և ազոքսի բենզոլ, ազոբենզոլ, հիդրազոբենզոլ և անիլին.

1. *Նիտրո միացություն՝* $C_6H_5 \cdot NO_2$ $O_2N \cdot C_6H_5$.
2. *Ազոքսի-միացություն՝* $C_6H_5 \cdot N(\rightarrow O) - N(\rightarrow O) \cdot C_6H_5$.
3. *Ազո-միացություն՝* $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$.
4. *Հիդրազո-միացություն՝* $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5$.
5. *Ամինո-միացություն՝* $C_6H_5 \cdot NH_2$ $H_2N \cdot C_6H_5$։

Ազոքսի բենզոլն առացվում և նիտրոբենզոլն ալկոհոլային կալիում հիդրոքսիդով յեռացնելով. առացվում է նաև՝ անիլինը կալիում պերմանգանատի ալկոհոլային լուծույթով օքսիդացնելով։ Նա կազմում է բաց վարդին բյուրեղներ, վորոնք հալչում են 36°-ում։ Խիտ ծծմբաթթվով տաքացնելիս նա փոխարկվում է p-*հիդրոխի ազոբենզոլի.*

$$C_6H_5 \cdot N(\rightarrow O) - N(\rightarrow O) \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_4H_4 \cdot OH$$

հիդրոքսի ազոբենզոլ

Անմիջական արևի լույսի ազդեցության տակ խիտ ծծմբաթթուն ազոքսի բենզոլը փոխարկում է o-*հիդրոխիազոբենզոլի։*

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(\rightarrow O) - N(\rightarrow O) \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5,$$

p- *ազոքսի ֆենետոլը՝*

վորը հայտնի չէ բյուրեղային նեղուկ կազմելու իր կարողությամբ, մի հատկություն, վորը բնորոշ է դեպի թվով մի շարք նյութերի համար։ Ծարացնելիս 134°-ում հալչելով կազմում է պղտոր հեղուկ, բայց յերբ ջերմաստիճանը բարձրանում է 165°-ի, հանկարծակի պղտոր հեղուկը պարզվում է։ Պղտոր հեղուկի բյուրեղային կառուցվածքը հնարավոր չէ նշմարել մինչև անգամ միկրոսկոպով, բայց այդ ապացուցվում է հեղուկի կողմից ցուցադրված կրկնակի բեկումից, ինչպես և առաջացնում է ֆիգուրաներ, վորոնք բնորոշ են նիկոլի խաչաձև պրիզմաների միջև ճառագայթաբեկ լույսի տակ կրկնակի բեկող բյուրեղներին։

Պղտորությունը բյուրեղային հեղուկների համար եյական հատկանիշ չէ։ Ինչպես ապացուցել է Ֆորլենդերը, կատարյալ վճիռ հեղուկները ցուցաբերում են այնպիսի յերևույթներ, վոր տեսնում ենք կրկնակի բեկող բյուրեղների մոտ։ Բյուրեղային հեղուկներ կազմելու կարողությունը բնորոշ է դեկավորապես նորմալ ածխածնային շղթայով միացություններին, իսկ բենզոլի դերիվատներից բյուրեղային հեղուկները են կազմում պարա-միացությունները։

301. Ազոբենզոլը $C_6H_5{\cdot}N{:}N{\cdot}C_6H_5$ առացվում է նիտրոբենզոլը կալիում հիդրոքսիդի ավելցուկում լուծված անագ քլորիդով ռեդուկցնելով, ինչպես նաև ազոքսի բենզոլը յերկաթի խարտոցի հետ խորհելով։ Այդ նյութն առացվում է ազոքսի բենզոլի հետ անիլինը կալիում պերմանգանատով օքսիդացնելով։

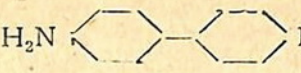
Ազոբենզոլը կազմում է նարնջագույն-կարմիր լավ բյուրեղներ, հալչում է 68°-ում և առանց քայքայման յեռում 295°-ում։ Նա շատ կայուն միացություն է, ջրում չի լուծվում։ Նրա կառուցվածքն իմացվում է ռեդուկցումից անիլին առաջացնելու իր հատկությունից։

Հիդրազոբենզոլը — $C_6H_5{\cdot}NH{-}NH{\cdot}C_6H_5$ — կազմվում է՝ յինկի փոշով և ալկոհոլային կալիում հիդրոքսիդով ազոբենզոլի կամ նիտրոբենզոլի վրա ազդելով. անգույն, բյուրեղային նյութ է, հալչում է 126°-ում։ Ուժեղ ռեդուկցող նյութերն այն փոխարկում են անիլինի. բայց նա հեշտությամբ նորից օքսիդանալով տալիս է ազոբենզոլ։ Այդ ձևափոխությունն ոդի թթվածնի միջոցով դանդաղ է կատարվում։ Ցերկաթ քլորիդը նույնպես կարող է այն օքսիդացնելով առաջացնել ազոմիացություն։

Հիդրազոբենզոլի ամենաբնորոշ ռեակցիան այն է, վոր նա փոխարկվում է բենզիդինի։ Բենզոլի կորիզի ծայրերը պատվում և հակառակ դիրք են ստանում։ Այս «բենզիդին—ձևափոխությունը» կատարվում է ուժեղ թթվի ազդեցությամբ.

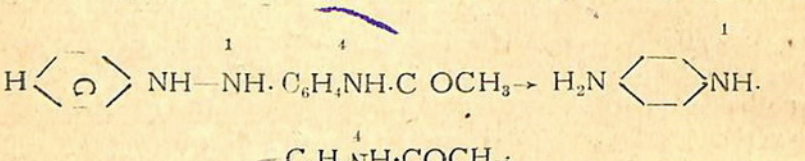
Հիդրազոբենզոլ — Բենզիդին

Դիամինոդիֆենիլի առաջացումն արտահայտվում է այն բանով, որ բենզիդինը դիֆենիլի $C_6H_5{\cdot}C_6H_5$ և փոխարկվում: Ամինոխմբերը բռնում են պարա-դիրքերը.



Թթվում լուծված ազոբենզոլի ռեդուկցումից ուղղակի առաջանում է բենզիդին: Այս նյութը բնորոշ է իր սուլֆատի սաստ ջրի մեջ դժվարաբաժանմամբ լուծվելու հատկությամբ:

Բենզիդինի ամինոխմբի բռնած պարա-դիրքն ապացուցվում է մի շարք միջոցներով: Որինակ հիդրազոբենզոլից հնարավոր չէ լինում բենզիդին առանձնացնել, եթե նրա p-ջրածիններից մեկը փոխարինված է մի այլ տարրախումբով: Վարդ դեպքերում հիդրազո միացությունները կարող են ենթարկվել ինտրամոլեկուլային (ներմոլեկուլային) փոփոխության, որը հայտնի է «սեմիդինձևափոխություն» անունով, որի ժամանակ բենզոլի կոր իղներից միայն մեկի պատմամբ կազմվում է դիֆենիլ ամինի դերիվատներ:



p-Ացետամինո հիդրազոբենզոլ

p-Ամինոֆենիլ-p-ացետամինոֆենիլամին

Նիտրո միացությունների ելեկտրո ռեդուկցումը

302. *Ելեկտրոլիտիկ ռեդուկցումների կամ oքսիդացումների մեջ քիմիական ռեակցիաների ընթացքն ելեկտրոդների վրա ընթանում է մի շարք գործոնների շնորհիվ:*

Սկսենք ելեկտրոլիտիկ ռեդուկցումից: Մի թթվի լուծույթի ելեկտրոլիզի ժամանակ, որտեղ ջրածին իոնի կոնցենտրացիան հավասար է 1—նորմալի, ջրածին իոնները ելեկտրական պարպման են ենթարկվում, որը գոյությունն ունի ելեկտրոլիտի և կատոդի միջև վորոշ պոտենցիալի տարբերություն. և պլատինի կատոդի դեպքում այս պոտենցիալի տարբերությունը գործնականում նույնն է, ինչ որ նորմալ ջրածնի ելեկտրոդի պոտենցիալը է: Այս պոտենցիալը ծառայում է պոտենցիալի չափումների

համար վորպես դերո, և սովորաբար արվում է E=0 արժեքը։ Մյուս կողմից՝ յերբ կապարի կամ անդիկի կատոդն է կիրառվում վերահիշյալ տիպի յուծույթի էլեկտրոլիզում, ջրածին իոնները պարզապես են չեզոքանում միայն այն դեպքում, յերբ էլեկտրոլիտի և կատոդի միջև պոտենցիալի տարբերությունը շատ ավելի բացասական արժեք է ունենում, և այս պայմաններում նրա արժեքը մինչև անգամ —1 վոլտից ավելի բացասական կարող է լինել։ Այս յերևույթը կոչվում է գերվոլտաժ (over voltage) և հիշված կատոդներով կարելի յե առանձնապես բարձր ասիճանի վերվոլտաժ։

Փորձը ցույց է տվել, վոր շատ նյութեր դժվարությամբ են անդուկցվում, և չեն անդուկցվում պլատինի՝ կատոդի վրա։ Հնարավոր մի հարմար նյութ կատոդի համար՝ հնարավոր կլինի էլեկտրական պրոցեսի միջոցով մի շարք նյութեր անդուկցել, վորոնք չեն անդուկցվում վորևե այլ յեղանակով։

Էլեկտրոլիտիկ պրոցեսի համար մի այլ կարևոր ֆակտոր հանդիսանում է խտությունն և կամ հոսանքի ուժը՝ ամպերներով բաժանած քառակուսի դեցիմետրերով արտահայտված էլեկտրոդի մակերեսի վրա։ Միևնույն ժամանակում և միևնույն էլեկտրոլային մակերեսի վրա արձակված իոնների քիմին ուղիղ համեմատական և հոսանքի խտությանն։

Արձակված իոնների փոխադարձ ներգործությունից կախում ունեցող էլեկտրոլիտիկ պրոցեսներում անհրաժեշտ և հոսանքի բարձր խտությունն, և այդ ստացվում է՝ էլեկտրոդի մակերեսային տարածությունը, վորտեղ տեղի յե ունենում ռեակցիան, փոքրացնելով։ Այս միջոցով էլեկտրոդի անմիջական շրջապատում ստացվում և արձակված իոնների բարձր կոնցենտրացիա։ Վորպես արհնակ կարելի յե բերել կոլոիդի յեղանակով բացախթթվի էլեկտրոլիզի միջոցով ելքան ստանալը. անիոններն անցնում ազատում են քսո հետևյալ սքեմայի՝ էլեկտրոլիտիկ ռեդուկցիաների

$$2\ CH_3COO' \longrightarrow 2CO_2 + C_2H_6:$$

մեջ, վորտեղ պահանջվում է կատոդի վրա պարզված ջրածին իոնների ռեակցիան մեկ մոլեկուլ լուծված նյութերի հետ—կարևոր է, վոր հեղուկի և կատոդի միջև յեղած շփման մակերեսը մեծ լինի, և ապահովի մի գործողության համար կիրառվում և կատոդային մեծ մակերես և հոսանքի փոքր խտություն։ Յերբ էլեկտրոլիտիկ ռեդուկցման համար անհրաժեշտ է բարձր գերվոլտաժ, ցանկալի

յն ունենալ հատանքի բարձր խտություն և կատոդի փոքր մակերեսային տարածություն։

Նիտրո միացություններն վերջնական ռեդուկցումը ամիններ և տալիս, բայց կարելի յե անջատել մի շարք միջանկյալ ռեդուկցիոն պրոդուկտներ։ Այդ պատճառով նիտրոբենզոլի ևերա դերիվատների ելեկտրո ռեդուկցումն ունի և՛ տեսական, և՛ գործնական նշանակություն։ Կարելի յե այս պրոցեսի մեխանիզմի մասին լրիվ և գոհացուցիչ բացատրություն տալ։

303. Պետք է տարբերել առաջնային կամ ելեկտրոլիտիկ-ռեդուկցիոն պրոդուկտները յերկրորդային կամ քիմիական-ռեդուկցիոն պրոդուկտներից։

Առաջնային պրոցեսը ցույց է տրված հետևյալ սքեմայով

$$C_6H_5\cdot NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5\cdot NHOH \longrightarrow C_6H_5NH_2$$

Նիտրոբենզոլ — Նիտրոզոբենզոլ — Ֆենիլ հիդրոքսիլամին — Անիլին

Նիտրոբենզոլի նելեկտրությունը կարելի յե հայտնաբերել հեղուկի վրա հիդրոքսիլամին ավելացնելով. այդ նյութը ռեակցիայի մեջ մտնելով նիտրոբենզոլի հետ՝ անջատվում է մեկ մոլեկուլ ջուր և տալիս է բենզոլդիազոնիում հիդրոքսիդ—$C_6H_5\cdot N_2\cdot OH$, Վերջինս α-նաֆտոլի ավելացումից գոյացնում է մի ազո-նետրկ (340)։ Ֆենիլ հիդրոքսիլամինի առաջացումը կարելի յե հայտնաբերել բենզալդեհիդ ավելացնելով, որի ժամանակ առաջանում է բենզիլիդին ֆենիլհիդրոքսիլամին՝

$$C_6H_5\cdot NHOH + OCH\cdot C_6H_5 = H_2O + C_6H_5\cdot N\!\!\bigtriangledown\!\!CH\cdot C_6H_5$$

Բենզալդեհիդ — O

Միջին խտության ծծմբաթթվի մեջ լուծված նիտրոբենզոլ, որի վրա ավելացնում են նաև սպիրտ՝ լուծելիությունը բարձրացնելու համար, տեղի յե ունենում վերոհիշյալ սքեմայով։ Առաջվում է անիլինի տեսական յելքի 90%-ը։ Ուժեղ թթվային լուծույթում ռեակցիայի ընթացքը տարբեր է, ֆենիլհիդրոքսիլամինը շատ արագ կերպով փոխարկվում է p-ամինոֆենոլի.

$$C_6H_5\cdot NHOH \longrightarrow HO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$$

Այս նյութը սրանից ռեդուկցման չի յենթարկվում։ Վարդհետև ավելի նոսր թթվի ներկայության դեպքում ֆենիլ հիդրոքսիլամինը յենթարկվում է միևնույն ձևափոխության, թեև շատ

ավելի դանդաղ, այնուամենայնիվ անիլինի սեսաման յելքը չի կարող սահմանվել՝ մինչև անգամ թույլ լուծույթի և մեծ ռեդուկցիան արագության դեպքում։

304. Ալկոհոլային — ալկալի լուծույթում նիտրոբենզոլի ելեկտրա-ռեդուկցման դուրընթաց յերկու յերկրորդային պրոցես և տեղի ունենում.

1. Նիտրոզոբենզոլը, ռեակցիայի մեջ մտնելով ֆենիլ հիդրօքսիլամինի հետ, տալիս և ազոքսիբենզոլ՝

$$C_6H_5\cdot NHOH+C_6H_5\cdot NO=\underset{O}{C_6H_5\cdot N\bigtriangledown N\cdot C_6H_5}+H_2O.$$

Ալկալիի ներկայության դեպքում այս ռեակցիան ընթանում է շատ ավելի արագ, քան ֆենիլհիդրօքսիլամինի հետագա ռեդուկցումը։ Անիլինն առաջանում է միայն միայն այն դեպքում, երբ քանակությունները ճիշտ պահված և լինում ազոքսիբենզոլի բարձր ռեդուկցման պրոդուկտներից, գլխավորապես հիդրազոբենզոլից։

2. Հիդրազոբենզոլն ազդում է չռեդուկցված նիտրոբենզոլից՝ առաջացնելով ազոբենզոլ և ազոքսիբենզոլ.

$$3C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5+2C_6H_5\cdot NO_2=3C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_5+$$
$$+\underset{O}{C_6H_5\cdot N\bigtriangledown N\cdot C_6H_5}+3H_2O.$$

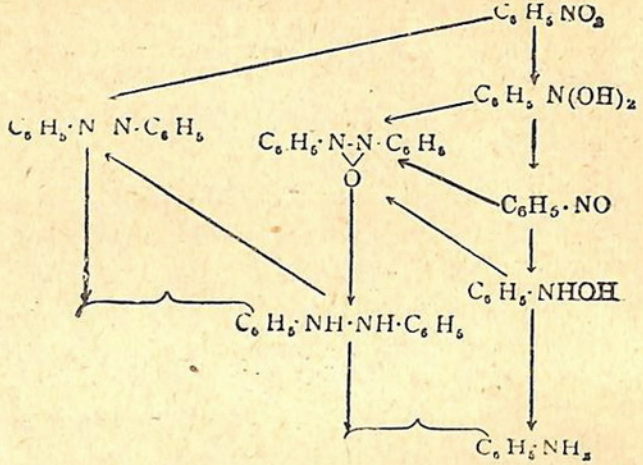
Հիդրազոբենզոլն ալկալի լուծույթում արագ կերպով օքսիդանալով մթնոլորտային թթվածնի միջոցով տալիս և ազոբենզոլ. այդ գերիվառի յելքը շատ լավ և լինում։

Հիդրազոբենզոլը ռեդուկցելով անիլին առանալու համար կատոդում պահանջվում է պոտենցիալի ավելի բարձր կոնտակտատրերություն։ Նիտրոզոբենզոլ և ֆենիլհիդրօքսիլամին առաջանալու համար անհրաժեշտ և մոտավորապես 0,93 վոլտի տարբերություն, իսկ 1,47 վոլտի տարբերության դեպքում հիդրազոբենզոլից առաջանում է անիլինի շատ չնչին քանակություն։

Հաշվելն այս առաջնային և յերկրորդային ռեակցիաները միացրել և բոլոր հնարավոր սխեմայի (52 նկար). ուղղաձիգ սլաքները ցույց են տալիս առաջնային ռեակցիաները, իսկ շեղ սլաքները՝ յերկրորդային ռեակցիաները։

Բամբերգերը նկատել է, որ նիտրոբենզոլի ռեդուկցումը մաքուր քիմիական յեղանակներով տալիս է նույն միջանկյալ պրոդուկտները։

Նիտրոդոբենզոլն առաջանում է նիտրոբենզոլով ցինկի փոշու և ջրի վրա ազդելով։ Սրան համընկնում է այն փաստը, որ ազաթթվի լուծույթը մեծ ավելցուկի ներկայությամբ անագ քլորիդով նիտրոբենզոլը ռեդուկցման չենթարկելու արագությունը ցույց է տալիս անակնկա-



Հարների էլեկտրո-ռեդուկցիոն սխեման։

յի բնմոլեկուլային լինելը. ուստի և պետք է ներկայացնել

$$R\cdot NO_2+SnCl_2+nHCl=R.NO+SnCl_4+H_2O+(n-2)HCl.$$

հավասարությամբ։ Այս ռեակցիան ունի չափելի արագություն նիտրո-միացությունների հետագա ռեդուկցումն ազոքսի-միացություններից պետք է շատ արագ կատարվի, և այս տեսակետը փորձնականորեն հաստատվում է՝ անագ քլորիդի $SnCl_2$, կոնստանտի սիջոցով նիտրոզողի մեթիլանիլինը վայրկենապես ռեդուկցելով։

VII. ԴԻԱԶՈ-ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

305. *Արոմատիկ շարքի դիազո-միացությունները 1860 թվին հայտնագործել և Գրիսը։*

Սրանք վոչ միայն տեսական մեծ նշանակություն ունեն, այլ նաև մեծ դեր են խաղում ներկանյութերի արդյունաբերության մեջ։ Ալիֆատիկ շարքում միայն մի առանձին տեսակի ամինո-միացություններն են դիազո-միացություններ տալիս (2։5), բայց նրանց առաջացումը հանդիսանում է առաջնային արոմատիկ ամինների մի բնորոշ ռեակցիա։ Դիազոտիզացիայի կենքաւկվելու հատկությունը բնորոշ է արոմատիկ ամիններին

Բոլոր դիազո-միացությունները պարունակում են —N_2— խումբը։ Հանձինը դասակարգել և նրանց յերկու բաժինների.

I. $Ar{\cdot}N{\cdot}X$ ||| N կառուցվածքային ֆորմուլն ունեցող նյութեր.

Ar-ը ներկայացնում է ֆենիլը. C_6H_5, նրա հոմոլոգները և դերիվատները։ Սրանք կոչվում են դիազոնիումի աղեր և անալոգ են ամոնիումի աղերին։

II. $Ar{\cdot}N{=}N{\cdot}X$ կառուցվածքային ֆորմուլն ունեցող նյութեր։ Այս դերիվատները կոչվում են դիազո-միացություններ և նման են ազո-միացություններին։ Սրանք հայտնի յեն յերկու առերեոիզոմերիկ մոդիֆիկացիաներով.

1. Սինդիազոմիացություններ, որոնք ունեն $Ar{\cdot}N$ ‖ $X{\cdot}N$ կառուցվածքային ֆորմուլը։

Սրանք անկայուն նյութեր են և նրանցից միայն մի քանիսն են անջատվել։

2. Անտիդիազոմիացություններ. սրանք ունեն $Ar{\cdot}N$ ‖ $N{\cdot}X$ առերեոքիմիական ֆորմուլը։

Այս միացությունները կայուն են։ Դիազոնիում միացություններն իրենք այնքան էլ կարևորություն չեն ներկայացնում և նրանց սովորաբար իրըև այդպիսին չեն առանձնացնում, բայց նրանց բազմաթիվ ձևափոխություններից, որից առաջանում են մեծ թվով դերիվատներ, նրանց գործնում են շատ ավելի կարևոր և դիազոնիում միացությունները մեծ նշանակություն են ստանում արոմատիկ միացությունների քիմիայի մեջ։

Դիազոնիում միացություններն առաջանում են ազոտային թթվով արոմատիկ ամիններն աղերի վրա ազդելով։

$$C_6H_5{\cdot}NH_2{\cdot}HNO_3+HNO_2=2H_2O+C_6H_5{\cdot}N_2{\cdot}NO_3$$

Անիլին նիտրատ — Բենզոլդիազոնիում նիտրատ

Այս ռեակցիան կատարվում է՝ նատրիում նիտրիտի լուծույթն եկվի մոլեկուլային քանակությամբ ամին-ազի և եկվիվալենտ քանակությամբ ազատ միներալային թթու պարունակող

խառնուրդի վրա ավելացնելով: Ռեակցիոն խառնուրդը սառեցնում են սառույց ավելացնելով, վորովհետև դիազոնիումի միացությունները շատ հեշտությամբ են քայքայվում: Այդ պրոցեսով առացվում է բենզոլդիազոնիումի աղի լուծույթ:

Այդպիսի աղ ինչպիսին բենզոլդիազոնիում նիտրատն է՝ $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3$, պինդ վիճակում առանալու համար աղտաթթվից և արսենային օքսիդից առացվող ազոտ օքսիդը անց են կացնում նոսր թթվում լուծված անիլինի մեջով: Ալկոհոլ և եթեր ավելացնելուց նիտրատը բաժանվում է բյուրեղային ձևով: Չոր վիճակում այդ աղը տաքացնելուց կամ հարվածից պայթում է մեծ ենթրիալով, ուստի և չի հայոզվում մի քանի դեցիգրամից ավելի պատրաստել: Չոր ազոտ օքսիդով դիազոնիումի չոր աղերը վերին աստիճանի պայթուցիկ են, ուստի նրանց հետ գործ ունենալիս՝ զգույշ պետք է լինել. ջրում լուծվելիս անվնաս են դառնում: Այդ է պատճառը, վոր մեծ մասամբ նրանք վորպես պինդ նյութ չեն անջատվում:

306. Դիազոնիումի աղերին տրված ֆորմուլների կառուցվածքը հետևյալն է: Դիազոնիումի միացությունների N_2X խումբը, վորտեղ X-ը ներկայացնում է մի թթվային մնացորդ, միացած և բենզոլի կորիզի միայն մեկ ածխածնի հետ, վորովհետև նրանց բոլոր ձևափոխություններն առաջացնում են այնպիսի նյութեր, վորոնք պարունակում են կորիզի միայն մեկ ածխածնային ատոմին միացած խումբ:

Մի շարք կողմերով $C_6H_5 \cdot N_2$ – խումբն ունի ալկալի մետաղի վերարերմունք, իսկ ավելի շատ՝ ամոնիում ռադիկալի վերաբերմունք: Ուժեղ մինչև լային թթուների հետ նա կազմում է չեզոք անգույն աղեր՝ նման կալիում և ամոնիում քլորիդների, և ածխաթթվի հետ կազմած նրա աղերը նման են ալկալի մետաղ կարբոնատներին՝ ունենալով ալկալի ռեակցիա, վորը հետևանք է հիդրոլիտիկ դիսոցման: Ջրածնի քլորիդի և այլ թթուների դիազոնիումի աղերի հատորակատարությունը ցույց է տալիս, վոր նրանք այնքան են իոնիզացված, վորքան կալիումքլորիդը և ամոնիում քլորիդը: Նույն ձևով դիազոնիում քլորիդները տալիս են պլատինի կոմպլեքս աղեր, վորոնք ջրում դժվար են լուծվում, օրինակ՝ $(C_6H_5N_2Cl)_2\ PtCl_4$:

Առացել են նաև այլ անալոգ աղեր, օրինակ՝ $(C_6H_5N_2Cl)\ AuCl_3$-ը: Բենզոլդիազոնիում հիդրոքսիդը հայտնի չի միայն իր ուժեղ ալկալի ջրային լուծույթի ձևով: Նա առացվում է իր քլորիդի և արծաթ օքսիդի փոխազդեցությամբ, կամ թե իր սուլֆատի վրա եկիվալենտ քանակությամբ բարիում հիդրօքսիդի

լուծույթի ավելացնելով։ Կալիում հիդրոքսիդի լուծույթի նման նա անգույն է, բայց քայքայման միջոցով նա առաձգանաբար նատեցնում է փոխիլավոր ռեզինանմանն նյութ։

Ուշադիր պետք է յենթադրել, որ դիազոնիումի աղերի մեջ գոյություն ունի հնգարժեք ազոտի ատոմ, ինչպես այդ լինում է ամոնիումի աղերի մեջ. այս դասի յուրաքանչյուր ներկայացուցչի հիմքային հատկությունները պետք է վերագրել նրա ներկայության։ Հնարավոր է յերկու կառուցվածքային փորմուլ.

$$C_6H_5N{\equiv}N{\cdot}X \text{ կամ } C_6H_5N\begin{matrix}X\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N\end{matrix}.$$

Նկատի ունենալով 308-ում տրված պատճառները՝ գերադասվում է յերկրորդ փորմուլը։

Բենզոդիազոնիում հիդրոքսիդն ուժեղ հիմք է, բայց ալկալինների հետ այն պիսի լուծանակով է ռեակցիայի մեջ մտնում, որ միներալային հիմքերի մոտ հայտնի չեն։ Դիազոնիումի աղն ավելացնելով ուժեղ կամ նոսր կալիում հիդրոքսիդի լուծույթի վրա՝ առաջանում է կալիումի դեռիվատը $C_6H_5{\cdot}N_2{\cdot}OK$; բենզոլդիազոնիում հիդրոքսիդի և եկվիվալենտ քանակությամբ նատրիում հիդրոքսիդի նոսր լուծույթների խառնուրդի մոլեկուլային հաղորդականությունն գրեթե ավելի փոքր է, քան առանին յուծույթների էլեկտրահաղորդականության գումարը՝ $(C_6H_5{\cdot}N_2O)' + H{\cdot}$ և $Na{\cdot} + OH'$ իոնների մի մասը չփվելով իրար հետ պետք է փոխվեն չիոնացված վիճակի, որն արդյունք է $H{\cdot}$ և OH'-ի միացման, այսինքն տեղի յե ունենում ազատ կազմում։

Այս փաստերը ցույց են տալիս, որ ուժեղ հիմքային դիազոնիում հիդրոքսիդն ունի նաև թթվային հատկանիշներ։ Այսպիսի հատկական բնույթը շատ անհավանական կարող է լինել։ Հանույը ջրային լուծույթում դիազոնիում հիդրոքսիդի և սինդիազոհիդրոքսիդի (308) միջև հավասարակշռություն եր ընդունում.

$$C_6H_5N{\cdot}OH \rightleftarrows C_6H_5N$$

Դիազոնիում հիդրոքսիդ — Սինդիազո հիդրոքսիդ

Նա յենթադրում եր, որ ալկալի մեծաղ միացությունները սինդիազոհիդրոքսիդից են առաջանում։

307. Դիազոնիում միացությունների ռեակտիվներից մի քանիսի համար հատկանշական է այն, որ մոլեկուլից N_2—խումբը հեռացվում է որպես ազատ ազոտ, և այն տեղակալվում է մի այլ տարրատիտուենտով, որը բենզոլ-կորիզին միանում է մեկ կապով։ Ներկայ հետազոտությունները պարզել են այն պայմանները, որոնք ամենից նպատակահարմար են այս ռեակցիաները քանակական չափ ստանալու համար։

1. N_2-խումբը հիդրոքսիլով փոխարինելը.—*Այս ռեակցիան կատարվում է դիազոնիումի ազի ջրային լուծույթը տաքացնելով*

$$C_6H_5.N_2.Cl+HOH=C_6H_5.OH+N_2+HCl.$$

2. N_2—խմբի տեղակալումը ալկոքսիլ խմբով,—$O.C_nH_{2n+1}$—։ *Այս տեղակալումը կատարվում է դիազոնիում ազը ալկոհոլով տաքացնելով.*

$$C_6H_5.N_2.\left|\overline{HSO_4+H}\right|O.C_2H_5=C_6H_5O.C_2H_5+N_2+H_2SO_4.$$

Ցերբևեն արևի լույսն արագացնում է 1 և 2 տիպերի ռեակցիաները։

3. Դիազոնիում խմբի տեղակալումը ջրածնով.—*Վորոշ պայմաններում դիազոնիումի ազերն ալկոհոլի հետ ալկոքսիլային միացություններ չեն տալիս, այլ առաջացնում են համապատասխան ջրածնային միացություններ՝ ալկոհոլներն ալդեհիդների փոխարկվելով.*

$$NO_2.C_6H_4.N_2.Cl+C_2H_5OH=NO_2.C_6H_5+C_2H_4O+N_2+HCl.$$

p—Նիտրոբենզոլդիազոնիումքլորիդ — Նիտրոբենզոլ — Ացետալդեհիդ

Սովորաբար 2-րդ և 3-րդ ռեակցիաներն ընթանում են միաժամանակ, բայց բարձր ալկոհոլների դեպքում գերակշռում է ջրածնի տեղակալումը բենզոլի կորիզին, որն արդյունքում և մի շարք բացասական խմբերի կամ տարրերի հետ, որպիսիք հալոգեն ատոմներ կամ նիտրոխմբեր։ Ամինոխումբը ջրածնով փոխարինելու մի այլ եղանակի մասին տես §10։

4. Դիազոնիում խմբի տեղակալումը ֆլորով.—*Այս ռեակցիան կատարվում է խիտ ազաթթվի մեջ լուծված պղինձ քլորիդի (Զանդմեյեր) կամ լավ մանրացրած պղնձի (Գաթերման) վրա դիազոնիում քլորիդի լուծույթով ազդելով.*

$$C_6H_5.N_2.Cl=C_6H_5.Cl+N_2.$$

Պղինձ բլորիդը և լավ մանրացրած պղինձը կատալիտիկ ազդեցություն ունեն, հավանորեն որպես միջանյալ պրոդուկտ առաջանում է պղնձային միացությունն, որը հետո քայքայվում է։

Նույն ձևով է կատարվում նաև բրոմի տեղակալումը։ Բրոմոբենզոլ պատրաստելու ժամանակ ազատ ծծմբաթթուն պարունակող բենզոլդիազոնիում սուլֆատի ջրային լուծույթի վրա ավելացնում են կալիում բրոմիդի լուծույթ, այս խառնուրդի վրա պղնձի փոշի ավելացնելիս ազոտ է անջատվում և բրոմոբենզոլ է կազմվում։

Տեղակալումը յոդի միջոցով կատարվում է հեշտությամբ. յոդբենզոլ կարելի է յոդիի տաք լուծույթին ավելացնում են դիազոնիում սուլֆատի լուծույթի վրա. պղնձի կամ պղնձ քլորիդի ներկայությունն անհրաժեշտ չէ։

5. Դիազոնիում խմբի տեղակալումը ցիանոխմբով.—*Այս տեղակալումը ևս հեշտությամբ է կատարվում պղնձի միացությունների ներկայությամբ։ Դիազոնիումի աղի լուծույթին ավելացնում են կալիում պղինձ ցիանիդի՝* $KCu(CN)_2$ *լուծույթի վրա.*

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + KCN = C_6H_5\cdot CN + N_2 + KCl;$$

Այս ռեակցիան մեծ նշանակություն ունի արոմատիկ թթուները սինթեզելու համար, որոնք արտադրվում են առաջացած կարբոնիտրիլները հիդրոլիզի ենթարկելով։

6. Դիազոնիում խմբի տեղակալումը ծծմբով.—*Կալիում քսանթատի լուծույթին (264) ավելացնելով դիազոնիում աղի լուծույթի վրա՝ սովորաբար անջատվում է դիազոնիումի քսանթոգենատը։*

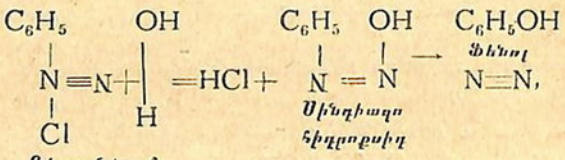
$$C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + KS\cdot CS\cdot OC_2H_5 = C_6H_5\cdot N_2\cdot S\cdot CS\cdot OC_2H_5 + KCl;$$

Այդ նատրածքն իր մաքուր հեղուկով առաջացնելիս անջատվում է ազոտ, ծծումբն ուղղակի միանալով կորիզի հետ՝ կազմում է ֆենիլ ֆսանիրոգենիաս $C_6H_5\cdot S\cdot SC\cdot OC_2H_5$*։ Այս պրոդուկտի կառուցվածքն ապացուցվում է ռեդուկցումից բենզոլսուլֆոթթու առաջացնելուց։ Այս ռեակցիան հայտնագործել է Լեյկարտը, և այդ հանդիսանում է մի արժեքավոր եղանակ բենզոլի դերիվատների մեջ սուլֆո-խումբ մտցնելու համար, և այն էլ այն դեպքերում, երբ հնարավոր չէ այդ կատարել անմիջականորեն ծծմբաթթվով աղդելով։*

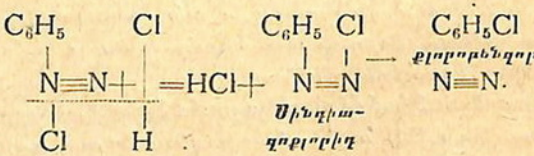
Այս պրոցեսները պարզաբանում են դիազոնիումի աղերի նշանակությունը՝ որպես միջանյալ պրոդուկտներ բազմաթիվ նյութերի պատրաստման մեջ։ Մանավանդ նրանք առաջանում են ամիններից, որոնք պատրաստվում են նիտրոմիացություններից ռեդուկցումից, ուստի արոմատիկ դերիվատների նիտրացիան

պետք է համարել վերին աստիճանի կարևոր ռեակցիա, քանի որ հնարավորություն է տալիս ամինո-միացությունների և դիազոնիումի միացությունների միջավայրում անդադար իրար վերածվելու։

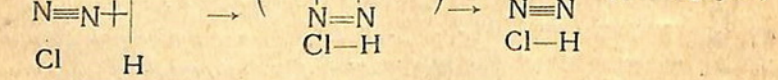
303. Դիազոնիում միացությունների ռեակցիաները կարելի է բացատրել՝ ընդունելով, որ ռեակցիան ուղղակի չի կատարվում, այլ չեզոքացվում է նախնական սինդիազո-միացությունների փոխարկմամբ, որոնք հետո քայքայվելով ազատ են անջատում ֆենոլի առաջումը, բացատրվում և հետևյալ սքեմայով՝

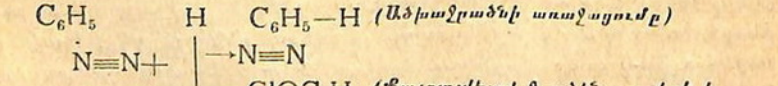


Իսկ քլորբենզոլին՝ այս սքեմայով։



Դիազոնիումի և ալկոհոլի մնջևաեղի ունեցող ռեակցիաները բացատրվում են հետևյալ սքեմաներով.

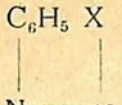




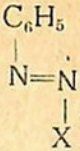
Վերոհետև դիազոնիումի աղերի այս ձևափոխությունները չի կարելի ներկայացնել մյուս հնարավոր ֆորմուլի $C_6H_5 \cdot N \equiv N \cdot X$, ոչնությամբ, հասկանալի չի, որ վերջինս ընդունելի չէ կարող լինել (306)։

Սինդիազո միացությունները մեծ մասամբ շատ անկայուն նյութեր են։ Նրանք հեշտությամբ վերածվում են անտիդիազո-ի ածխաջրածնի

վորոնց մոտ ֆենիլ խումբը և ԹՔվային ինացորդն իրարից հեռու չեն, ուստի և չեն կարող այլևս միանալ.



Սինդիազոմիացություն



Անտիդիազոմիացություն.

C_6H_5-ը և X-ը չեն կարող միանալ

Դիազոցիանիդի նման նյութերով հանտչը կարողացավ անջատել այս միջանկյալ պրոդուկտները, վորով հաստատվից այս տեսակետները: Վորպես օրինակ կարելի է հիշատակել p-քլորանիլինը $Cl\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ դիանիդների ավելացումով ղեազոտիզացիայի ենթարկելը:

Անմիջականորեն չի առաջանում p—քլորբենզոնիտրիլ՝ $Cl\cdot C_6H_4\cdot CN$, այլ առաջանում է մի միջանկյալ դեղին պրոդուկտ՝ $Cl\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot CN$, վորը կարելի է անջատել: Այդ միջանկյալ պրոդուկտը պղնձի փոշու ավելացումով փոխարկվում է p-քլորբենզոնիտրիլի, վորի ժամանակ յուանդուն կերպով ազոտ և անջատվում: Այս դեղին միջանկյալ p—քլորբենզոլսինդիազոցիանիդը վերին աստիճանի անկայուն նյութ է և արագ կերպով փոխվում է բզոմերի ան—միացության, մի նյութ, վորը չի պարմում պղնձի փոշուց: Այս յերևույթին դոհացուցիչ բացատրություն կարող է տալ ստերեոքիմիական տեսությունը:

309. *Դիազոնիում միացությունների կարևորությունը չի սահմանափակվում այնպիսի ռեակցիաներով, վորտ անջատում են ազոտի ատոմներ, վորովհետև մի շարք կարևոր դերիվատներում նրանք պահվում են մոլեկուլում: Այդ ռեակցիաների ոգնությամբ են ստացվում են կարևոր միացություններ:*

1. Դիազոամին—միացությունները ստացվում են առաջնային և յերկրորդային ամիններով դիազոնիումի աղերի վրա ազդելով.

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot\boxed{Cl+H}NHC_6H_5=C_6H_5\cdot N_2\cdot NHC_6H_5+HCl.$$

Դիազոամինոբենզոլ

Սրանք առաջանում են նաև անիլինի ազի փոխարեն անիլինի վրա ազոտային ԹՔվով ազդելով: Յենթադրվում է, վոր այս ռեակցիայում վորպես առաջնային պրոդուկտ առաջանում է բենզոլդիազոնիում հիդրոքսիդ կամ բենզոլ դիազոհիդրոքսիդ, վորը վայրկենապես ազդում է անիլինի ավելցուկի մի այլ մոլեկուլի վրա.

I. $C_6H_5\cdot NH_2+HNO_2=C_6H_5\cdot N_2\cdot OH+H_2O.$

II. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot \boxed{OH+H} NHC_6H_5 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot NHC_6H_5 + H_2O$

Բենզոլդիազոհիդրօքսիդ

Դիազոամինաքլյուններըբյուրեղային նյութեր են և ուշնեն դեղին գույն։ Նրանք չեն միանում թթուների հետ։ Թթվային լուծույթում նրանք ադոտային թթվի կողմից փոխարկվում են դիազոնիումի աղերի.

$$C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot NHC_6H_5 + HNO_2 + 2HCl = 2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2H_2O.$$

2. Դիազոնիումի աղերը, միանալով արոմատիկ ամիններին, մանավորապես յերրորդային դերիվատների հետ, կազմում են ամինոազոամինացություններ, դիազոնիումի ինացորդն ազդում է ամինի պարա-դիրքի վրա.

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

Դիազոբենզոլքլորիդ — Դիմեթիլամինոազոբենզոլ

Ցերր դիազոամինո միացությունները տաքացնում են անիլին հիդրոքլորիդի հետ, առաջվում են ամինոազոամինացություններ, դիազոամինոբենզոլը ձևափոխվում է ամինոազոբենզոլի՝ $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$։ Այս պրոցեսում առաջին շրջանը դիազոամինո միացությունն անիլինը և բենզոլդիազոնիումի քլորիդի փոխարկումն է։ Այս պրոցեսի մեխանիզմի մասին յեղած այս տեսակետի ճշտությունն ապացուցվում է յերկրորդ շրջանում անիլինը m-տոլուիդինով փոխարինելով, վորից կստացվի բենզոլ ազոտոլուիդին.

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H \cdot C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} = HCl + C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Բենզոլազոտոլուիդին

3. Դիազոնիումի աղերը նույն ձևով ազդում են ֆենոլի վրա՝ կազմելով հիդրօքսիազոամինացություններ։ Այս միացումը պահանջում է ալկալիների ներկայությունը.

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot \boxed{Cl+H} C_6H_4OH = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4OH + HCl.$$

Ֆենոլ — Հիդրօքսիազոբենզոլ

Հիդրօքսիազոբենզոլից ստացվում են կարևոր ներկանյութեր (341)։

VIII. ՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐ

310. Հիդրազինի ալկիլ դերիվատը ֆենիլհիդրազինն է՝ $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, վորի մասին մի քանի անգամ հիշատակված է ալիֆատիկ շարքի

մեջ՝ ալդեհիդների, կետոնների և շաքարների վրա ազդելու կարողությամբ (101, 203 և 209)։ Ֆենիլհիդրազինն ստացվում է դիազոնիումի ազոտի, որինակ՝ բենզոլդիազոնիում քլորիդի ռեդուկցիայից, որը կատարվում է քլորաջրածնական թթվի մեջ լուծված հաշված քանակությամբ անագ քլորիդի միջոցով։

$$C_6H_5\cdot N_2Cl + 4H = C_6H_5\cdot NH — NH_2,HCl.$$

Անջատված ֆենիլհիդրազինի հիդրոքլորիդը՝ $C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2,HCl$, որը չրում դժվարությամբ է լուծվում, իսկ քլորաջրածնական թթվի մեջ գրեթե բոլորովին չի լուծվում։

Ֆենիլհիդրազինը մի անգույն յուղանման հեղուկ է, որն ողում գոնում է թույլ դույն։ Նրա հալման կետը 19.6° է, իսկ եռման կետը՝ 241°։ Սովորական ճնշման տակ եռացնելիս մասամբ քայքայվում է։ Ջրում շատ փոչ է լուծվում։

Ուժեղ ռեդուկցումից նա քայքայվում է տալով անիլին և ամոնիակ։ Նա վերին աստիճանի զգայուն է դեպի ոքսիդացնողները, նրա սուլֆատը անգիկ ոքսիդի կողմից փոխարկվում է դիազոնիումի ազոտ։ Սովորաբար ոքսիդացման ավելի հեռու չի գնում և մոլեկուլից հեռացնում է ազոտը. պղնձի ալկալիական լուծույթը ֆենիլհիդրազինը փոխարկում է ջրի, ազոտի և բենզոլի։ Ֆենիլհիդրազինն ամրագրվելի հիմքային բնույթ ունի և վորոշակի բյուրեղային ազոտ և տալիս։ Ֆենիլհիդրազինի կառուցվածքային ֆորմուլը՝ $C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$, ապացուցվում է հետևյալ ռեակցիաներով։ Ցերկրորդային ամինն ազոտային թթվով փոխարկվում է համապատասխան նիտրոզոամինի.

$$C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}NO\\CH_3\end{matrix}$$

Մոնոմեթիլանիլին *Նիտրոզոմեթիլանիլին*

Այս նյութն ղեղուկության ռեդուկցիայով կստացվի մեթիլ ֆենիլհիդրազին՝ $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$, որն ստացվում է նաև ֆենիլհիդրազինի վրա նատրիումով ազդելով, յերբ նատրիումը տեղակալում է մի ջրածին ատոմի։ Մեթիլ յոդիդի հետ այս նատրիումական միացությունը տալիս է միևնույն մեթիլֆենիլ հիդրազինը.

$$C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}NH_2\\Na\end{matrix} \rightarrow C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix};$$

311. **Բենզոյաթթուն** $C_6H_5.COOH$, պատրաստուում են մի շարք յեղանակներով։ Այստեղ նկարագրվելու յեն ամենակարևոր ռեակցիաները։

1. Կողքի շղթա ունեցող արոմատիկ ածխաջրածինն օքսիդացնելով.

$$C_6H_5.C_nH_{2n+1} \rightarrow C_6H_5.COOH;$$

Այս նպատակի համար գործածվում է տոլուոլը, որն եժան և։ Բենզոյաթթվի արդյունաբերության մեջ տոլուոլն ուղղակի չեն օքսիդացնում, այլ նախ իր յեռման կետում ազդում են քլորով, մթնակայան պրոդուկտ առաջանում է բենզոտրիքլորիդ՝ $C_6H_5.CCl_3$, որը ջրի հետ տաքացնելիս փոխարկվում է բենզոյաթթվի։

$$C_6H_5.C\begin{vmatrix} Cl & H \\ Cl & H \\ Cl & H \end{vmatrix}\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} - H_2O = C_6H_5.COOH + 3HCl.$$

Այս յեղանակով պատրաստած բենզոյաթթուն հաճախ կպարունակի քլորբենզոյաթթվի՝ $C_6H_4Cl.COOH$ հետքեր։

2. Արոմատիկ ալկոհոլները կամ ալդեհիդներն օքսիդացնելով, որինակ՝ բենզիլ ալկոհոլը—$C_6H_5.CH_2OH$, կամ բենզալդեհիդը՝ $C_6H_5C\leqslant^{H}_{O}$, կամ կողքի յերկար շղթա ունեցող ալկոհոլները, ալդեհիդները կամ կետոնները, կամ թե վորևե միացություն, վորի կողքի շղթան մի ածխածնային ատոմով ուղղակի միացած է բենզոլի կորիզի հետ։

3. Բենզոլի կորիզի մեջ ցիանո-խումբ ներքաշելով և առաջացած բենզոնիտրիլը՝ $C_6H_5.CN$, հիդրոլիզի յենթարկելով։ Ցիանոխմբի փոխարինումը կատարվում է դանազան միջոցներով.

a) *Անիլինը դիազոտիզացիայի յենթարկելով և դիազոնիումի ազը կալիում ցիանիդի հետ շփման մեջ դնելով (307,5)։*

b) *Կալիում բենզոլսուլֆոնատը կալիում ցիանիդի հետ քոքելով.*

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3;$$

c) *Ալյումինիում քլորիդի ներկայությամբ բրոմցիանը արոմատիկ ածխաջրածնի վրա ազդելով։*

d) *Պղնձային ցիանիդի ներկայությամբ կալիում ցիանիդի ջրա-ալկոհոլային լուծույթը բրոմբենզոլի հետ 200° տաքացնելով կատարվում է միաժամանակ ցիանոխմորի հիդրոլիզը, վորի հետևանքը լինում է բենզոյաթթվի անմիջական առաջացումը*

4. *Ածխաթթվի՝ H_2CO_3, դանազան դերիվատներով, բացառությամբ CO_2-ի, բենզոլի վրա ազդելով՝ առաջանում են նյութեր, վորոնք հեշտությամբ փոխարկվում են բենզոյաթթվի.*

a) *Ալյումինիում քլորիդի ներկայությամբ բենզոլը և ֆոսգենը ռեակցիայի մեջ մտնելով կազմում են բենզոիլ քլորիդ՝ բենզոյաթթվի քլորիդ և ջրածին քլորիդ՝*

$$C_6H_5\boxed{H+Cl.}\ COCl=\underset{\text{Բենզոիլ քլորիդ}}{C_6H_5.COCl}+HCl.$$

Բենզոիլ քլորիդը տաք ջրի միջոցով փոխարկվում է բենզոյաթթվի։

b) *Բենզոլը և ալյումինիում քլորիդն ազդելով կարբամիլ քլորիդի—$Cl\cdot CONH_2$—վրա (կարբամիլ քլորիդն առաջանում է ֆոսգենը տաքացրած ամոնիում քլորիդի վրայով անցկացնելով) առացվում է բենզամիդ՝ բենզոյաթթվի ամիդը.*

$$C_6H_5\boxed{H+Cl}\cdot CONH_2=\underset{\text{Բենզամիդ}}{C_6H_5.CONH_2}+HCl;$$

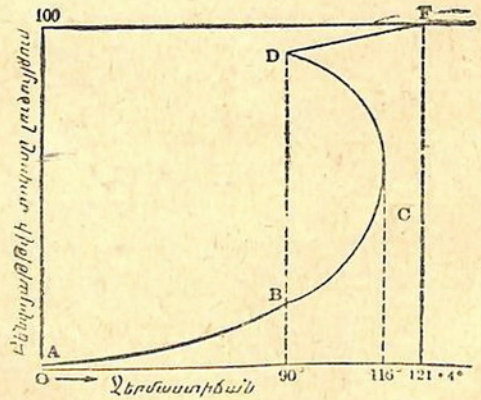
c) *Բրոմբենզոլը նատրիումի և բլորածխաթթվական եթիլ-էսթերի միջոցով փոխարկվում է եթիլ բենզոատի.*

$$C_6H_5\boxed{\begin{matrix}Br+Cl\\Na\ \ \ Na\end{matrix}}\cdot COOC_2H_5=C_6H_5.COOC_2H_5+NaCl+NaBr.$$

312. *Բենզոյաթթուն գտնվում է մի շարք բնական խեժերի և բալզամների մեջ, որինակ՝ բենզոյական խեժում, Պերուի և Տոլուի բալզամներում։ Նրա մի դերիվատը, վորը կոչվում է հիպուրաթթու (242), գտնվում է ձիու մեզի մեջ։ Առաջ բենզոյաթթուն դլխավորապես պատրաստում էին բենզոյենի խեժից և վորպես դեղ գործածվող բենզոյաթթուն յերբեմն դեռ առացվում է այս աղբյուրից։ Նա սպիտակ պինդ նյութ է, բյուրեղանում է թերթիկների ձևով, հալչում է 121,4°-ում։ Հեշտությամբ յենթարկվում է սուբլիմացիայի, յեռում է 250°-ում և վորովհետև*

շոգու հետ ցնդում է, այն կարելի է մաքրել շոգու միջոցով թորելով։ Նրա ալկալի մետաղական ագերը հեշտությամբ լուծվում են ջրում, այլ հիմքերի ագերի մեծ մասը դժվարությամբ են լուծվում։

Բենզոյաթթվի լուծելիության կորը, շնորհիվ իր հետաքրքիր քնության, ենթարկվել է խորացնելու ուսումնասիրության (նկ. 71)։ Լուծելիո թյունն արագ բարձրանում է մինչև ջրմաստիճանի 90°-ը բարձրանալը (AB)։ Այդ աստիճանում թթուն հալչում է ջրի տակ և առաջանում է յուրահատուկ հեղուկ։ Այդ հեղուկներից մեկը մի ջրային լուծույթ է, որը պարունակում է 11,2% թթու (B կետը)։ Մյուսը դխավորապես բազկացած է թթվից, որը պարունակում է 95,88% (D կետը)։ Այս շերտերի փոխադարձ լուծելիությունը ներկայացված է կորի BCD մասում. BC-ն համապատասխանում է ջրային շերտին, DC-ն թթվային շերտին։ Ցերկու շերտերի կազմությունը ջրմաստիճանի բարձրացման հետ հետզհետե մոտիկանում է իրար, ջուրը լուծելով իր մեջ ավելի մեծ քանակությամբ բենզոյաթթու, իսկ բենզոյաթթուն՝ ավելի մեծ քանակությամբ ջուր։ 116°-ում սրանք կազմությամբ նույնանում են, հեղուկը նորից դառնում է համասեռ։



Նկ. 71. Բենզոյաթթվի լուծելիությունը ջրում ցույց տվող կոր

Յեթե թթվային շերտին 90°-ում ավելացվի բենզոյաթթվի նոր քանակություն, անհրաժեշտ կլինի բարձրացնել ջերմաստիճանը, որպեսզի այդտղը հավին առացվում է DF դիծը, որը վերջանում է F կետում—մաքուր բենզոյաթթվի հալման կետը 121,4° ին։

Այսպիսով DF-ը նոր յայտնում է թթվի հալման կետի կորը, որը համապատասխանում է աճող քանակությամբ ջրի ավելացմանը։

313. Բենզոիլ քլորիդը՝ $C_6H_5 \cdot COCl$, *ստացվում է՝ ֆոսֆոր պենտաքլորիդով կամ ֆոսֆոր օքսիքլորիդով բենզոյաթթվի վրա ազդելով, կամ* 311,4a-*ում նկարագրված յեղանակով։ Անախորժ հոտով հեղուկ է և յեռում է 194°-ում։ Բենզոիլ քլորիդն արտադրվում է բենզալդեհիդի՝* $C_6H_5 \cdot C\overset{O}{\underset{H}{}}$ *վրա քլորով ազդելով։*

Սովորական ջերմաստիճանում ջրի վրա շատ դանդաղ է ազդում, այս տեսակետից նա տարբերվում է ացետիլ քլորիդից։

Բենզոիլ քլորիդը դործածվում է միացություններին մեջ բենզոիլ խումբ՝ $C_6H_5 \cdot CO—$, *ներածելու համար։ Այս դործողությունը կատարվում է Բաումանի և Շոտենի հայտնաբերած յեղանակով, որի համաձայն ալկալի լուծույթում դտնվող նյութը թափահարում են բենզոիլ քլորիդով։*

Ամինները հեշտությամբ յենթարկվում են բենզոիլացման, յերբ նրանց քլորաջրածնական աղերի վրա, որոնք սուսպենզիոն վիճակում դտնվում են բենզոլի մեջ, ավելացնում են եկվիվալենտ քանակությամբ բենզոիլ քլորիդ և տաքացնում՝ մինչև ջրածին քլորիդը դադարի դուրս դալ։

Բենզոյական անհիդրիդը՝ $C_6H_5CO \cdot O \cdot COC_6H_5$, *ստացվում է բենզոիլ քլորիդի և վորևե բենզոատի փոխազդեցությունից.*

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O\boxed{Na+Cl} \cdot OCC_6H_5 = NaCl + C_6H_5CO \cdot O \cdot COC_6H_5.$$

Սովորական ջերմաստիճանում բենզոյական անհիդրիդը ջրի նկատմամբ շատ կայուն է, բայց ջրի հետ յեռացնելիս քայքայվում է և բենզոյաթթու է արտադրում։ Յերբեմն էթիլալկոհոլի համար վորպես ռեագենտ կիրառում են էթիլ բենզոատի առաջացումը (311, 4c), վորովհետև նա անանուխի բնորոշ հոտ ունի։

Բենզամիդը *(311, 4b)*—$C_6H_5 \cdot CONH_2$ — *պատրաստում են՝ ամոնիակով կամ ամոնիում կարբոնատով բենզոիլ քլորիդի վրա ազդելով։ Նա բյուրեղային է և դիմորթ, հալչում է 130°-ում։ 96°-ում ասված է, վոր բացառական ացետիլ խմբի ազդեցության պատճառով ացետամիդում ամինոխմբի ջրածինները փոխարինվում են մետաղով։ Բենզամիդն այս հատկությունը շատ ավելի մեծ չափով է հանդես բերում, վորն արդյունք է բենզոիլ խմբի ավելի մեծ բացառական բնույթի, վորովհետև քացախաթթվի դիսոցիացիոն կոնստանտը* $10^4K = 0,18$-*ի, իսկ բենզոյաթթվինը՝* $10^4K = 0,60$-*ի։*

Բենզոնիտրիլը՝ $C_6H_5 \cdot CN$, *ստացվում է* 311,3-*ում նկա-*

բացված յեղանակով. բենզոնիտրիլ կարելի յե պատրաստել նաև ալիֆատիկ նիտրիլներին անալոգ ձևով, ֆոսֆոր պենտաօքսիդով P_2O_5—բենզամիդի վրա ազդելով։ Այս մի հեղուկ է, ունի դառը նշի հոտ և յեռում է 191°-ում։ Ունի բոլոր այն հատկությունները, որոնք բնորոշ են ալիֆատիկ նիտրիլներին։

Բենզոյաթթվի հոմոլոգները, այն է՝ տոլուոլաթթուներ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, և ֆիլոլաթթուները՝ $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot COOH$, բյուրեղային նյութեր են, ջրում շատ քիչ են լուծվում։ Նրանք ստացվում են այնպիսի յեղանակներով, որոնք նման են բենզոյաթթվի համար կիրառվող յեղանակներին։

X. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐ ԳԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐ

Ալդեհիդներ

314. *Արոմատիկ ալդեհիդներից ամենից շատ ճանաչված միացությունը* բենզալդեհիդն է՝ $C_6H_5 \cdot C\overset{H}{\underset{O}{}}$։ *Ալիֆատիկ շարքի ալդեհիդների նման բենզալդեհիդն առացվում և համապատասխան բենզիլ ալկոհոլը՝* $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, *որսիդացնելով և բենզոա և մրջնաթթուների ադերի խառնուրդը չոր թորելով։ Նա արտադրվում է՝* բենզալ քլորիդը—$C_6H_5CHCl_2$—*ջրի և կալցիում կարբոնատի հետ տաքացնելով,—մի յեղանակ, որի ալիֆատիկ անալոգը վոչ մի գործնական նշանակություն չունի.*

$$C_6H_5 \cdot CH\left|\overbrace{Cl_2+\overset{H}{\underset{H}{}}}\right|\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} - H_2O = C_6H_5 \cdot C\overset{H}{\underset{O}{}} + 2HCl,$$

Բենզալդեհիդ պատրաստելու տեխնիկական յեղանակներից մեկն էլ վարպես կատալիզատոր փոքր քանակությամբ պղինձ սուլֆատի ներկայությամբ մանգան դիօքսիդի և ծծմբաթթվի միջոցով ուղղակի տոլուոլն օքսիդացնելն է։

Բենզալդեհիդի հոմոլոգները պատրաստելու համար կիրառվում են հետևյալ յեղանակները.

1. Ցորը եթիլ քլորօքսալատն ալկիլվելիս քլորիդի ներկայությամբ չիման մեջ և դրվում մի արոմատիկ ածխաջրածնի հետ, առաջանում է 1—կետոնաթթվի եթիլ եսթերը.

$$C_6H_6 + ClCO-COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + HCl,$$

եթիլ քլորօքսալատ

Ազատ թթուն ստացվում է սապոնացմամբ, և ածխաթթու գազը չոր թորումից հեռանալով առաջանում է ալդեհիդ՝

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H=C_6H_5\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}}+CO_2.$$

2. Մի մորեն արոմատիկ ածխաջրածին ազդելով ածխածին մոնօքսիդի և ջրածին քլորիդի խառնուրդի վրա ալյումինիումի քլորիդի և չնչին քանակությամբ պղնձային քլորիդի ներկայությամբ, առաջացնում է ալդեհիդ. Ցննթադրվում է, որ մոլեկուլ նյութ առաջանում է միջնաթթվական քլորիդ.

$$CH_3\cdot C_6H_5+ClOCH=CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}}+HCl.$$

315. Բենզալդեհիդը առաջանում է բնական գլյուկոզիդ ամիգդալինի՝ զառն նշի գլյուկոզիդի—$C_{20}H_{27}O_{11}N$ (256)—ֆերմենտի ազդեցությամբ. Ամիգդալինը դուրս է գալիս նաև դառն նշի յուղից. Բենզալդեհիդը դուրս է հոսում հեղուկ ձևով, ջրում քիչ է լուծվում, եռում է 179°-ում և 15°-ում ունի 1, 0504 խտություն: Ունի մեծ մասամբ ալիֆատիկ ալդեհիդների հատկությունները, հեշտությամբ օքսիդանում է մինչև անդամ օդի թթվածնի միջոցով, մասնավորապես արևի լույսի ազդեցությամբ: Նա ևս ռեդուկցում է արծաթի ամոնիակային լուծույթը՝ կազմելով հայելի, նատրիումի սուլֆիտի հետ տալիս է բյուրեղային միացման արդյունք, միացնում է ջրածին ցիանիդ, ջրածին, կազմում է օքսիմ, ֆենիլ հիդրազոն և այլն:

Սակայն այդ նյութը մորոշ հատկություններով տարբերվում է ալիֆատիկ ալդեհիդներից, որինակ՝ նա չի կարող սովորական ջերմաստիճանում առաջացնել ացետալդեհիդամոնիակի նման միացություն, այլ հիդրոբենզամիդ՝ $(C_6H_5CH)_3N_2$, որը գոյանում է յերեք մոլեկուլ բենզալդեհիդի և յերկու մոլեկուլ ամոնիակի միացումից,

$$3C_6H_5\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}}+2H_3N=(C_6H_5CH)_3N_2+3H_2O.$$

—20°-ում ամոնիակը միանում է բենզալդեհիդի հետ՝ կազմելով բենզալդեհիդամոնիակ—$2C_6H_5.CHO,NH_3$· հավանորեն նա ունի

$$NH[CH(C_6H_5)\cdot OH]_2$$

կառուցվածքը: Այս դերիվատն անջատվում է թիթեղների ձևով, հալչում 45°-ում: Մորոշ ժամանակից հետո նա քայքայվելով տալիս է հիդ-

բոլենդամիդ, բենզալդեհիդ և ջուր։ Հիդրոբենզամիդի պատրաստման ժամանակ այս նյութը հանդիսանում է վոքսիս միջանկյալ պրոդուկտ։

Բնորոշ է արոմատիկ ալդեհիդների վերաբերմունքը պնպիալկոհոլային կալիում հիդրոքսիդը, և Կաննիցարոյի ռեակցիայի (108) հետ համապատասխան, բենզալդեհիդը տալիս է կալիում բենզոատ և բենզիլ ալկոհոլ։

$$2C_6H_5\cdot C\overset{H}{\underset{O}{<}} + KOH = C_6H_5\cdot COOK + C_6H_5\cdot CH_2OH$$

Արոմատիկ ալդեհիդները հեշտությամբ կոնդենսացիայի են ենթարկվում դիմեթիլանիլինի և ֆենոլի հետ կատալիզով տրիֆենիլմեթանի դերիվատներ (373)։

$$C_6H_5\cdot C\overset{H}{\underset{O}{<}} + \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} = C_6H_5\cdot CH< \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} + H_2O$$

Բենզալդեհիդը ևս շատ հեշտությամբ է ադդուկտ անիլինի վրա։ Այս յերկու նյութերի հավասար ծավալներով խառնուրդը մեղմ կերպով տաքացնելիս անջատվում են ջրի կաթիլներ, սառեցնելիս տեղի յե ունենում բենզիլիդենանիլինի՝ $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, բյուրեղացում, վորը հալչում է 45°-ում։

Բոլորի ադդեցությունը բենզալդեհիդի վրա նկարագրված է 313-ում։

Բենզալդեհիդ ֆենիլ հիդրազոնը՝ $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, հեշտությամբ անջատվում է, յերբ ֆենիլհիդրազինի ծծմբաթթվի լուծույթի վրա կաթիլ առ կաթիլ ավելացնում են բենզալդեհիդ, ռեակցիայի ընթացքում բավականին մեծ ջերմություն է առաջանում։ Նա կազմում է բաց-դեղին բյուրեղներ, հալչում է 152°-ում և մանիշակագույն կամ ուլտրա-մանիշակագույն լույսի ադդեցության տակ փոխարկվում է ծիրանի-կաբմիր ֆոսֆորեսցենտ դույնը նորից վերատանում է, յերբ այն պահում են դեղին կամ կանաչ լույսի տակ։

Ավտօքսիդացիա

Ոդում դանազան նյութերի ոքսիդացումից այնքան թթվածին է ձակուել դառնում, վորքան վոր ոքսիդացման յենթակա նյութերն են անհրաժեշտ, մի յերևույթ, վորը ցուցաբերվում է բենզալդեհիդի առաջաբերչային ոքսիդացման ժամանակ։ Եթե ինդիգոսուլֆոնաթթուն և ոդը մի քանի շաբաթ շփման մեջ լինեն ջրի հետ, ինդիգոյի պիգմենտ

աքսիդացման համար այնքան թթվածին է կլանվում, որքան որ անհրաժեշտ է բենզալդեհիդը բենզոյաթթվի փոխարկելու համար։ Ցոն Բնյերն ապացուցել է, որ բենզոիլ-ջրածին պերօքսիդը, $C_6H_5CO\cdot O\cdot OH$ դոյանում է որպես միջանկյալ պրոդուկտ և վոսպեզի ինդիգո-սուլֆոնաթթուն օքսիդանա պերօքսիդը ռեդուկցվելով վերածվում է բենզոյաթթվի։

$$C_6H_5\cdot CHO + O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot OH.$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot OH + \text{ինդոգո} = C_6H_5\cdot COOH + \text{օքսիդացվածինդ իգո}$$

Բենզալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիան պետք է համապատասխանի հետևյալ հավասարությանը—

$$C_6H_5\cdot CHO + O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot OH.$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot OH + C_6H_5\cdot CHO = 2C_6H_5\cdot COOH.$$

Ցոն Բնյերն ապացուցեց, որ բենզոիլ-ջրածին պերօքսիդը լուծվում է բենզալդեհիդի մեջ, բայց նշեց, որ հեղուկն աստիճանաբար պնդանալով սալիս է մաքուր բենզոյաթթու։

Բենզալդեհիդի օքսիդացումը շատ և դանդաղում, եթե առկա են շատ քիչ քանակությամբ խինոլ, ինչպես որինակ հազար բաժնի մեջ մեկ բաժին. մյուս ֆենոլները, ինչպիսիք են կատեխոլը և պիրոգալոլը մեկնաբանություն ունեն։ Այս երևույթը չի սահմանափակվում բենզալդեհիդի օքսիդացմամբ, որովհետև այլ ալդեհիդների աքսիդացիան, ինչպես նաև այնպիսի նյութերի օքսիդացիան ինչպիսիք են կաուչուկը յուղը և տերպենտինի յուղը, ուժեղ չափով դանդաղում են, եթե առկա չեն վերևում հիշված ֆենոլների փոքր քանակություններ։ Այս նշանավոր երևույթները հայտնաբերել են Մուրրոն և Դուֆրեսը և նրանք օքսիդացիան դանդաղեցնող նյութերն անվանեցին «Անտիոքսիգեններ» (հակաթթվածին), Ֆենոլներից բացի վորոշ ամիններ ևս քանի դեպքերում ցուցաբերում են անտիոքսիգենային հատկություններ, վորպես որինակ կարելի է բերել նաֆթիլամին յոդիտը։

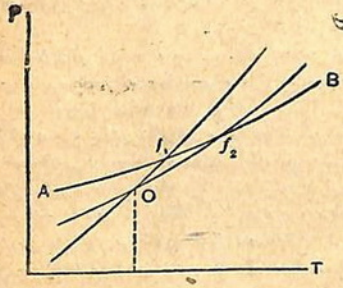
Եթեռներ

316. *Արոմատիկ կետոնները* կարելի է բաժանել երկու խմբերի—արոմատիկ-ալիֆատիկ խառն կետոնների և իսկական արոմատիկ կետոնների։ Առաջին խմբի տիպիկ անդամն ացետոֆենոնն է՝ $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$։ Վերջինս ստացվում է քացախաթթվի և բենզոյաթթվի դոլորշիների խառնուրդը 430°-ից 460°-ում թորելուց ազատի—ThO_2—վրայով անցկացնելով, կամ ավելի հեշտ ստացվում է ապյուժինիում քլորիդը բենզոլի և ացետիլ քլորիդի խառնուրդի վրա ալեկայնելով։ Այս բյուրեղային նյութ է, ունի դուբենկան հոտ, հալչում է 20°-ում, եռում 200°-ում։ Ջրում շատ

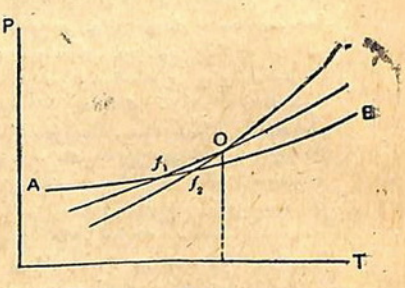
քիչ է լուծվում և ունի ալիֆատիկ շարքի կետոնների բոլոր հատկությունները։ Դոքծածվում է «հիպնոն» անունով՝ վաղուց քնարեր նյութ։

Բենզոֆենոնը՝ $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, մի իսկական արոմատիկ կետոն է և ստացվում է կալցիում բենզոատի չոր թորումից և բենզոլով ու այլումինիում քլորիդով բենզոիլ քլորիդի կամ ֆոզգենի վրա ազդելով։ Այս միացությունն իսկական արոմատիկ դերիվատ է, բայց նա ունի ճիշտ ալիֆատիկ կետոնի հատկություն, որովհետև նրա ռեդուկցումից ստացվում է բենզհիդրոլ՝ $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, և միաժամանակ դոյանում է բենզպինակոն՝

$$(C_6H_5)_2C \text{——} C(C_6H_5)_2 \qquad (150)$$
$$\dot{O}H \quad \dot{O}H$$



Նկ. 72.
Եռաճարհոսող նյութեր։



Նկ. 73.
Մոնոտրոպ նյութեր։

Բենզոֆենոնը կալիում հիդրոքսիդի հետ հալելուց ստացվում է բենզոլ և կալիում բենզոատ.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + KOH = C_6H_6 + C_6H_5 \cdot COOK.$$

317. Դոյություն ունեն բենզոֆենոնի անկայուն և կայուն մոդիֆիկացիանները. անկայուն մոդիֆիկացիան հալչում է 27°-ում, իսկ կայունը՝ 49°-ում։

Այդ չերկու մոդիֆիկացիանները մեկը մյուսի նկատմամբ գտնվում են մոնոտրոպ հարաբերության մեջ. այդ նշանակում է, որ մեստաստաբիլ ձևը մինչև իր հալման ստիճանը բոլոր ջերմաստիճաններում փոխվում է կայուն մոդիֆիկացիայի, բայց այդ պրոցեսը հակադարձելի չեն։ Դրա բացատրությունն ստացվում է այն փաստից, որ չերկու մո-

դիֆիկացիաների տրանզիցիոն (փոխանցման) կետերն ավելի բարձր են, քան սեռասատաբիլ իզոմերի հալման կետը։

O-տրանզիցիոն կետով նյութի գոլորշու ճնշումը ներկայացված է P-ով (նկ. 72)։ AB-ն հալված նյութի գոլորշու ճնշման կորն է։ Նրա ուղղությունն այնպես է լինելու, որ ալ կողմում ավելի ցածը լինի, քան որևէ այլ կոր, այսինքն գոլազանային առանցքին ամենից մոտիկ լինի։ Վորովհետև ջերմաստիճանի բարձրացումից վերջիվերջո բոլոր պինդ ձևերը հալչում են, յուրաքանչյուր նյութի համար վորոշ ջերմաստիճանից վերև հեղուկային ֆազը պետք է ավելի կայուն լինի, ուստի և ավելի ցածր գոլորշու ճնշում պետք է ունենա։ Of_1-ը մետաստաբիլ մոդիֆիկացիայի հալման կետն է,—մի ջերմաստիճան, վորն ավելի բարձր է, քան տրանզիցիոն կետը,—և Of_2-ը՝ ստաբիլ մոդիֆիկացիայի հալման կետը։

AB-ի դրվածքն այնպես կարող է լինել, վոր f_1-ը և f_2-ը O-ից ներքև լինեն (նկ. 73)։ Այս դեպքում հալման կետն ավելի ցած է լինում քան տրանզիցիոն կետ O-ն, տրանսֆորմացիա չի ստացվի։

Այսպիսի պայմաններում մետաստաբիլ մոդիֆիկացիան մինչև հալման կետը միում է մետաստաբիլ վիճակում. այդ նյութը լինում է մոնոտրոպ։ Ավելի սովորական ենանտիոտրոպ ֆազում ջերմաստիճանի բարձրացումը միացությունը հասցնում է տրանզիցիոն կետին, ապա յենթարկվում է տրանսֆորմացիայի և վերջապես հալչում է։

Ոքսիմներ

318. *Արոմատիկ ալդեհիդների և կետոնների* **ոքսիմներից** *մի քանիսը ցուցաբերում են իզոմերիզմի յուրահատուկ ձև։ Գոյություն ունի բենզալդոքսիմի յերկու իզոմեր՝ բենզալդեհիդոքսիմ α) և բենզսիանալդոքսիմ (β կամ iso)։ Առաջինը յեռում է 35°-ում, իսկ յերկրորդը՝ 128°-ում։ Քացախաթթվային անհիդրիդի հետ β-ձևը հեշտությամբ չուր է կորցնում և բենզոնիտրիլ է տալիս*

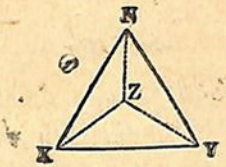
$$C_6H_5CH \underset{N}{\overset{\|}{|}} OH = C_6H_5 \cdot C \equiv N + H_2O,$$

Այնտեղ անհիդրիդն անտիալդոքսիմը փոխարկում է ացետիլ դերիվատի։

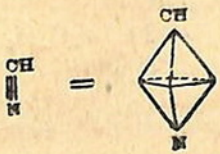
Գոյություն չունեն $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C : NOH$ *կետոքսիմների այնպիսի իզոմերներ, վորոնց R-ը և R′-ը լինեն նույնը, բայց գոյություն ունեն յերկու իզոմեր, վորոնք ունեն վոչ նման յերկու*

խմբեր։ Վորպես օրինակ կարելի է բերել բենզոֆենոնօքսիմը և իր ղերիվատները։ Չնայած բենզոֆենոնօքսիմին իզոմերը պատրաստելու համար կատարվող բազմաթիվ փորձերին, այնուամենայնիվ հայտնի է նրա մի իզոմերը միայն, բայց ֆենիլ խմբերից մեկում ջրածնի փոխարինումից հետո առացվում են յերկու իզոմեր ոքսիմներ։ Մոնոմոլոր բենզոֆենոնը՝ $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$, մոնոբրոմ բենզոֆենոնը՝ $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$, ֆենիլտոլիլկետոնը՝ $CH_3 C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, և ֆենիլանիզիլկետոնը՝ $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, հանդիսանում են յերկու իզոմերիկ ոքսիմներ առաջացնող կետոնների օրինակներ։ Կարելի է նշել նման բազմաթիվ միացություններ։

Սովորական ատրուկտուբալին ֆորմուլներով այսպիսի իզոմերիզմը բացատրելու բազմաթիվ անհաջող փորձերից հետո ընդունվել է հետևյալ ստերեոքիմիական բացատրությունը։ Յենթադրվում է, վոր ազոտի ատոմի յերեք խնամակցություններն ուղղված են դեպի տետրաեդրի անկյունները, ազոտի ատոմը գտնվելով չորրորդ անկյունում.

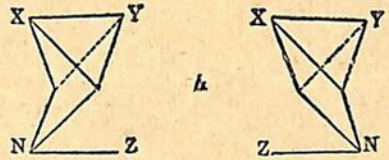


Ազոտի յերեք կապերը միանալով ածխածնին, ինչպես այդ լինում է կարբոնիլոքլորիդների ժամ, առացվում է հետևյալ տարածական պատկերը.

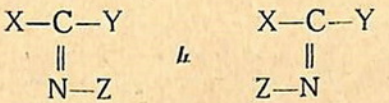


Այս դեպքում ստերեոիզոմերիզմն անկարելի է, և փորձերն ապացուցել են, վոր բազմաթիվ ծանոթ նիտրիլներից վոչ մեկը գոյություն չունի յերկու այնպիսի իզոմերներով, վորոնք առաջացած լինեն ցիանո-խմբերի իզոմերիզմից։

Իսկ եթե ազոտի ատոմին ածխածնին միացած լինին երկու կապով, այդ դեպքում հնարավոր կլինին երկու իզոմերիկ ձևեր առանձ.



Այս ֆորմուլներն ավելի հեշտ կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ՝



Ակնհայտորեն այսպիսի միացությունների համար տարբեր կոնֆիգուրացիաներ առացվում են միայն այն դեպքում, երբ X-ը և Y-ը տարբեր են, մորովհետև երբ նրանք նման են, պատկերները նույնը կլինեին։ Այս տեսակետը համաձայնում է այս բաժնի սկզբում արված փաստերի հետ։

XI. ՖՈՍՖՈՐԻ ՑԵՎ ԱՐՍԵՆԻ ԱՐոՄԱՏԻԿ ԴԵՐԻՎԱՏՆԵՐ

319. Հայտնի են ֆոսֆորի և արսենի արոմատիկ ածխաջրածնային միացություններ, որոնք համապատասխանում են նիտրո- ազո- և ամինո-միացություններին։

Ֆոսֆինոբենզոլ՝ $C_6H_5 \cdot PO_2$, և չի կարելի առանձ նիտրո բենզոլին անալոգ ձևով մետաֆոսֆորաթթվի վրա բենզոլով ազդելով. Ֆոսֆինոբենզոլն առացվում է ֆենիլֆոսֆինաթթվով (72) իր քլորիդի վրա ազդելով.

$$C_6H_5 \cdot PO(OH)_2 + C_6H_5 \cdot POCl_2 = 2C_6H_5 \cdot PO_2 + 2HCl$$

Ֆենիլֆոսֆինաթթու — Ֆենիլֆոսֆինիլ քլորիդ

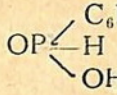
Այս մի սպիտակ, բյուրեղային, անհոտ փոշի է։

Ֆենիլֆոսֆինը՝ $C_6H_5 \cdot PH_2$, առացվում է՝ Ֆոսֆենիլ քլորիդը — $C_6H_5 \cdot PCl_2$ — ածխաթթու գազի հոսանքում ալկոհոլով թորելով։ Այս վերջին աստիճանի սուբ հոտով հեղուկ է։ Նա ֆոսֆոնոբենզոլի անդամից չի առացվում։

Ֆոսֆոբենզոլ՝ $C_6H_5 \cdot P \cdot P \cdot C_6H_5$, առացվում է ֆենիլֆոսֆինով ֆոսֆենիլ քլորիդի վրա ազդելով.

$$C_6H_5{\cdot}P\boxed{Cl_2+H_2}P{\cdot}C_6H_5=C_6H_5{\cdot}P:P{\cdot}C_6H_5+2HCl.$$

Այս բաց դեղին փոշի չի, ջրում, ալկոհոլում և եթերում չի լուծվում։ Ճեռանդուն կերպով oքսիդանում է թույլ ազոտաթթվով՝ կազմելով ֆոսֆենիլային թթու։



Ֆոսֆենիլ քլորիդը՝ $C_6H_5{\cdot}PCl_2$, վորից սկսում են այս և այլ արոմատիկ ֆոսֆորային դերիվատների պատրաստումը, և նրա հոմոլոգները պատրաստում են՝ արոմատիկ ածխաջրածինները հետադարձ սառցարանով ֆոսֆոր տրիքլորիդի և ալյումինիում քլորիդի հետ տաքացնելով։

Առսինոբենզոլը՝ $C_6H_5{\cdot}AsO_2$, սառցվում է ֆենիլարսինաթթվից՝ $C_6H_5{\cdot}AsO(OH)_2$, ջրմուղյան միջոցով չուր հեռացնելով։

Առսենոբենզոլը՝ $C_6H_5{\cdot}As:As{\cdot}C_6H_5$, առաջանում է ֆենիլարսին oքսիդը — $C_6H_5\ AsO$ — ֆոսֆորաթթվով ռեդուկցելով։ Առսենոբենզոլը կազմում է դեղին ասեղնաձև բյուրեղներ և oքսիդացումից փոխարկվում է ֆենիլարսինաթթվի՝ $C_6H_5{\cdot}AsO(OH)_2$։

Արսենի մյուս արոմատիկ դերիվատների մասին հիշատակված է 339-ում։

Հայտնի չեն միացությունները հետևյալ սերիաները.

$C_6H_5{\cdot}NO_2$	$C_6H_5{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_5$	$C_6H_5{\cdot}NH_2$
Նիտրոբենզոլ	*Ազոբենզոլ*	*Ֆենիլամին*
$C_6H_5{\cdot}PO_2$	$C_6H_5{\cdot}P_2{\cdot}C_6H_5$	$C_6H_5{\cdot}PH_2$
Ֆոսֆինոբենզոլ	*Ֆոսֆոբենզոլ*	*Ֆենիլֆոսֆին*
$C_6H_5{\cdot}AsO_2$	$C_6H_5{\cdot}As_2{\cdot}C_6H_5$	
Արսինոբենզոլ	*Արսենոբենզոլ*	

Թեև այս միացություններն ունեն անալոգ ֆորմուլներ, բայց նրանց յուրաքանչյուր սերիայի առանձին անդամների պատրաստման կերպը և յուրաքանչյուրի հատկությունները լրիվ չափով ուսումնասիրված են։

XII. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԵՏԱՂՈՐԴԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

320. *Մնդիկը, անագը, կապարը և մագնեզիումը միակ մետաղներն են, վորոնք կարող են արոմատիկ միացություններ տալ. սրանք շատ ավելի քիչ նշանակություն ունեն, քան ալիֆատիկ շարքի մետաղօրգանական միացությունները։*

Սնդիկ ֆենիլը՝ $Hg(C_6H_5)_2$՝ սառցվում է հատիկում ամալգամով բրոմոբենզոլի վրա ազդելով։ Այս բյուրեղային նյութը և, և մեթոդը-

տալին թթվածնի հետ ամեն իր ունեցած կայունությամբ նմանվում և համապատասխան ալիլ դերիվատներին։ Շրկացած խողովակի միջից նրա գոլորշին անցկացնելիս քայքայվում է՝ տալով անդիկ և ջիֆենիլ (371). Նման մանանակի եֆեկտ առացվում է նաև թորումից։

Սնդիկապատար 11°-ում բենզոլի հետ տաքացնելիս առացվում է ֆենիլմանդ կապատար՝ $C_6H_5.Hg.OOC\,CH_3$, վորը—$C_6H_5.Hg.OH$—քացախթթվային աղն է։ Բենզոլի, նիտրոբենզոլի և այլ նյութերի հոմոլոդները տալիս են նման միացություններ։

Արոմատիկ շարքի մագնեզիումի միացությունները հիշատակված են 289-ում։

ԲԵՆԶՈԼԻ ՀՈՄՈԼՈԳՆԵՐ, ՎՈՐՈՆՑ ԱԾԱՆՑՈՒՄԸ ԿԱՏԱՐՎԱԾ Է ԿՈՂՔԻ ՇՂԹԱՑՈՒՄ

321. *Բենզոլի հոմոլոգումներում սուբստիտուենտի ներածում կարող է կատարվել վոչ միայն կորիզի, այլ նաև կողքի շղթայի մեջ։ Ցերկրորդ տիպի միացություններն սպառիչ կերպով հետազոտվել են տոլուոլի դերիվատներով, վորտեղ մեթիլ խմբի ջրածին ատոմները տեղակալվել են զանազան սուբստիտուենտներով։ Այս նյութերը պետք է համարել մեթան, վորի մի ջրածին ատոմը տեղակալվել է ֆենիլ խմբով, և մյուս մեկ կամ ավելի ջրածին ատոմները փոխարինվել են համապատասխան թվով ատոմներով կամ ռադիկալներով։*

Կարելի է սպասել այս միացությունների և համապատասխան ալիֆատիկ դերիվատների հատկությունների միջև խիստ մոտիկություն,—մի տեսակետ, վորը հիմնվում է այս դլխում բերված բազմաթիվ փաստերի վրա։

I. ՄԻԱ ՑՈՒԹԱՈՒՆՆԵՐ, ՎՈՐՈՆՑ ԿՈՂՔԻ ՇՂԹԱՑՈՒՄԸ ՀԱԼՈԳԵՆ ԱՏՈՄ ՈՒՆԵՆ

Բլորի կամ բրոմի և տոլուոլի փոխազդեցությունից հալոդենի մուտքը կորիզի կամ կողքի շղթայի մեջ վորոշվում է փորձի պայմաններով։ $X.C_6H_4.CH_3$ տիպի միացությունները կոչվում են հալոգեն տոլուոլներ, իսկ $C_6H_5.CH_2X$ փորմուլները՝ բենզիլ հալիդներ։ Ներքևում տրված և փորձի պայմաններից առաջացած ազդեցության ամփոփումը։

1. *Ջերմաստիճանը.—Ցածր ջերմաստիճաններում հալոգենները մտնում են կորիզի մեջ, իսկ բարձր ջերմաստիճանում՝ կողքի շղթայի մեջ։ Սառը տոլուոլի վրա քլորով ազդելով ստացվում է o-քլորոտոլուոլ և p-քլորոտոլուոլ. իսկ եռման տոլուոլին*

(110°) վրա ազդեն քլորով կամ բրոմով, առաջանում է գրեթե ամբողջովին բենզիլ քլորիդ՝ $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, կամ բենզիլ բրոմիդ՝ $C_6H_5 \cdot CH_2Br$:

2. Արևի լույսը.—Լույսի ազդեցության մի հիանալի օրինակ առնում ենք տոլուոլի և բրոմի մոլեկուլային խառնուրդի վրա: Սովորական ջերմաստիճանում լույսի բացակայության դեպքում սրանց փոխազդեցությունը շատ դանդաղ է կատարվում. վորպեսզի բրոմն ամբողջովին անհետանա և առաջվեն ջրածին բրոմիդ և բրոմոտոլուոլներ, դրա համար անհրաժեշտ է մի քանի որ ժամանակ: Մինչդեռ այդ խառնուրդը մի քանի րոպե արևի լույսի տակ պահելիս գունաթափում է, բրոմը մտնում է միայն կողքի շղթայի մեջ:

Հայտնի է, վոր քիմիական ռեակցիաների վրա լույսը մեծ ազդեցություններ է ունենում: Լույսի ազդեցությամբ տեղի է ունենում առումների և քայքերի ներմոլեկուլային վերադասավորում, ռեակցիաների արագացում, և, ինչպես տեսանք վերևի օրինակում, այնպիսի միացությունների առաջացում, վորոնք ամբողջովին տարբերվում են մթության մեջ առաջացած միացություններից:

3. Կոնցենտրացիա.—Մեծ դեր է խաղում նաև տոլուոլի նկատմամբ ներգործող հալոգենի պրոպորցիան: 50°-ում լույսի բացակայությամբ 1 : 4,26 մոլեկուլային հարաբերությամբ բրոմի և տոլուոլի փոխազդեցությունից ստացված պրոդուկտը պարունակում է 24,1 տոկոս բենզիլ բրոմիդ, բայց 1 : 28,55 հարաբերության դեպքում այս նյութից կստացվի 95,3%:

4. Կատալիզատորներ.—Ալյումինիում կամ յերկաթ հալիդներն ունեն վերին ատոմճանի ուժեղ կատալիտիկ ազդեցություն: Այսպիսի փոքր պրոպորցիայով յերկաթ բրոմիդը, ինչպես 0,002 գրամ մոլեկուլն է յուրաքանչյուր գրամ մոլեկուլ բրոմի համար, ամբողջովին վոչնչացնում է բոլոր այլ ազդեցությունները և առաջացնում է սուբստիտուցիա միայն կորիզում. ռեակցիայի ընթացքի վրա վոչ լույսի ներկայությունը կարող է ազդել, վոչ ջերմաստիճանը և վոչ էլ տարբեր խառնյությունները:

Բենզիլ հալիդները—$C_6H_5 \cdot CH_2X$—հեշտությամբ տարբերվում են տոլուոլի իզոմերիկ հալոգեն ածանցյալներից: Այդենից առաջ նրանց հալոգենը ատոմները կրկնակի քայքայում առաջացնող ռեակցիաների համար այն ընդունակությունն են ցուցաբերում, ինչ վոր ալկիլ հալիդների հալոգենները, բայց իզոմե-

րիկ հալոգեն տոլուոլների հալոգենական ատոմներն այնքան ամուր են միացած, որքան մոնոհալոգեն-բենզոլներում յուղածները։

Մյուս կողմից՝ բենզիլ հալիդներն օքսիդացումից փոխարկվում են բենզոյաթթվի՝ $C_6H_5 \cdot COOH$, իսկ հալոգեն տոլուոլները տալիս են հալոգեն բենզոյաթթու՝ $C_6H_4X \cdot COOH$։

Ցավ վերջապես՝ հալոգեն տոլուոլները բնորոշ են իրենց թույլ, բայց վոչ անախորժ հոտով, իսկ բենզիլ հալիդներն ունեն վերին աստիճանի դրդռիչ ազդեցություն աչքի լորձաթաղանթի վրա,—մի հատկություն, որը հատկապես նկատելի յե բենզիլ յողիդի մոտ։

Բենզիլ ֆտորիդը թմրեցնող հոտով անգույն մի հեղուկ է։ Ցեռում է 178°-ում և 15°-ում ունի 1,113 խտություն։ Բենզիլ բրոմիդը նույնպես անգույն հեղուկ է։ Բենզիլ յոդիդը պատրաստում են՝ բենզիլ քլորիդը կալիում յոդիդի հետ տաքացնելով, նա յեռում է 24°-ում, և յեռացնելիս քայքայվում է։ Ունի ուժեղ և անտանելի դրդռող հոտ և աչքերում առաջացնում է արտասուք։ Համաշխարհային պատերազմում այս նյութը զործածվում էր արտասվարեր նռնակներ պատրաստելու համար։

Ցեռացող տոլուոլի վրա յերկար ժամանակ քլորով ազդելիս կստացվի բենզալ ֆտորիդ՝ $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, և բենզոտրիֆտորիդ՝ $C_6H_5 \cdot CCl_3$։

II. ՖԵՆԻԼՆԻՏՐՈՄԵԹԱՆ ՑԵՎ ՊՍԵՎԴՈՔԹՈՒՆԵՐ

322. Ֆենիլնիտրոմեթանը՝ $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$, մի արոմատիկ միացություն է, որի կողքի շղթան պարունակում է նիտրոխումբ։ Այդ յերևում է նրա առաջացման յեղանակից, որը կատարվում է բենզիլ քլորիդով կամ յոդիդով արծաթ նիտրիտի վրա ազդելով։

$$C_6H_5 \cdot CH_2\boxed{Cl + Ag}NO_2 = C_6H_5 \cdot CH_2NO_2 + AgCl.$$

Այդ նյութը ռեդուկցիայով կարելի յե ստանալ բենզիլամին, ասացուցելով, որ նա իսկական նիտրո-միացություն է։ Ֆենիլնիտրոմեթանը և նրա դերիվատները կոլորին միացած սուբստիտուենտներով դուրս են ունեն յերկու տավտոմերի մոդիֆիկացիաներով, որոնք հեշտությամբ մեկից ձևափոխվում են մյուսը։ Ֆենիլնիտրոմեթանը հեղուկ է, և նրա ջրային լուծույթը յերկաթ քլորիդի վրա չի ազդում։ Նատրիումի ալկոհոլատի միջոցով իր նատրիումական դերիվատին փոխարկվելուց հետո մինեբալային ուժեղ թթվի ավելցուկ ավելացնելուց հետո անջատվում է ֆենիլնիտրոմեթանի կազմության նման բյուրեղային նյութ, բայց այս ջրային լուծույթն յերկաթ քլորիդի հետ առաջացնում է դունա-

վորում։ Մի քանի ժամ տևողությունից հետո այս բյուրեղներն ամբողջովին վերափոխվում են սովորական հեղուկ ֆենիլնիտրո մեթանի։ Նատրիումական մյացությունը և նրան համապատասխանող անկայուն մոդիֆիկացիան հավանորեն հետևյալ կառուցվածքներն ունեն՝

$$C_6H_5\cdot CH:NO\cdot ONa \text{ և } C_6H_5\cdot CH:NO\cdot OH.$$

Հիդրոքսիլ խմբի ներկայությունն ապացուցվում է դիբենզոիլոքսամաթթվի սինթեզով, որը կատարվում է նատրիում ֆենիլնիտրոմեթանի վրա բենզոիլ քլորիդով ազդելով.

$$C_6H_5\cdot CH:N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ ONa\end{matrix} + ClOC\cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\cdot CH:N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\cdot OC\cdot C_6H_5\end{matrix} \rightarrow$$

Նատրիում ֆենիլնիտրոնիտրոմեթան

$$\rightarrow C_6H_5\cdot CO-\underset{H}{N}-O\cdot OC\cdot C_6H_5$$

Դիբենզոիլհիդրոքսամաթթու

Իզոնիտրո միացություններր սովորական նիտրոմիացություններից տարբերվում են ցածր ջերմաստիճանում ֆենիլնիտրոպիանատի վրա ռեակցիան կիրառով ազդելու հատկությամբ. այս էլ ապացուցում է հիդրոքսիլ ամբի ներկա լինելը։

Այս փաստերը ցույց են տալիս, որ ֆենիլնիտրոմեթանի $C_6H_5\cdot CH_2NO_2$ պես առաջացման ժամանակ նա փոխարկվում է իր իզոմերի մոդ ֆիկացիային։ Ընդհակառակը, իր նատրիումական միացությունից անմիջապես առաջացնում է նաև իզոմոդիֆիկացիան կամ ացի-մոդիֆիկացիան, որը դանդաղորեն փոխվում է սովորական ձևի։

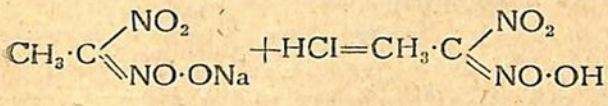
m-նիտրոբենզիլնիտրոմեթանի նոսր ջրային լուծույթն այս յերևույթի համար հարմարանում է մի շատ լավ օրինակ։ Այս միացությունն անգույն է, բայց նրա նատրիումական աղն ունի լինտնային դեղին գույն։ Նրա այդ գունավոր լուծույթին եկվիվալենտ քանակությամբ ջրածին քլորիդ ավելացնելիս դեղին գույնը հետզհետե անհետանում է, այդ ցույց է տալիս, որ իզոմերացությունը / փոխարկվում է նորմալ իզոմերի։

Գույնի անհետացման հետ տեղի չի ունենում նաև մի այլ յերևույթ - ջրածնի քլորիդի ավելացումից անմիջապես հետո եկվիտրահաղորդականությունն ավելի մեծ է քան ավելացումից միքանի րոպե հետո, յերբ գույնը դրեթե ամբողջովին անհետացած է լինում։ Այդ յերևույթը բացատրվում է նրանով, որ իզոձևը ներկայանում է ավելի իսկական թթու, ուստի և լավ հաղորդիչ ջրային լուծույթում. նորմալ մոդիֆիկացիայի լուծույթը հաղորդիչ չե, ուստի և չունի թթվային բնույթ։

Ացի-մոդիֆիկացիայի առաջացումը հատկանշական է զանազան միացությունների համար, մասնավորապես նիտրոպարաֆիններին, պիրազոլոնների, ոքսիմների և նիտրոֆենոլների համար։

323. Բայի նշված հատկություններից պսեվդո ԹՔՈՒՆԵՐՆ ունեն նաև այլ հատուկություններ, որոնց միջոցով նրանք հայտնաբերվում են, ինչպես վերևում ասվեց, պսեվդո ԹՔՎԻ ազի վրա ուժով ԹՔՎով ազդելիս անջատվում և ացի-ձևր, որն աստիճանաբար փոխարկվում է նորմալ մոդիֆիկացիայի։ Ընդհակառակը, նորմալ մոդիֆիկացիայի վրա եկվիվալենտ քանակությամբ կաուստիկ ալկալի ավելացնելիս աստիճանաբար կատարվում և չեզոքացում։ Այս էզանդազ չեզոքացումը՝ մի բնորոշ հատկություն է պսեվդո-ԹՔՈՒՆԵՐԻ համար

Նրանց յուրահատկություններից մեկն էլ լուսաբանված է այն քանով, որ նրանց նատրիումական աղերից դիազոտացման և անջատվում, որը կատարվում է ըստ հետևյալ հավասարության՝



ԱցիդնիտրոԹՔան

և ապա այն քանով, որ արագ կերպով նորմալ մետացության և փոխարկվում՝

լուծույթի էլեկտրահաղորդականության նվազումը հաղիվ թե նկատելի լինի մինչև անգամ O^{c}-ում։

Վոչ հաղորդիչ կամ վատ հաղորդիչ ջրածնական միացության ալկալի մետաղական դերիվատների չեզոք ռեակցիան էս ցույց է տալիս պսեվդո-ԹՔՎի դոյությունը։ Այնպիսի մի թույլ ԹՔու, որը լուծույթում էլեկտրականության վատ հաղորդիչ է, տալիս է ալկալի մետաղների աղեր, որոնք լիովին հիդրոլիտիկ դիսոցման, ուստի և տալիս են ուժեղ ալկալիական ռեակցիա։ Այնպիսի մի նյութ, ինչպես նատրիումդիտրոբենզոլն է, կազմում է մի վոչ ալկալիական լուծույթ, ուստի և պետք է առաջացած լինի մի ԹՔվից, որը դիտրոբենզոլ չէ, որովհետև այս նյութն ունի չեզոք ռեակցիա և ջրային լուծույթում վոչ հաղորդիչ է։

Պսեվդո ԹՔվի և աղ տա ԹՔվի աղերի մեջ դոյություն ունեցող կառուցվածքային տարբերությունը կարելի է հայտնաբերել նաև բնկման միջոցով։ Մի մոլեկուլ ԹՔվի ջրային կամ ալկոհոլային լուծույթի մոլեկուլային բնկում, իր նատրիումական ալի մոլեկուլային բնկման հետ համեմատելիս, կերևան է բերում կոնստանտ տարբերություն, մինչև անգամ թույլ ԹՔուների դեպքում։ Մի նիտրո-միացության, որը լուծված է եկվիվալենտ քանակությամբ կաուստիկ ալկալիի մեջ և կարող է տալ պսեվդո-ԹՔու, մոլեկուլային բնկման ցուցիչը և իր կազմած աղի բնկման ցուցիչի միջև տարբերությունը շատ ավելի մեծ է լինում։ Այս երևույթը ցույց է տալիս, որ պսեվդո-ԹՔվի ձևափո-

խումն իր ազի-ձևի հանդիսանում և մի միջանկյալ պրոցես, որը կատարվում և աղի առաջանալուց առաջ։

Այսպիսի ազի-ձևի առաջացումը նկատվել և տարբեր տիպի միացություններին մոտ, դիսավորապես նիտրոալկաններին, նիտրոացետոններին, ալկիլ նիտրոլաթթուներին, նիտրոդոամիններին, ոքսիազոմիացություններին, պիրազոլոններին, ոքսիմների և նիտրոֆենոլների մոտ։

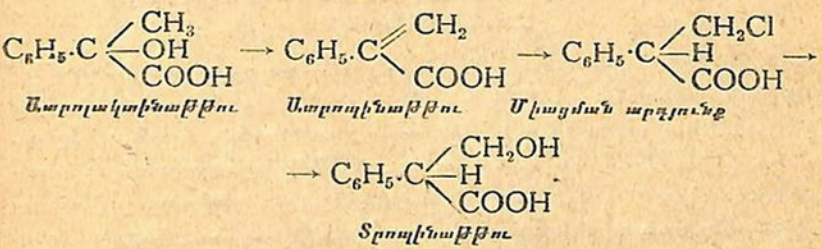
III. ԹԹՈՒՆԵՐ, ՀՈՐՈՆՑ ԿԱՐԲՈՔՍԻԼ ԽՈՒՄԲԸ ԴՏՆՎՈՒՄ Է ԿՈՂՔԻ ՇՂԹԱՑՈՒՄ

324. *Կողբի հագեցած շղթա պարունակող միացություններից մեկը հանդիսանում է ֆենիլ ֆացախաթթուն՝* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$։ *Նա պատրաստվում է բենզիլ քլորիդի վրա կալիում ցիանիդով աղդելով և ստացված բենզիլ ցիանիդը՝* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$՝ *հիդրոլիզի յենթարկելով։ Ֆենիլ քացախաթթուն հալչում է 76°-ում և ոքսիդացումից փոխարկվում է բենզոյաթթվի. բայց իզոմերիկ տոլուոլաթթուները՝* $C_6H_4<^{CH_3}_{COOH}$, *ոքսիդացումից փոխարկվում են յերկհիմ ֆտալաթթուների։*

Մանդելաթթուն *կողբի շղթայում ունի և՛ հիդրոքսիլ, և՛ կարբոքսիլ խումբ։ Նա ունի* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$ *կառուցվածքը, ինչպես այդ ցույց և տալիս նրա սինթեզը բենզալդեհիդից և ջրածին ցիանիդից։ Այս ռեակցիայում մանդելոնիտրիլը՝* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CN$, *հանդիսանում է միջանկյալ պրոդուկտ։ Յերբ բենզալդեհիդի և ջրածին ցիանիդի խառնուրդի վրա ալկալացնում են խինին, սինթեզը կատարվում և ասիմետրիկ, առաջանում և ոպտիկապես ակտիվ մանդելոնիտրիլ։ Խինինն ազդում և վորպես ոպտիկապես ակտիվ կատալիզատոր։ Նրա առաջացրած հիդրոլիզը նման և եմուլսին ենզիմի առաջացրած հիդրոլիզին։ Բնության մեջ դտնված նշաթթուն ձախադարձ և։ Սինթետիկ՝ թթուն կարելի յե քայքայել* (Penicillium glaucum) *անկային կուլտուրաների միջոցով, աջադարձ թթուն չի ազդվում սրանից։ Քայքայումը կարելի յե առաջ բերել նաև ցինքոնինի աղերի միջոցով, վորի ժամանակ նախ բյուրեղանում և աջադարձ թթվի աղը։ Վոչ ակտիվ նշաթթուն կոչվում և նաև «պարա-նշաթթու»։ Նա հալչում և 119°-ում և ջրում շատ հեշտ և լուծվում։ Ոպտիկապես ակտիվ մոդիֆիկացիան հալչում և 134°-ում և ջրում ավելի քիչ և լուծվում։*

Տրոպինաթթուն *հանդիսանում և տարոպինի բաղադրիչ մասը (411)։*

Տրոպինաթթվի սինթեզը կատարվում է՝ ացետոֆենոնը ջրածնի ցիանիդով կոնդենսացիայի յենթարկելով և առաջացած կարբոնիթթիլը հիդրոլիզի ենթարկելով։ Ջոր թորումից առարոլակտինաթթվից հեռանում է մեկ մոլեկուլ ջուր և կազմվում ատրոպինաթթվի։ Նիստ ազաթթվով ազդելիս այս նյութի վրա ավելանում է մեկ մոլեկուլ քլոր ջրածնի։ Նատրիումի կարբոնատի նոսր լուծույթի հետ յեռացնելիս այս միացման պրոդուկտը փոխարկվում է տրոպինաթթվի։



Առարոլակտինաթթու *Ատրոպինաթթու* *Միացման արդյունք*

Տրոպինաթթու

IV. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐ

325. *Արոմատիկ ալկոհոլների ամենատիպիկ ներկայացուցիչը բենզիլ ալկոհոլն է՝* $C_6H_5.CH_2OH$, *որն ունի ալիֆատիկ ալկոհոլների գրեթե բոլոր հատկությունները։ Նա առացվում է բենզիլ քլորիդի վրա կալիում ացետատով ազդելով և առաջացած քացախաթթվի էսթերը սապոնացնելով։ Բենզիլ ալկոհոլը պատրաստում են նաև ծծմբաթթվի մեջ լուծված բենզոյաթթուն կապարային կաթոդներով ելեկտրոռեդուկցման յենթարկելով։ Նա հեղուկ է՝ ազդում ֆոսֆոր պենտաքլորիդի վրա՝ տալով բենզիլ քլորիդ, և կարող է կազմել էսթերներ, եթերներ և այլ դերիվատներ։ Լինելով առաջնային ալկոհոլ՝ նրա օքսիդացումից առացվում է իր համապատասխան ալդեհիդը՝ բենզալդեհիդը (314), ինչպես նաև բենզոյաթթուն (312)։ Նա ալիֆատիկ ալկոհոլներից տարբերվում է այն բանով, որ ծծմբաթթվի ազդեցությամբ խեժանում է և չի փոխարկվում համապատասխան ծծմբական եսթերի։ Բենզիլ ալկոհոլը չունի ֆենոլիկ հատկություններ, որովհետև նա ալկալիներում չի լուծվում և յերկաթ քլորիդի հետ չի տալիս ֆենոլի բնորոշ դունավորում։ Բենզիլ ալկոհոլը հեղուկ է, ջրում դժվարությամբ և լուծվում, յեռում է 206°-ում և ունի, թույլ հոտ։*

2-ֆենիլեթանոլ 1-ը կամ ֆենիլեթիլալկոհոլը՝ $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$ *առացվում է՝ եթիլֆենիլացետատը* $C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5$ *նատրիումի*

եթանոլով (91) անդուկցնելով։ Սա մի անգույն հեղուկ է և 25 mm ճնշման տակ եռում է 117°-ում։ Նա ունի քույլ վարդանման հոտ, իսկ յերբ խառնում են եթերային յուղերի հետ, ուժեղացնում է կայունացնում է նրանց բույրը։ Այս հատկության շնորհիվ այն ալկոհոլը գործածվում է պարֆյումերիայի արդյունաբերության մեջ։ Վարդի եթերային յուղը պարունակում է 60% ֆենիլ եթիլ ալկոհոլ։

V. ԿՈՂՔԻ ՇՂԹԱՅՈՒՄ ԱՄԻՆՈՆՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

326· Բենզիլամինը—$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$—պատկանում է ամինների այն տիպին, որոնց ամինոխումբը դանվում է կողքի շղթայում։ Նա ստացվում է մի շարք տարբեր յեղանակներով, որոնք կիրառվում են ալիֆատիկ ամիններ պատրաստելու ժամանակ. որինակ՝ ամոնիակի վրա բենզիլ քլորիդով ազդելով առաջանում են նաև դիբենզիլամին և տրիբենզիլամին, բենզոնիտրիլի —C_6H_5CN—վրա ջրածին ավելացնելով, և ֆենիլնիտրոմեթանը —$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$—անդուկցնելով և այլն։ Բենզիլամին պատրաստելու յեղանակը և նրա հատկությունները ապացուցում են, որ այդ նյութը պատկանում է ալիֆատիկ շարքի առաջնային ամիններին. որովհետև նա չի տալիս դիազոնիումի միացություններ, և նրա ջրային լուծույթն ունի ուժեղ ալկալի ռեակցիա, այդ ցույց է տալիս, որ նա ավելի ուժեղ հիմք է քան անիլինը,—մի նյութ, որի ամինոխումբը դանվում է ֆենիլ խմբի անմիջական ազդեցության տակ։

Բենզիլամինը ամոնիակային հոտով հեղուկ է, յեռում է 185°-ում, ցնդում է շոգու հետ և 19°-ում ունի 0,93 խտություն։ Նա ոդից կլանում է ածխաթթու գազ։

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԿՈՂՔԻ ՇՂԹԱՅՈՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ածխաջրածիններ

327· Ստիրոլը կամ ֆենիլեթիլենը՝ $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, իր անունն առաջել է սառքաթից, որը մեջ նա դանվում է, վերջինս արտադրվում է Liquidamber orientalis ծառերից։ Ածխաջրածինն ստացվում է կինամոնաթթուն, (328),

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H,$$

տաքացնելով, ածխաթթու գազ։ Դուրեկան հոտով հեղուկ է և այս է յեռում է 146°-ում։ Տաքացնելիս փոխարկվում է պակեհման նյութի որը կոչվում է մետաստիրոլ. վերջինս ներկ յացնում է մի պոլիմեր, որը մոնոկուլային կլինի անհայտ է։ Այդ նույն ձևափո-

Թթուն կարող է կատարվել նաև դանդաղ կերպով՝ սովորական ջերմաստիճանում, կրկնակի կապ ունեցող այլ նյութերի նման տոլլը ևս կարող է մի օրում պրոդուկտներ կազմել։ Ազոտային թթվի հետ նա տալիս է նիտրոստիրոլ $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot NO_2$, որի նիտրոխումբը դանդաղ է կողքի շղթայում։ Այդ միացության կառուցվածքը հետևյալն է նրա առաջումից, որը կատարվում է բենզալդեհիդը նիտրոմեթանի հետ կոնդենսացիայի ենթարկելով. վորպես կատալիզատոր վերցնում են ալկոհոլային կալիում հիդրոքսիդ։

$$C_6H_5 \cdot C\langle \overset{H}{\underset{O+H_2}{}}\rangle CH \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2 + H_2O$$

Ֆենիլացետիլենը $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ առաջվում է ացետոֆենոնի և ֆոսֆոր պենտաքլորիդի փոխազդեցությունից. առաջվում է

$$C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$$

դիքլորիդ, որն ածխաջրածնի հետ փոխարկվում է հիդրոքսիդով ազոտով. նա առաջվում է նաև ֆենիլպրոպիոլաթթվից՝ $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH$, նրա պղնձի աղը ջրի հետ տաքացնելով։ Ֆենիլացետիլենը մի ջաքջ կոպմերով նման է ացետիլենին. որ ինչով՝ նա կարող է տալ մետաղական դերիվատներ. Նրա ամոնիակային պղինձ թթվի մեջ լուծելիս ևս մոլեկուլ ջուր է ավելանում և ացետոֆենոն է առաջանում։

Ալկոհոլներ յեվ ալդեհիդներ

Դարչնալդեհիդը՝ $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2OH$, չհագեցած ալկոհոլների մեկ ներկայացուցիչն է, որ անհրաժեշտ է հիշատակել։ Այս բուսական մի նյութ է, հակինթի հոտ ունի և գտնվում է սառորաքի մեջ վորպես եսաեր։ Չգուշ օքսիդացումից նա փոխարկվում է դարչնաթթվի (328), իսկ լեռանդուն օքսիդացման ենթարկելիս չի տալիս։

Դարչնալդեհիդ՝ $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C\overset{H}{\underset{O}{}}$ կազմում է դարչնի յուղի գլխավոր մասը։ Առաջվում է նրանից՝ նրա սուլֆիտային միացության մշկացով։ Այս նյութը դուրսկան հոտով մի յուղ է, յեռում է 246°-ում։ Նա խեժանում է ուժեղ թթուների կողմից և ամոնիակի հետ տալիս է հիդրո դարչնամիդ $N_2(C_6H_5C_3H_3)_3$, որն անալոգ է հիդրոբենզամիդին (315)։

Թթուներ

328. Դարչնաթթուն՝ $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$, ամենակարևոր չհագեցած թթուն է և գտնվում է մի շարք բալզամների մեջ։ Բացի խեժային նյութերից, այդ բալզամների մեջ կարևոր տեղ են բռնում դարչնաթթվի եսաերները, բենզոյաթթուն, բենզիլ ալկոհոլը և կինամիլ ալկոհոլը։ Դարչնաթթու արտադրվում է

սինթետիկ յեղանակով, վոր հայտնաբերել է ապր Ռեյլիամ Պերկինը: Բենզալդեհիդը տաքացնում են քացախաթթվային անհիդրիդով, վորպես կատալիզատոր վերցնում են նատրիում ացետատ.

$$C_6H_5\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}} + H_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 =$$

Բենզալդեհիդ Քացախաթթվային անհիդրիդ

$$= C_6H_5\cdot CH : CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O =$$

Կինամաթթու

$$= C_6H_5\cdot CH : CH\cdot COOH + HO\cdot CO\cdot CH_3$$

Քացախաթթու

Պերկինի սինթեզը կարելի է կատարել տարբեր հոմոլոգներով կամ յերկհիմ թթուներով. այդ ռեակցիայի ընդունելությամբ հնարավոր է ստանալ մեծ թվով չհագեցած արոմատիկ թթուներ:

Դարչնաթթու ստացվում է նաև բենզոլ քլորիդով—$C_6H_5\cdot CHCl_2$—նատրիում ացետատի վրա ազդելով: Դարչնաթթուն սինթեզում են նաև մալոնաթթուն բենզալդեհիդի հետ կոնդենսացիայի յենթարկելով. վորպես կատալիզատոր ամոնիակի ազդեցությամբ ռեակցիան հեշտությամբ և կատարվում, անջատվում է մեկ մոլեկուլ ածխաթթու գազ.

$$(HOOC)_2C\ \boxed{H_2+O}\ \overset{H}{\underset{}{C\cdot C_6H_5}} = C_6H_5\cdot CH : CH\cdot COOH + CO_2 + H_2O.$$

Մալոնաթթու

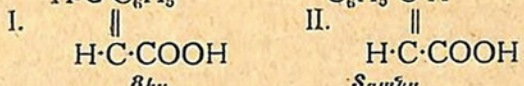
Դարչնաթթուն բյուրեղային նյութ է, հալչում է 134°-ում, սառը ջրում դժվարությամբ է լուծվում: Բոլոր կողմերով նայունի կրկնակի կապ պարունակող նյութի հատկությունները, ուստի և կազմում է միացման արդյունքներ և վերականգնում է ֆոն Բեյերի ռեակտիվը (113):

Քանի որ կառուցվածքի հնարավոր է յերկու սաերեոիզոմերների գոյություն,

$$C_6H_5-C-H \qquad C_6H_5-C-H$$
$$\quad\ \| \qquad\qquad\ \|$$
$$H-C-COOH \quad \text{և} \quad COOH-C-H,$$

բայց հայտնի է չորս մոդիֆիկացիա: Սրանք սովորական դարչնաթթու յեն. ալոկինամաթթուն հալչում է 68°-ում, իսկ յերկու իզոդարչնաթթուներ հալչում են 58° և 42°-ներում: Բիլմանն ապացուցել է, վոր վերջին յերեք թթուները սի առանձին ձևի մոդիֆիկացիաներն են, ուստի և հանդիսանում են արիժորդիզմի մի որինակ: Ալոդարչնաթթուն և իզոդարչնաթթուները պատրաստում են ֆենոլ ալդոլիզացիայով—

$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH$ (327) մասնակի ռեդուկցման ենթարկելով, ուսաի պետք է ստանան ցիս-կոնֆիգուրացիան (I), ինչպես այդ կերևում է մի ուղղելից։ Հետևաբար սովորական դարչնաթթուն ունի տրանս-կոնֆիգուրացիա (II)։



Դարչնաթթուն կարելի է ցիս-ձևի փոխարկել, եթե նրա լուծույթը ենթարկում ասաը որով պահվի «ուլտրա-մանիչակագույն ճառագայթների տակ։

ՊՈԼԻՄՈՒԲՍՏԻՏՈՒՑԻՈՆ ԲԵՆԶՈԼԻ ԴԵՐԻՎԱՏՆԵՐ

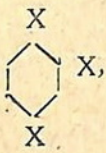
329. Հայտնի են բենզոլի բազմաթիվ պոլիտուբստիտուցիոն դերիվատները, բայց այստեղ հիշատակվելու են այդ դերիվատներից միայն միքանիսը, վորոնք ունեն տեսական կամ տեխնիկական նշանակություն։ Սիստեմատիկան պահպանելու համար տուբստիտուցիոն պրոդուկտների կարգն այստեղ այնպես կլինի, ինչպես ընդունվում է նախորդ էջերում մոնոսուբստիտուտ դերիվատների համար։ Նախ խոսվելու է բազմահալոգեն միացությունների մասին, այնուհետև գալիս են սուբստիտուտված նիտրոբենզոլները, սուլֆոթթուները, ֆենոլները և այլն։

Վազորոք կարելի է ասել, վոր մի շարք սուբստիտուտներ, վորոնք դոնվում են մոլեկուլում, թեև ցուցաբերում են իրենց նարմալ փունկցիաները, բայց մեկը մյուսի նկատմամբ վորոշ ազդեցություններ են գործում։

I. ԲԱԶՄԱՀԱԼՈԳԵՆ ԴԵՐԻՎԱՏՆԵՐ

Բազմահալոգեն դերիվատները պատրաստում են մի վորևե վատածխածուրի ներկայությամբ արոմատիկ ածխաջրածինների վրա ազդելի քլորով կամ բրոմով ազդելով. այս նպատակի համար հատկապես հարմար է վերցնել անջուր յերկաթ քլորիդը։ Պրոցեդուրան կատարվում է հետևյալ կերպ. հեղուկի մեջ լցնում են մի փոքր քանակությամբ չոր յերկաթի փոշի և ապա կաթիլ առ կաթիլ քլոր կամ բրոմ են անցկացնում։ Յեթե կորիզին արդեն մի քանի հալոգեն ատոմ, ապա տեղակալումը գլխավորապես տեղի չի ունենում պարա-դիրքում, բայց միաժամանակ փոքր պրոպորցիայով առաջանում են նաև orpo և մեթա միա-

յություններ։ m-դիխլոր բենզոլը և m-դիբրոմբենզոլը պատրաստում են m-դինիտրոբենզոլը ռեդուկցնելով (331) և առացված պրոդուկտն այնուհետև դիազոտիզացիայի ենթարկելով։ Պառա-դիհալոգեն միացություններըը պինդ նյութեր են, իսկ իզոմերիկ orpo և մետա միացություններըը՝ հեղուկներ։ Ցերը կոբիզի մեջ մանում և երեք հալոգեն ատոմ, վորպես պրոդուկտ առացվում է 1 : 2 : 4—վոչ սիմետրիկ տրիհալոգեն բենզոլ՝



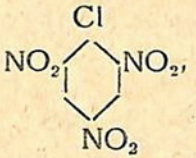
վորը չերեք տիպի դիհալոգեն բենզոլներից կարող է առաջանալ։ Ցերկար ժամանակով շարունակելով քլորացումը՝ բենզոլի վեց ջրածին ատոմներն էլ վերջիվերջո փոխարինվում են քլորով, առաջացնելով C_6Cl_6։ Այս մի անգույն, սակղնաձև յութ բենզոլով նյութ է, հալչում է 229°-ում։ Չափազանց կայուն միացություն է, շատ լուծիչների մեջ դժվարությամբ է լուծվում։ Առացվում բենզոլի զանազան դերիվատների յեռանդուն քլորացումից, վորտեղ ջրածնին փոխարինած ատոմները կամ խմբերը փոխարինվում են քլորով։

II. ՀԱԼՈԳԵՆ—ՆԻՏՐՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

330. *Մոնոհալոգեն բենզոլը նիտրացումից տալիս է միայն orթո և պարա-նիտրո միացություններ, ավելի մեծ չափով առացվում է պարա միացություն։ Որինակ՝ մոնոքլորոբենզոլը սովորական ջերմաստիճանում նիտրացիայի ենթարկելիս առացվում է մոտ 70 տոկոս p-քլորնիտրոբենզոլ և 30 տոկոս o-քլորնիտրոբենզոլ՝ $Cl{\cdot}C_6H_4{\cdot}NO_2$։ m-քլորնիտրոբենզոլը հետքերի չափ առաջանում է նիտրոբենզոլի և իր կշռի 20 տոկոսի չափ անտիմոն պենտաքլորիդի խառնուրդը բարձր ջերմաստիճանում քլորացնելով։ m-հալոգեն-նիտրոբենզոլներն առացվում են նաև դիազոտիզացիայի ենթանակով նիտրոանիլինից։*

Հակառակ մոնոհալոգենատան բենզոլի հալոգենի՝ p-հալոգեն-նիտրոբենզոլներում և o-հալոգեն-նիտրոբենզոլներում հալոգենը մասնակցում է կրկնակի տեղակալումներին։ Ցերը այս նյութերը տաքացնում են նատրիում ալկոհոլատի ալկոհոլային

լուծույթի հետ, հալոգենն առանձնանում է մեթոքսիլ խմբի կողմից։ Ալկոհոլային ամոնիակի ներգործությամբ հալոգենն առանձնանում է և ամինոխմբով։ m-հալոգեն-նիտրոբենզոլները մի քանի բացառություններով են նիտրացնում. նրանց հալոգենն այնքան դժվարությամբ է անջատվում, որքան չնիտրացված մոնոհալոգեն բենզոլներում և լինում այդ։ Մի քանի նիտրոխմբերի ներկայությունը կործանում՝ հալոգենի նկատմամբ որթո և պարա դիրքով, զգալի չափով բարձրացնում է կրկնակի տեղակալման կարողությունը։ Պիկրիլ քլորիդի մեջ՝



քլոր ատոմը տեղակալվում է մի շարք տարբեր տարրերով։ Այս նյութն ունի թթվային քլորիդի հատկանիշները, տաք ջրի միջոցով փոխարկվում է ջրածնի քլորիդի և պիկրինաթթվի՝ $C_6H_2(NO_2)_3OH$, իսկ ամոնիակի միջոցով՝ պիկրամիդի $C_6H_2\begin{matrix}(NO_2)_3^{2:4:6}\\HN_2^{1}\end{matrix}$։

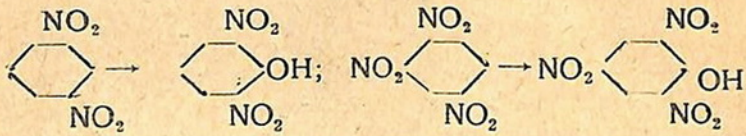
III. ՊՈԼԻՆԻՏՐՈՆԵՐԻՎԱՏՆԵՐ

331. m-դինիտրոբենզոլն *ատացվում է* բենզոլը խիտ ծծմբաթթվի և ծխացող ազոտաթթվի խառնուրդով նիտրացիայի յենթարկելով։ Այդ նյութը կազմում է ասեղնաձև անգույն բյուրեղներ, հալչում է 90°-ում։ Վորովհետև նրա ռեդուկցումը տալիս է m ֆենիլենդիամին, ուստի զործածվում է քարածխի ձյութից նիտրկանյութեր պատրաստելու մեջ։ Նա զործածվում է նաև պայթուցիկ նյութերի արտադրության մեջ, վորովհետև այդ նյութը կարելի չի պայթեցնել շատաչող ականիկով. m-միացության հետ միասին առաջանում է նաև մի վորը քանակությամբ o-դինիտրոբենզոլ և ավելի քիչ չափով p-դինիտրոբենզոլ։ Ուժեղ նիտրացիան, վորը կատարվում է ազոտաև ծխացող ծծմբաթթուների խառնուրդով 140°-ում, m-դինիտրոբենզոլը փոխարկում է սիմետրիկ տրինիտրոբենզոլի (1 : 3 : 5), վորը հալչում է 121°-ում։

Սիմետրիկ տրինիտրոտոլուոլը, վորը տեխնիկայում կոչվում

և տրոտիլ, արտադրվում և տոլուոլը նիտրացիայի յենթարկելով։ Նա հայտնի պայթուցիկ նյութերի մեջ ամենաուժեղներից մեկն է, մանավանդ յերբ խառն է լինում ամոնիումի նիտրատի հետ։ Նա մեծ չափով գործածվում էր համաշխարհային պատերազմում (1914—1918 թ.թ.)։

Ջրածնի ատոմները և նիտրո-խմբերը պոլինիտրոբենզոլներում շատ ավելի հեշտ են տեղակալվում քան մոնոնիտրոբենզոլներում։ Որինակ՝ m-դինիտրոբենզոլն ոքսիդացումից փոխարկվում է 2:6—դինիտրոֆենոլի, իսկ 1:3:5—տրինիտրոբենզոլը՝ 2:4:6—տրինիտրոֆենոլի կամ պիկրինաթթվի.

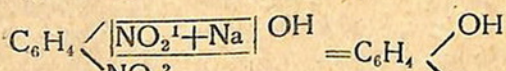


Նատրիումի էթիլատով կամ մեթիլատով ազդելիս o-դինիտրոբենզոլում կամ p-դինիտրոբենզոլում նիտրո խմբերից մեկը տեղակալվում է եթոքսիլով OC_2H կամ մեթոքսիլով OCH_3.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}+NaOCH_3=C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\NO_2\end{matrix}+NaNO_2;$$

Նշանակալի է այն, որ m-դինիտրոբենզոլը չի կարող յենթարկվել այս փոխարինմանը, թեև 1:3:5—տրինիտրոբենզոլում, որտեղ բոլոր յերկք խմբերն էլ գտնվում են իրար նկատմամբ մեta դիրքում, նիտրոխմբերից մեկը հեշտությամբ տեղակալվում է մեթոքսիլ խմբով։

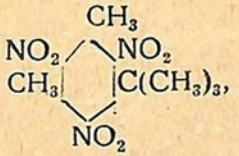
Նատրիումի հիդրոքսիդով յեռացնելիս o-դինիտրոբենզոլը փոխարկվում է o-նիտրոֆենոլի, իսկ ալկոհոլային ամոնիակով տաքացնելիս տալիս է o-նիտրոանիլին.



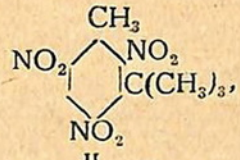
Հնարավոր չէ ուղղակի նիտրացնելով բենզոլի մեջ ներածել յերկքից ավելի նիտրոխումբ, մինչև անգամ յերբոր խումբը

ջժվարությամբ և ներածվում։ Բենզոլի հոմոլոգները շատ ավելի հեշտ են փոխարկվում իրենց բարձր նիտրո դերիվատների քան ինքը բենզոլը։

Տրինիտրոբուտիլ m-ֆսիլոլը (I) և տրինիտրո m-բուտիլտոլուոլը (II),



I.



II

շնորհիվ իրենց ուժեղ, մուշկանման հոտի, դործածվում են պարֆյումերիայի արդյունաբերության մեջ. առաջինը տեխնիկական պրոդուկտ է՝ «արհեստական մուշկ» անունով։ Այս հատկությունը հեռանք է մասամբ արիմեթիլ մնթիլ խմբի և մասամբ էլ նիտրո խմբերի մնթա ջրության։ Այս խմբերից կազմված իզոմերը պարա դիրքով անգույն է, բնական մուշկը, որ դտնվում է արու մշկայծյամի պորտի հեռավոց դտնվող քսակում, իր հոտը պարտական է մուսկոնի (277) ներկայությանը, սի նյութ, որն իր կազմությամբ մոտ մի նմանություն չունի արհեստական մուշկին։ Ուստի հնարավոր է ունենալ բոլորովին առերեր կառուցվածքի նյութեր, որոնք մրենուն հոտն ունենան։

IV. ՍՈՒԲՍՏԻՏՈՒՑՎԱԾ ԲԵՆԶՈՒՆ ՍՈՒԼՖՈԹԹՈՒՆԵՐ

332. Ցնթե մոնո բլորը կամ բրոմ բենզոլը տաքացվի խիտ կամ ծխացող ծծմբաթթվի հետ, կստացվի բացառապես p-քլորբենզոլսուլֆոթթու կամ p-բրոմոբենզոլսուլֆոթթու։ Այս նյութերի հատկությունները խիտ մոտիկ են չսուբստիտուցված բենզոլսուլֆոնաթթուների հատկություններին։

Կալիումի հիդրոքսիդով հալելիս բոլոր յերեք բենզոսուլֆոթթուները էլ փոխարկվում են ռեզորցինի, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH_1 \\ OH_3 \end{matrix}$ ։ Այս այն սակավ դեպքերից մեկն է, որտեղ փոխարինող խումբը վոչ քիչ բանում է փոխարինվող խմբի տեղը, այլ ուրիշ դիրք։ Նույն յերևույթին վերաբերող մի շարք այլ օրինակներ հիշատակված են 333-ում։

Բենզոլսուլֆոթթուն նիտրացիայի յենթարկելիս, իսկ նիտրոբենզոլը սուլֆոնացնելիս՝ յերկու դեպքում էլ գլխավորապես առաջվում է m-նիտրոբենզոլսուլֆոթթու, միաժամանակ արտադրվում են փոքր տոկոսով իզոմերիկ օրթո և պարա միացությունները։

Բենզոլը և իր հոմոլոգները բարձր ջերմաստիճանում ծծմբաթթվի հետ տալիս են դիսուլֆոնաթթուներ և տրիսուլֆոնաթթուներ, բայց հնարավոր չի եղել ներածել ավելի քան չորք սուլֆոխումբ։ Արծաթ սուլֆատի ավելացումը մեծ չափով հեշտացնում է բենզոլ տրիսուլֆոթթվի առաջացումը։ Ինչ վերաբերում է դիսուլֆոթթուներ ստանալուն, բենզոլը դյուրավորապես տալիս է բենզոլ-m-դիսուլֆոթթու, մի նյութ, որը բարձր ջերմաստիճանում չերկար տաքացնելով ծծմբաթթվի հետ մասամբ վոխարկվում է բենզոլ-p դիսուլֆոթթվի։ Ընդհակառակը, նույն պայմաններում պարա-միացությունը մասամբ ձևափոխվում է բենզոլ-m-դիսուլֆոթթվի։ Չի կարելի բենզոլն ուղղակի սուլֆացնելով ստանալ բենզոլ-o-դիսուլֆոթթու։

V. ՍՈՒԲՍՏԻՏՈՒՑՎԱԾ ԲԵՆՈԼՆԵՐ ԳԵՎ ԲԱԶՄԱՐԺԵՔ ԲԵՆՈԼՆԵՐ

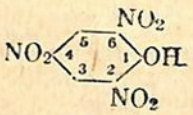
Հալոգեն ածանցներ

333. Բենզոլի վրա քլորով կամ բրոմով ուղղակի ազդելով՝ առացվում են o-քլորոբենզոլ և p-քլորոբենզոլ կամ o-բրոմոբենզոլ և p-բրոմոբենզոլ։ Այս միացությունները կազմվում են նաև հալոգեն-նիտրոբենզոլները ռեդուկցիայով և այնուհետև առացված պրոդուկտները դիազոտիզացիայի ենթարկելով։ Ջրային լուծույթում հալոգենացումը չի առնմանափակվում մի հալոգեն ատոմի մուտքով, այլ տալիս և բարձր պրոդուկտներ։ Որինակ՝ բենզոլի ջրային լուծույթի վրա սովորական ջերմաստիճանում բրոմաջուրը ավելացնելիս անջատվում է 2 : 4 : 6 տրիբրոմբենզոլ (293)։ Որթո միացություններն ունեն սուբ և չերկարատև հոտ։ Սովորական ջերմաստիճանում քլորբենզոլների և բրոմբենզոլների արբ խզումները և մեծ խզումները հեղուկներ են, պարա-խզումները՝ պինդ նյութեր (285)։ Կալիում հիդրոքսիդի հետ տաքացնելիս նրանց հալոգենը տեղակալվում է հիդրոքսիլով, բեև միշտ չի առաջանում համապատասխան ոքսիդներին (332)։ Բենզոլների քիմիային բնույթն ղգալի կերպով ուժեղանում է հալոգենի նրածանումով, որինակ՝ տրիքլորոբենզոլը կարող է քայքայել կարբոնատները։

Ծորը բենզոլի ջրածին ատոմին կարող է տեղակալել միայն մի վոբևե ոքսիդացնող նյութի ներկայությամբ, ջրածին յոդիդը ոքսիդանալով՝ այլևս չի կարող յոդբենզոլից յեռ խլել յոդ ատոմը։

Բենզոլի կորիզի մեջ հիդրոքսիլ խումբ ներածելուց հետո ջրածնին ատոմների փոխարինելու ունակությունը բարձրանում է. այդ դեպքում և ազոտաթթվի նկատմամբ ցուցաբերած ֆենոլի վերաբերմունքից։ Բենզոլից նիտրոբենզոլ ստանալու համար անհրաժեշտ է դործածել խիտ ազոտաթթու, բայց ֆենոլը նոսր ազոտաթթվով ցածր ջերմաստիճանում փոխարկվում է o-նիտրոֆենոլի և p-նիտրոֆենոլի։ Սերկու իզոմերները կարող են բաժանվել՝ ջրային գոլորշիներով թորելով, որովհետև միայն որթո-միացությունն է ցնդում։ m-նիտրոֆենոլ կարելի է պատրաստել m-նիտրո անիլինից՝ դիազո-ռեակցիայի միջոցով։ o-նիտրոֆենոլն ունի դեղին դույն և բնորոշ հոտ։ m և p նիտրոֆենոլներն անդույն են, բայց ուժեղ դունավոր ֆենոլատներ կազմելու հատկությամբ նման են որթո միացություններ։ Նիտրոֆենոլի մյուս ժանրամասնությունները տրված են 330 և 331-ում։

334. Նիտրոֆենոլի ամենակարևոր դերիվատը պիկրինաթթուն կամ 1 : 2 : 4 : 6—տրինիտրոֆենոլն է։



Այս նյութը հայտնի է հեղել յերկար ժամանակներ առաջ և պատրաստում է խիտ ազոտաթթվով մի շարք նյութերի՝ մետաքսի, կաշու, խեժերի, անիլինի և ինդիգոյի վրա ազդելով։ Այդ նյութը պատրաստում են ֆենոլը խիտ ծծմբաթթվի մեջ լուծելով և ապա այս լուծույթից փոքր քանակությամբ խիտ ազոտաթթվի (1,4 խտություն) վրա դգուշությամբ ավելացնելով։ Այդ նյութն առացվում է նաև ուղղակի բենզոլից՝ տաքացնելով վերջինս ազոտաթթվով և ծնդիկ նիտրատով։ Այս ազդեցության տակ ֆենոլն առաջանում է ազոտաթթվով բենզոլի վրա ազդելով, և նիտրացիան կատարվում է անմիջապես։ Պիկրինաթթուն այլևս նիտրացիայի յենթարկվելու բնդունակ չէ, համարվում է ազոտաթթվի և ֆենոլի փոխազդեցության վերջնական պրոդուկտը։ Սրանով և բացատրվում է ազոտաթթվի միջոցով պիկրինաթթվի առացումն այդպիսի բազմապիսի նյութերից։

Մաքուր պինդ պիկրինաթթուն շատ թույլ դեղին գույն ունի, մինչդեռ նրա ջրային լուծույթը ինտենսիվ դեղին գույն ունի։ Նա ուժեղ թթու է, ջրում լուծելիս ղգալիորեն իոնիզացիայի է ենթարկվում։ Դեղին գույնը հատկանշական է անիոնին, որովհետև այս թթվի չիոնացված լուծույթը թեթև նավթի մեջ գույն չունի։ Անիոնը չենթարկվում է նաև տավտոմերիզացիայի, թթուն շատ քիչ է լուծվում սառը ջրում և չի ցնդում շոգու հետ։ Հալչում է 122°-ում և ունի վերին աստիճանի դառը համ (πικρός, դառը)։ Նկատի ունենալով հետևյալ ռեակցիաները՝ կտեսնենք, որ պիկրինաթթուն կարելի է բաղդատել կարբոքսիլային թթուների հետ։ Ֆոսֆոր պենտաքլորիդի քլորը տեղակալում է հիդրոքսիլ խմբին՝ կազմելով պիկրիլ քլորիդ (330)։ Արծաթ պիկրատը և մեթիլ յոդիդը տալիս են մեթիլ պիկրատ, մի նյութ, որն ունի եստերի հատկություններ, որովհետև խիստ կատալիտիկ ալկալիների հետ չեռացնելիս սապոնանում է և ամոնիակի հետ տալիս է պիկրամիդ։ Այս փաստերը նոր ապացույցներ են տալիս հիդրոքսիլ խմբի ներդործող ազդեցության նշանակալի աճմանը, որն արդյունք է չերկբ նիտրո խմբերի ներկայության։

Պիկրինաթթուն տալիս է վորոշակի լավ բյուրեղներ, վորոնք դեղին կամ կարմիր գույնի պայծառացիկ ադեր են։ Կալիումական ադը ջրում դժվար է լուծվում և ամոնիումի ադի նման պայծառում է հարվածից։ Ինքը թթուն նույն յեղանակով չի պայթում։

Յերկար ժամանակ փոքր քանակություններով կալիում պիկրատ ընդունելիս աչքում առաջանում է դեղին գույն, իսկ այնուհետև այդ գույնը տարածվում է ամբողջ մաշկի վրա։

Թթուն մի շարք արոմատիկ ածխաջրածինների հետ մոլեկուլային միացություններ է տալիս, նավթալինի հետ կունենա $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ ֆորմուլը, հալչում է 149°-ում։ Այս դեքիվատները լավ են բյուրեղանում և ունեն վորոշակի հալման կետեր։ Յերբեմն նպատակահարմար է ածխաջրածինները բաժանելու կամ վորոշելու համար գործածել այս միացությունները։ Պիկրինաթթուն սրանցից բաժանվում է ամոնիակով ազդելով։

Թթուն հայտնաբերում են կալիում ցիանիդի ջրային լուծույթի միջոցով։ Այդ ռեակտիվը ավելացնելիս ստացվում է կարմիր գունավորում, վորն իդ պուրպուրաթթվի առաջացման հետևանք է։

Գլիկրինաթթուն զործածվում է վորպես պայթուցիկ նյութ, վորը պայթելիս վոչ մի մնացորդ չի թողնում և կոչվում է «լիդիտ»:

Ֆենոլսուլֆոթթուներ

o-ֆենոլսուլֆոթթուն և p-ֆենոլսուլֆոթթուն ստացվում են ֆենոլը խիտ ծծմբաթթվի մեջ լուծելով: m-ֆենոլսուլֆոթթուն աստիճանաբար է m-բենզոլդիսուլֆոթթուն կալիում հիդրոքսիդի հետ շիկացնելիս: Որոշ թթուն բնորոշ և հնշտուբյամբ պարզ միացությանն վոխարկելու համար: Ֆենոլն ավելի հեշտ և սուլֆոնացիայի չենթարկվում քան բենզոլը. նրա լուծելությունը ծծմբաթթվում o- և p-սուլֆոթթուների չի վոխարկվում մինչև անգամ սովորական ջերմաստիճանում:

Նիտրոզոֆենոլներ

335. Վորոշ դեպքերում նիտրոզոֆենոլն ազդում է քան $C_6H_4<^{NO}_{OH}$ կառուցվածքի, թեև նրա ստացումը խինոնից և հիդրոքսիլամինից՝ ցույց է տալիս, վոր նա պետք է ունենա $C_6H_4<^{NOH}_{O}$ կառուցվածքը: Նիտրոզոֆենոլն ստացվում է ազոտային թթվով ֆենոլի վրա ազդելով, կամ կալիում հիդրոքսիդով նիտրոզոդի մեթիլանիլինի (299) վրա ազդելով.

$$C_6H_4<^{H+HO}_{OH}>^{NO} = C_6H_4<^{NO}_{OH} + H_2O;$$

$$ON\langle\rangle N(CH_3)_2+H\,|\,OH = HN(CH_3)_2 + ON\langle\rangle OH.$$

Մյուս ոքսիմների նման նիտրոզոֆենոլը կամ խինոն մոնոոքսիմը միանում է հիմքերի հետ: Նա անգույն միացություն է, բյուրեղանում է ասեղնաձև բյուրեղներով, վորոնք ոդի հետ շփվելով դառնում են թուխ: Ոքսիդացման կամ ռեդուկցման դեպքում նա հանդես է գալիս ինչպես նիտրոզոֆենոլ, առաջին պրոցեսով տալիս է նիտրոֆենոլ, իսկ յերկրորդ պրոցեսով՝ ամինոֆենոլ:

336. Ֆենոլը շատ ավելի հեշտ է ազդվում ոքսիդացնողների քից քան բենզոլը (293): Բազմաթիվ Ֆենոլներն այս հատկու-

Թյունն ունենն շատ ավելի մեծ չափով, նրանցից շատերի ալկալի լուծույթները հանդես են գալիս որպես ուժեղ ռեդուկցողներ։

Ցերկարժեք Ֆենոլներ

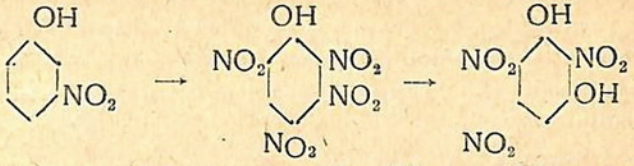
Կատեխոլ *(«պիրոկատեխոլ» կամ «պիրոկատեխին»)* օ-միացություն՝ $C_6H_4<^{OH_1}_{OH_2}$, գտնվում է մի շարք խեժերի մեջ և առաջանում է օ-ֆենոլսուլֆոթթուն կալիում հիդրօքսիդի հետ շիկացնելով։

Կատեխոլը բյուրեղային նյութ է և հեշտությամբ լուծվում է ջրում, ալկոհոլում և եթերում։ Նա հալչում է 104°-ում։ Նրա ալկալիական լուծույթը մթնոլորտային թթվածնից գոնում է կանաչ և ապա փոխվում է սևի։ Նրա ջրային լուծույթը սովորական ջերմաստիճանում արծաթի նիտրատից անջատում է մետաղական արծաթ։ Նրա մոնոմեթիլեթերը՝ $C_6H_4<^{OCH_3\ 1}_{OH\ \ 2}$ կոչվում է գվաիակոլ և գտնվում է հաճարի փայտի չոր թորումից առացված ձյութի մեջ։ Գվաիակոլը ջրածին յոդիդի հետ տաքացնելիս փոխարկվում է կատեխոլի և մեթիլ յոդիդի։ Կատեխոլի դիմեթիլեթերը կոչվում է վերատրոլ, որը հայտնի է իր դառնական հոտով։

Ռեզորցին *կամ* m-դիօքսի բենզոլը՝ $C_6H_4<^{OH\ 1}_{OH\ 3}$ առացվում է m-ֆենոլսուլֆոթթուն՝ $C_6H_4<^{SO_3H\ 1}_{SO_3H\ 3}$, կալիում հիդրօքսիդի հետ տաքացնելով։ Ցերկաթ քլորիդի հետ նա տալիս է ինտենսիվ մանիշակագույն գունավորում, և բրոմաջուրն այդ նյութը փոխարկում է 2 : 4 : 6 տրիբրոմառեզորցինի։ Սա մի անգույն, բյուրեղային նյութ է, հալչում է 118°-ում և ջրում, ալկոհոլում և եթերում հեշտ է լուծվում։ Նա ողի ազդեցությունից գոնում է թուխ։ Ռեզորցինի մի նատրը ռեակցիայի ժամին հիշատակված է 348-ում։

Սինեֆրին՝ $C_6H^{OH)_2\ (1:3)}_{NO_2)_3\ (2:4:6)}$, նիտրացված դիօքսի բենզոլի մի տիպն է և առացվում է սառն ազոտաթթվով ռեզորցինի վրա ազդելով նույն ելեղնակով նա տացվում է նաև վորոշ խեժանման նյութի հետ։ Ազոտաթթվի միջոցով m-նիտրոֆենոլը տիմոլաթթվի փոխարկելիս նախ առաջանում է վորպես միջանկյալ նյութ անտրանիտրո-

միացությունը, որի նիտրոխմբերից մեկն այնքան ակտիվ է, որ ջրով սպիտակ սիջոցով տեղակալվում է հիդրօքսիլ խմբով և առաջանում է սալիցիլաթթու՝

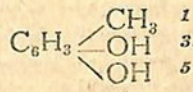


m—նիտրոֆենոլ 2:3:4:6—տետրանիտրոֆենոլ— Սալիցիլաթթու

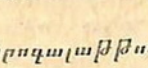
Հիդրոխինոն, կամ p—դիոքսի բենզոլը, հալչում է 170°-ում։ Նրա գլխավոր հատկանշական կողմն այն է, որ օքսիդացումից կորցնում է յերկու ջրածին ատոմ, կազմելով խինոն՝ $C_6H_4O_2$ (338).—մի նյութ, որն օքսիդացումից հեշտությամբ վերափոխարկվում է հիդրոխինոնի։ Հիդրոխինոնի ռեդուկցող հատկությունն ոգտագործվում է լուսանկարչության մեջ՝ նեգատիվները և տպվածքները յերևակելու համար։ Ամոնիակի հետ նա տալիս է քուխ-կարմրավուն գունավորում, որն օդում և կոնցենտրված ալկալիների առաջացման իր իոնների նման նա հեշտությամբ և լուծվում ջրում։

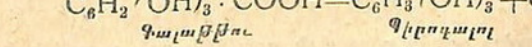
Ածխաթթվայինները կարելի յե բաժանել՝ արճիճացնեցողով ազդելով։ Այս ռեակտիվի հետ կատեխոլը տալիս է սպիտակ նստվածք, ռեզորցինը նստվածք չի տալիս, իսկ հիդրոխինոնը տալիս և միայն ամոնիակի ներկայության դեպքում։

Լակմուսն արցինոլի մի դերիվատն է կամ սիմետրիկ դիոքսի տոլուոլ՝



Ցնդարժեք ՀԻՆԳՆԱՅԻՆ

337. Պիրոգալոլը (*պիրոգալաթթու*)—  —առաջանում է գալաթթուն (345) տաքացնելով, անջատվում է ածխաթթու գազ՝



Գալաթթու Պիրոգալոլ

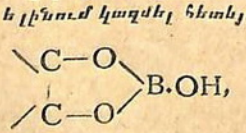
Պիրոգալոլը վազում է բյուրեղներ, որոնք հալչում են 132°-ում, և ջրում շատ հեշտ է լուծվում։ Ալկալիական լուծույթներում ուժեղ ռեդուկցող է. արագորեն կլանում է մթնոլորթի թթվածինը՝ առաջացնելով թուխ գունավորում։ Այս հատկության շնորհիվ զործածվում է գազային անալիզի մեջ՝ խառնուրդի թթվածինը հեռացնելու համար։ Նա կիրառվում է նաև լուսանկարչության մեջ վորպես յերևակող և վորպես մուշտակների ներկանյութ։

Արգեն մի քանի տնգամ հիշատակված է բորաթթվի կողմից ոքսի դերիվատների հատորդականության վրա արված ազդեցության մասին (231)։ Այն արդյունքները, վոր ստացել է Բեդեկերը՝ բազմաժեք ֆենոլների վրա բորաթթվի ատաջացրած ազդեցության վերաբերյալ կատարած իր հետազոտություններից, Ռենն ընդհանուր նշանակություն ճևրեք դիոքսի բենզոլներից միայն կատեխոլն է, վոր իր ջրային լուծույթի վրա բորաթթու ավելացնելիս զգալիորեն մեծացնում է իր էլեկտրահատորդականությունը։ Պիրոգալոլի դեպքում էս նույն եֆեկտն է ստացվում, բայց մյուս բազմատրեք ֆենոլներն այդպես չեն։ Բորաթթվի կես նորմալ լուծույթն ունի $25,7\times10^{-6}$ էլեկտրահատորդականություն, կատեխոլի նման մի լուծույթ՝ $13,6\times10^{-6}$։ Իսկ յերկու լուծույթների խառնուրդը, վորոնցից յուրաքանչյուրն ունի կես նորմալ խտություն, ունի $555,2\times10^{-6}$ էլեկտրահատորդականություն, մինչդեռ բորաթթվի և կատեխոլի հատորդականություններն առանձին հաշված՝ լինում է միայն $(25,7+13,6)\times10^{-6}=39,3\times10^{-6}$։

Պարզվել է, վոր ռեզորցինի կես նորմալ լուծույթի էլեկտրահատորդականությունը $5,7\times10^{-6}$ է, իսկ բորաթթվի և ռեզորցինի եկվիվալենտ խառնուրդն ունի $25,0\times10^{-6}$, մինչդեռ յերկուսի գումարն առանձին հաշված կլինի $(27,5+5,7)\times10^{-6}=31,4\times10^{-6}$։ Կատեխոլի դեպքում գոյություն ունի հակայական ազդում, իսկ ռեզորցինի մոտ քիչ նվազում է էլեկտրահատորդականությունը։

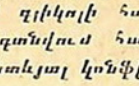
Ցեվ կատեխոլը և պիրոգալոլն ունեն յերկու հիդրոքսի խումբ՝ միացած յերկու ածխածնային առոմներին, վորոնք ուղղակի միացած են իրար հետ, բայց այս փաստը չի բացատրում հատորդականության բարձրացման պատճառները, վորովհետև գլիկոլը՝ $CH_2OH\cdot CH_2OH$, այս հատկությունը չունի։

Այդ քանր կարելի չե բացատրել՝ ընդունելով, վոր այս յերկու ֆենոլների հիդրոքսիլ խմբերը գտնվում են այն հարթության վրա, ինչ հարթության վրա վոր գտնվում են ածխածնային առոմները, այնպես վոր հնարավոր է լինում կազմել հետևյալ ոպտիկական սխեման՝



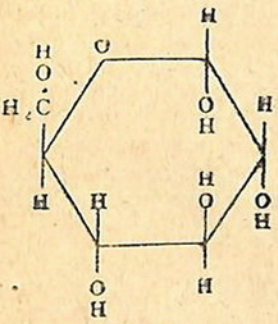
ունենալով ավելի բարձր դիսոցման աստիճան, քան բորաթթուն առանձին վերցրած։

Բազմաթիվը ալկոհոլների ջրալուծ լուծույթի ելեկտրահաղորդականության վրա բորաթթվի առաջացրած ազդեցությունը վորոշ չափով ոգնում է այս նյութերի կոնֆիգուրացիան վորոշելու համար. Այս տեղանքը կիլուռելով պլիկոլի համար՝ պարզվում է, վոր յերկու հիդրոքսիլ խմբերը չեն գտնվում համապատասխան դիրքերում, այլ գտնվում են ըստ հետևյալ կոնֆիգուրացիայի՝



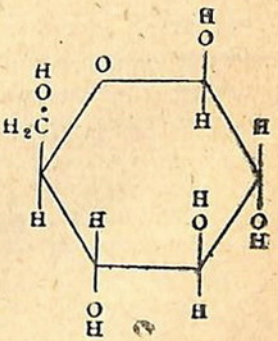
Բորաթթվի ելեկտրահաղորդականությունը բարձրանում է գլիցերինի երիթրիտի, մաննիտի, դուլցիտի և սորբիտի կողմից. այդ ցույց է տալիս, վոր այս նյութերից յուրաքանչյուրն ունի առնվազն յերկու հիդրոքսիլ խումբ, վորոնք գտնվում են համապատասխան դիրքերում.

Բևդեկենը հայտաբերել է մի շարք կարևոր կապ α— դեքստրոզի և β—դեքստրոզի ելեկտրահաղորդականության վրա արած բորաթթվի ազդեցության և մուտառոտացիոն յերևույթի միջև (208). Մուտառոտացիայի այս հատկությունը բացատրվում է, յեթե ընդունենք α և β ձևերի մասնակի փոխարկումը մեկից մյուսին՝ մինչև հավասարակշռության առացումը: α դեքստրոզի և β—դեքստրոզի ստերեոքիմիական կառուցվածքի հետազոտությունը (220) ցույց է տալիս, վոր յերկու հնարավոր իզոմերները պետք է լինեն ըստ հետևյալ կոնֆիգուրացիաների՝



I. α-դեքստրոզ

և



II. β-դեքստրոզ

Ցուրաքանչյուր ֆորմուլում հեքսադոնը ներկայացնում է հինգ ածխածնային ատոմից և մեկ թթվածնային ատոմից կազմված ողակի հարթությունը: Նախքան Բևդեկենի հետազոտությունները չկային ապացույցներ, թե այդ ֆորմուլներից վոր մեկն է α-մոդիֆիկացիան և վոր մեկը՝ β-մոդիֆիկացիան.

I ֆորմուլում ողակի հարթության մի նույն կողմի վրա կա յերկու հիդրոքսիլ խումբ, բայց II-ում չկա: I ֆորմուլով նյութը քա-

բաթթվի ավելացումից պետք է ավելի մեծ էլեկտրահաղորդականություն ցուցաբերի քան յերկուորդ փորմուլով նյութը։ I-ի և II միջև հավասարակշռության մոտիկության դեպքում I-ի ածող հաղորդականությունը պետք է դանդաղորեն նվազի, և վորի ժամանակ աստիճանաբար բարձրանում է II-ի հաղորդականությունը։ Այս յերևույթն անալոգ է ժամանակի ընթացքում մեկ մոդիֆիկացիայի կողմից առաջացած ռատրիուման ռոսացիայի նվազման և մյուսի կողմից համապատասխան չափով բարձրացման։

Փորձերը ցույց են տվել, վոր բորաթթու + α-դեքստրոզի դեպքում էլեկտրահաղորդականությունն բնկնում է, մինչդեռ բորաթթու + β—դեքստրոզի մոտ բարձրանում է։ Ուստի I փորմուլը արբվում է α-դեքստրոզին, իսկ II փորմուլը՝ β-դեքստրոզին։

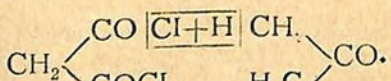
Հետագա հետազոտությունների արդյունքները հաստատում են այս տեսակետը. α-դեքստրոզից մեկ մոլեկուլ ջուր հեռացնելուց ստացվում է գլուկոզան—անհիդրիդը։ Հարթության ողակի մեկնուն կողմի վրա յերկու հիդրոքսիլ խմբերի դոյությունը մի սքանչելի բացատրություն է տալիս այս անհիդրիդի առաջացման մասին (220)։

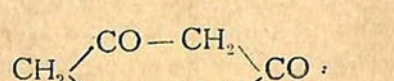
Ֆլորոգլուցինը (սիմետրիկ տրիոքսիբենզոլ)—

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\ 1\\OH\ 2\\OH\ 3\end{matrix}$$

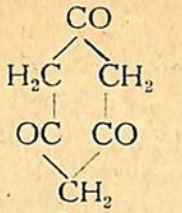
—առաջանում է մի շարք խեժեր կալիում հիդրոքսիդի հետ շիկացնելով։ Ֆլորոգլուցինը բյուրեղային նյութ է և յերկաթ քլորիդի հետ տալիս է ինտենսիվ մանիշակագույն գունավորում։ Հաջորդ պարբերության մեջ նկարագրված է ֆլորոգլուցինի մի հայտնի սինթեզը։

Մալոնիլ քլորիդը և ացետոնն եկվիվալենտ պրոպորցիաներով կալցիում կարբոնատի հետ տաքացնելիս ստացվում է α կոնդենսատոն պրոդուկտը. կալցիում կարբոնատն ավելացնում են առաջացած ջրածին քլորիդը չեզոքացնելու համար։ Շարունակելով տաքացումը կալցիում կարբոնատի հետ՝ α պրոդուկտը դրվեի քանակապես փոխարկվում է ֆլորոգլուցինի (b).

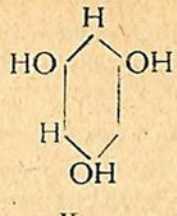
a.


b.


Ուսամի ֆլորոգլուցինը պետք է ունենա I կառուցվածքը՝



I.



II.

Ֆլորոգլուցինը ներկայացնում է ցիկլոհեքսանը, որտեղ յերեք մեթիլեն խմբերը՝ CH_2, տեղակալվել են կարբոնիլով՝ CO, ուսամի է պետք է անվանել տրիկետոցիկլոհեքսան։ Ֆլորոգլուցինի հատկությունները համապատասխանում են այս կառուցվածքին, որովհետև յերեք մոլեկուլ հիդրոքսիամինի հետ նա տալիս է տրիոքսիմ։ Ֆլորոգլուցինն ունի նաև ֆենոլի հատկություն, ացետիլ քլորիդի հետ տալիս է տրիացետատ։ Ուսամի այդ նյութը դոյություն ունի յերկու տավտոմերիկ ձևերով՝ I. որպես հեքսամեթիլեն դերիվատ և II. որպես տրիհիդրոքսի բենզոլ։

Այսպիսով ֆլորոգլուցինը ներկայացնում է բենզոլի դերիվատը ցիկլոհեքսանի փոխարկվելու մի նշանակալի օրինակ, որը կատարվում է մոլեկուլի ներսում՝ ատոմների (հիդրոքսիլ խմբի ջրածին ատոմների) դիրքի փոփոխությամբ։

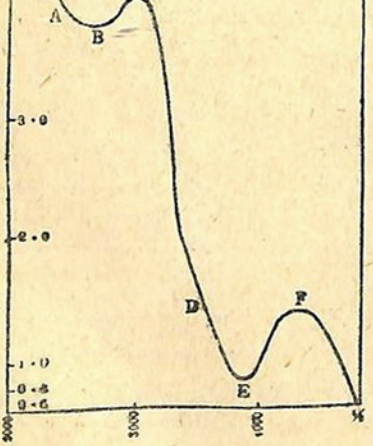
Այս տեսակետը բացատրում է ֆլորոգլուցինի և այլ բազմաժեք ֆենոլների և կալիում հիդրոքսիդի ու ալկիլ յոդիդի խառնուրդի փոխազդեցությունները, որից առաջանում են այնպիսի դերիվատներ, որոնց ալկիլ խումբը միացած է ածխածնին և ոչ թթվածնին. որովհետև տավտոմերիկ ձևի մեթիլեն խմբերի ջրածինը պետք է տեղակալելի լինի մետաղներով (200)։

Ազատ գլուցինի ենոլական կամ կետոնական ֆորմուլին ունենալու հարցը լուծված է այնպիսի մի յեղանակի ոգնությամբ, որը մեծ նշանակություն ունի նման լուծելի կրող բազմաթիվ այլ օրինակներում։ Այդ պրոցեսը հայտնաբերել է Հարտլեյը, որը հիմնված է ուլտրա-մանիշակագույն լույսի կլանման —սպեկտրի ուսումնասիրության վրա։

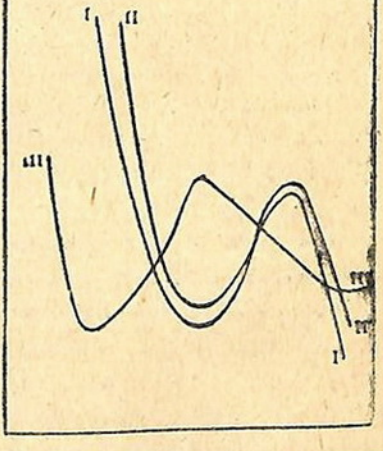
Յերկաթյա ելեկտրոդների միջև կազմում են ելեկտրական աղեղ. այս աղբյուրից առացված լույսն ուլտրա-մանիշակագույն դառում հարուստ և լինում դծերով։ Կվարցի պրիզմի միջոցով վերլուծելուց հետո ճառագայթն անցնում է քննության յենթակա՝ խառնությունը հայտնի նյութի ջրային կամ ալկոհոլային լուծույթի միջով։ Կարելի յե լուսանկարել սրսորբցիոն դիծը կամ գծերը։ Սրանք հետևանք են լուծված նյութի ներկությանը,

վորովհետև առանձին ջրի կամ ալկոհոլի միջոցով սրանք չենք առաջանում։ Այս յեղանակով առաջանում են աճող նոսրության լուծույթների վորոշ թվով, կամ ավելի ճիշտ՝ նվազող հաստության հեղուկային շերտերի համար արտորբցիոն գծեր. պրոցեսը շարունակվում է՝ մինչև արտորբցիոն գծերն անհետանում են, վորը չափազանց նոսրացման, կամ շերտի չափազանց փոքրության հետևանք է։ Ստացված լուսանկարներն այնպես են դասավորում մեկը մյուսի հետ, վոր ալիքային յերկարությունները՝ λ, կամ ճոճման հաճախակիությունները (արտցիաները) միասին լինեն։ Միացնելով դանազան արտորբցիոն գծերի ծայրերը՝ ստացվում է նկ. 74-ում գծված կորը։ Գաղափարի յերկայնքը նվազեցնելու համար որդինատները ներկայացնում են շերտերի հաստությունների լոգարիթմը և վոչ թե այդ հաստությունները։ Գաղափարը ցույց է տալիս, վոր քննության ենթակա նյութն ունի յերկու արտորբցիոն գիծ՝ ABC-ում և DEF-ում։ Յերկրորդ գիծը շատ ավելի յե տեսական, քան առաջինը, ուստի և չի անհետանա մինչև շերտի համապատասխան չափով նվազելը։

Բազմաթիվ չափումներից հետո Հարտլեյը գալ է մի ընդհանուր կանոն, ըստ վորի ալիֆատիկ միացությունները չեն



Նկ. 73. Հարտլեյի արտորբցիոն կորը։

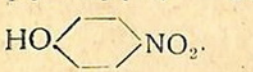


Նկ. 75. p—Գիտրոճեցուի, p—Գիտրոս գիզոլի և նատրիումի p—Գիտրոճեցոմսիդի արտորբցիոն կորը։

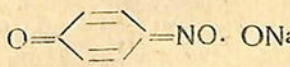
կաթող տալ արսորբցիոն դծեր, իսկ աբսոլյուտ դերիվատները կարող են, և ցույց է տվել, որ արոմատիկ տավտոմերների կողմից առաջացրած արսորբցիոն դծերը չեզոք լուծույթներում դիրքով և կայնությամբ նշանակալի տարբերություններ։ Այս եղանակը հանդիսանում է մի սքանչելի միջոց՝ իզոմերիզմի այն անորոշ որինակները հայտնաբերելու, որ հնարավոր չէ հայտնաբերել միայն քիմիական միջոցներով։

Հարտլեյի եղանակը ֆլորոգլուցինի համար կիրառելիս պարզվում է, որ այդ նյութը և նրա տրիմեթիլ եթերը տալիս են գրեթե նույն արսորբցիոն դիծը։ Եթերը քլորջրածնական թթվի հետ տաքացնելիս փոխարկվում է ֆլորոգլուցինի, ուստի մեթիլ խումբը պետք է միացած լինի թթվածնի հետ։ Արսորբցիոն դիծը ևս գրեթե բոլորովին է այն դիրքը, ինչ որ պիրոգալլինն է, մի նկատելի, որը դուրկ է տավտոմերիզմից։ Ցիկլոհեքսանդիոնի անալոգիայի հիման վրա ֆլորոգլուցինոլի կամ ցիկլոհեքսատրիոնի տավտոմերիկ ձևը արսորբցիոն գիծ չպետք է տար։ Ուստի տրամաբանական կլինի, եթե էնոլիկ փորմուլը տրվի ազատ ֆլորոգլուցինին։

Այս եղանակը միաժամանակ արժեքավոր ապացույցներ է տալիս ազատ նիտրոֆենոլի և նրա ինաենոլիկ դունավորված ազերի կառուցվածքների մեջ եղած տարբերության մասին։ 75 նկարը ներկայացնում է p—նիտրոֆենոլի չեզոք լուծույթի (I), p—նիտրոանիզոլի մեթիլ եթերի լուծույթի (II) և նատրիում p—նիտրոֆենոլատի լուծույթի (III) արսորբցիոն կորերը։ I և II կորերը գրեթե համընկնում են, իսկ III կորի տարբեր բնույթը բացատրվում է, եթե ընդունենք, որ նիտրոֆենոլատը ունի խինոնոիդ կառուցվածք (373).



p—նիտրոֆենոլ



Նատրիում p—նիտրոֆենոքսիդ

Նման տարբերությունները, որոնք նկատվել են կարբոքսիլ խումբ պարունակող սովորական թթուների ազերի և եստերների մեջ, ցույց են տալիս, որ ազերի կառուցվածքը բոլորովին տարբեր է եստերների կառուցվածքից։

Բարձր ճենոլներ

Բարձր ճենոլներից գլխավորը հեքսոսխի բենզոլն է՝ $C_6(OH)_6$։ Նրա հալիումական դերիվատ կալիում կարբոնիլը՝ $C_6(OK)_6$, հագմվում է

մետաղական կալիումը պատրաստելիս և ոդի հետ չփվելիս՝ առանում է պայթուցիկ հատկություն։ Այդ նյութն առացվում է կալիումին ածխաձին մոնօքսիդի հոսանքի մեջ տաքացնելով, այնպես վոր առացման այդ յեղանակը ներկայացնում է բենզոլի մի դերիվատի անմիջական սինթեզը։ Ցինկի փոշու հետ քորելիս հեքսաօքսի բենզոլը փոխարկվում է բենզոլի։ Այս մի ապիտակ բյուրեղային նյութ է և հեշտությամբ յենթարկվում է օքսիդացման։

Խինոններ

338. Խինոնները այնպիսի նյութեր են, վորոնք առացվում են արոմատիկ օքսի-դերիվատներից յերկու հիդրօքսիլ-ջրածին ատոմ հեռացնելով.

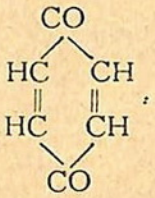
$$C_6H_4(OH)_2 - 2H = C_6H_4O_2,$$

Դիհիդրօքսի բենզոլ *Խինոն*

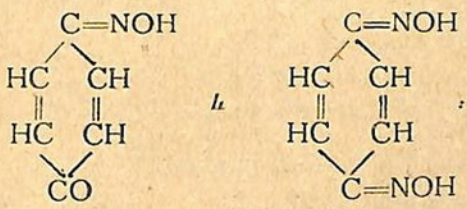
Ամենապարզ խինոնը բենզոխինոնն է՝ $C_6H_4O_2$, վորը նույնպես կոչվում է խինոն։ Բենզոխինոնն առացվում է բենզոլի մի շարք պարա-դերիվատները, ինչպես՝ p-ամինոֆենոլը՝ $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ 1\\OH\ 4\end{matrix}$, սուլֆանիլաթթուն՝ $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ 1\\SO_3H\ 4\end{matrix}$ և p-ֆենոլսուլֆոթթուն՝ $C_6H_4\begin{matrix}OH\ 1\\SO_3H\ 4\end{matrix}$, օքսիդացնելով, ինչպես նաև անիլինը քրոմաթթվով օքսիդացնելով. առանալու այս վերջին յեղանակը հանդիսանում է այդ նյութը պատրաստելու սովորական ձևը։ Այս ռեակցիայում յենթադրվում է, վոր անիլինը յենթարկվում է մի նախնական ձևափոխության — կազմելով ֆենիլհիդրօքսիլամին՝ $C_6H_5.NHOH$, ապա այս վերջինս փոխվում է p-ամինոֆենոլի՝ $HO.C_6H_4.NH_2$ (303)։ Բենզոխինոն կազմվում է նաև հիդրոխինոնի օքսիդացումից (336), թեև վերջինս սովորաբար պատրաստվում է խինոնի ռեդուկցումից։ Խինոնը յերկաթ քլորիդով օքսիդացնելիս առացվում է խինհիդրոն։ Խինոնի և հիդրոխինոնի էկվիմոլեկուլային պրոպորցիաներից կազմված մի միացություն է այս, բյուրեղանում է գեղեցիկ, դունավոր ասեղնաձև բյուրեղներով։

Արծաթ օքսիդի ազդեցությամբ o—դիօքսի բենզոլը կամ կաթեխոլը ևս կարող է փոխարկվել մի անհայտ խինոնի, m—դիօքսի բենզոլը կամ ռեզորցինը խինոն չի տալիս։

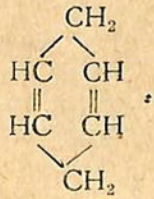
Հայտնի չեն մեծ թվով պարախինոններ: Բենզոխինոնի նման սրանք կարող են պատրաստվել համապատասխան պատ-ժութ-յուններն օքսիդացնելով: Խինոնները դեղին են և յուրահատուկ սուր հոտ ունեն: Շոգու հետ թորելիս նրանք մասնակիորեն քայքայվում են և օքսիդացնող հատկութ-յուններ ունեն: Բենզոխինոնի կառուցվածքն ամենալավ կերպով արտահայտվում է հետևյալ ձևով՝



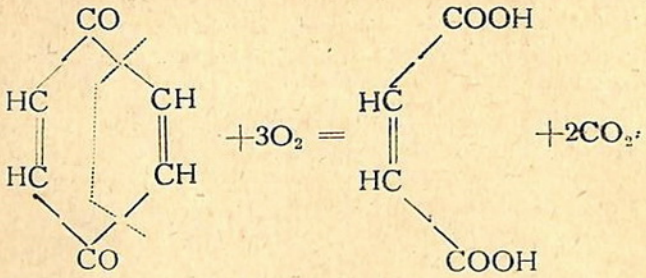
Համաձայն այս ֆորմուլի՝ բենզոխինոնը պետք է լինի դիկետոն և պետք է պարունակի չորս կրկնակի կապ. և իր հատկութ-յուններով նա այս չորս պայմաններն էլ բավարարում է: Նրա կառոնային բնույթը հաղորդակցվում է հիդրոքսիլամինի հետ նրա նախ խինոն մոնո-ոքսիմ (335) և ապա խինոն դիոքսիմ առաջացնելու հատկութ-յունից.



կրկնակի կապերի ներկայութ-յունն ապացուցվում է նրա միացման պրոդուկտներ կազմելու կարողութ-յունից. բենզոխինոնը քլորոֆորմի լուծույթում կարող է ավելացնել չորս բրոմի ատոմ: Համաձայն այս կառուցվածքի՝ բենզոխինոնն իսկական բենզոլային դերիվատ չէ, այլ p-դիհիդրոբենզոլի դիկետոն է.



Այս ֆտժումը հիմնվում է բենզոլհնոնի սքսիդացումից մալեինաթթու առաջանալու փաստի վրա, որը կատարվում է ալծաթ սուլֆատի և ծծմբաթթվի ներկայությամբ՝ ալկալի—մետաղ պերսուլֆատի միջոցով.



VI. ԱՆԻԼԻՆԻ ՍՈՒԲՍՏԻՏՈՒՑԻՈՆ ԳՐՈՂՈՒԿՏՆԵՐԸ

339. Ֆլորը և բրոմը շատ յուռնդուն կերպով են ազդում անիլինի վրա: Այս հալոգեններեի ուղղակի ներածումը պետք է կատարել՝ սառցային քացախաթթվի մեջ լուծված ացետանիլիդի վրա դանդաղ կերպով ավելացնելով. պետք է վերջինիս մոլեկուլում պարա-միացություններ: Որթո-հալոգեն-անիլիններ և մետա-հալոգեն-անիլիններ պատրաստում են համապատասխան հալոգեն-նիտրոբենզոլները ռեդուկցնելով: 2 : 4 : 6 — տրիբրոմանիլինի սառցումը նկարագրված է 296-ում: Հալոգենների ներածումից թուլանում է անիլինի հիմքային հատկությունը:

Նիտրոանիլիններ

Նիտրոանիլիններն այն միացություններն են, որոնք պարունակում են նիտրոխմբեր և ամինոխումբ: Սրանք առացվում են դինիտրո-միացություններն ամոնիումի սուլֆիդի միջոցով մասնակի ռեդուկցման ենթարկելով: Այդ նյութերը պատրաստելու մի այլ եղանակը հանդիսանում է անիլինների նիտրացիան, քանի որ ացետանիլիդի ուղղակի ազդումն այս հիմքերի վրա գլխավորապես օքսիդացնող է ազդում: Նրանք պահանջվում են նիտրացում ացետանիլիդով, այդ դեպքում ամինո-խումբը պետք է «պաշտպանել» այս թթվի ազդեցությունից նախապես փոխարկելով անիլինն ացետանիլիդի կամ ացետանիլիդն ազդելով մեծ քանակությամբ ծծմբաթթվի ներկայությամբ: Ացետիլ-միացության դեպքում գլխավոր պրոդուկտը լինում է p-նիտրոանիլինը: ծծմբաթթվի դեպքում առացվում է դրանի հավասար հարաբերու-

թյամբ m-նիտրոանիլին և p-նիտրոանիլին. միաժամանակ առաջանում է շատ փոքր պրոպորցիայով o-նիտրոանիլին։

Նիտրոանիլիններն պատրաստում են նաև համապատասխան քլորնիտրոբենզոլներից և բրոմնիտրոբենզոլներից (300)։ Այս նյութերի մեծ նկատվում է հիմքային հատկության ղգալի նվազում, որն ամենից շատ արտահայտվում է որթո-դերիվատների մոտ և ամենից քիչ՝ մետա-միացություններում։

Եթե ծծմբաթթվում լուծված o-նիտրոանիլինի վրա մեծ քանակությամբ ջրի ավելցուկ ավելացնելիս նստում է դեղին դույնի o-նիտրոանիլին, որն արդյունք է աղի դրեթե լրիվ հիդրոլիզի չենթարկվելուն։ p-նիտրոանիլինի դեպքում նստվածք չի առաջանում, բայց լուծույթի մեջ առաջանում է դեղին դույն. այդ ցույց է տալիս, որ հիդրոլիզն այստեղ շատ ավելի փոքր է։ Նույն գործողությունը m-նիտրոանիլինի հետ կատարելիս առացվում է անգույն լուծույթ, հետևաբար աղն այստեղ հիդրոլիզի չի ենթարկվում։

Որթո, մետա և պարա-նիտրոանիլինները՝ $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases}$, դեղին, բյուրեղային միացություններ են, սակը ջրում դրեթե չեն լուծվում, իսկ ալկոհոլում հեշտությամբ են լուծվում. նրանց հալման կետերն են 71°, 114° և 147°։

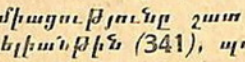
o-նիտրոանիլինի և p-նիտրոանիլինի ամինոխմբերը փոխարինվում են հիդրօքսիլ խմբով, երբ այդ միացությունները տաքացնում են կալիում հիդրօքսիդի լուծույթի հետ, մինչդեռ m-նիտրոանիլինն այդ ռեակցիան չի տալիս։ Առաջանում են համապատասխան կալիումնիտրոֆենոլատներ։ Պիկրամիդի կամ 2 : 4 : 6—արինիտրոանիլինի՝ $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$, ամինոխումբը շատ հեշտությամբ տեղակալվում է հիդրօքսիլով։

p-ամինոբենզոլսուլֆօքսու կամ սուլֆանիլաթթու

Սուլֆանիլաթթուն առացվում է անիլինսուլֆատը կամ p-բլորբենզոլսուլֆոթթուն պղնձի կատալիզատորի ներկայությամբ ամոնիակի հետ 200° տաքացնելով։ Իր իոսմիզների նման նա դժվար է լուծվում սառը ջրում։ Ողակում սուլֆոխումբ ներմտնելիս անիլինի հիմքային հատկությունները մեծ չափով քուլանում են, որովհետև սուլֆոթթուն թթուների հետ չի կարող ապիր տալ, մինչդեռ սուլֆոխումբն ազդելով հիմքերի վրա՝ ապիր է կազմում։ Սուլֆանիլաթթվի փորմուլը հավանորեն միջմոլեկուլային ապի ձևով է՝

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3\\NH_2\end{cases}$$

կալիում հիդրոքսիդի հետ չհակացնելիս նա չի տալիս ամինոֆենոլ, ինչպես այդ սպասվում էր, այլ անիլին։ Բրոմաթթվի հետ ոքսիդացնելիս փոխարկվում է բենզոխինոնի։ Նոսր ծծմբաթթուն նատրիում սուլֆանիլաթթվի նատրիումական աղի ջրային լուծույթից նատենցնում է բենզոլդիազոնիումսուլֆոթթվի մի ներքին աղ,—մի նյութ, որը ջրում գրեթե չի լուծվում.

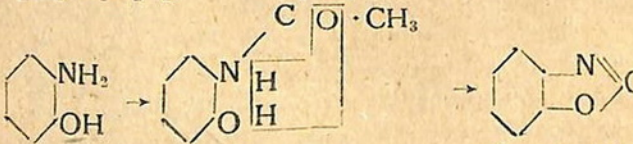


Այս միացությունը շատ անհրաժեշտ է ազոներկանյութեր, օրինակ՝ հելիանթին (341), պատրաստելու համար։

Ամինոֆենոլներ

Ամինոֆենոլներն առաջվում են նիտրոֆենոլների ռեդուկցումից։ Այս միացություններում թթվային հատկությունն այնքան է թուլանում, որ նրանք չեն կարող միանալ հիմքերի հետ, բայց նրանք թթուների հետ աղեր են տալիս։ Ազատ վիճակում ամինոֆենոլներն անգույն պինդ նյութեր են, բյուրեղանում են թերթիկների ձևով, օդի թթվածնից ոքսիդանալով դառնում են թխագույն։ Նրանց հիդրոքլորիդներն ավելի կայուն են։

o-ամինոֆենոլը տալիս է միացություններ ամինոամիդում թթվային մնացորդները սուբստիտուցելով՝ անհիդրո-հիմք։



Ացետիլ-դերիվատ

Եթենիլամինոֆենոլ, անհիդրո-հիմք

Թթուները նորից առաջացնում են ամինոֆենոլ և քացախաթթու։ p-ամինոֆենոլն առաջվում

և թթվային լուծույթում դանվող նիտրոբենզոլն ելեկտրոռեդուկցման ենթարկելով (303)։

p-ամինոֆենոլի ալկալիական լուծույթին արագ կերպով ածանում և մոխր դուրս. բայց նատրիում սուլֆիտի ներկայության դեպքում նա կայուն է։ Ջածածուղ լուծույթը, որը պարունակում է այդ սուլֆիտը, կոչվում է ֆիոդիսայդ։ Նա գործածվում է լուսանկարչության մեջ։ Լումիերը հայտնաբերել է վորոշ պայմաններ, որոնք վորոշում են լուսանկարչական հայտնաբերման համար արտամակի միացությունների կիրառելիությունը։ Նրանք պետք է պարունակեն կամ հիդրոքսիլ խմբեր կամ ամինոխմբեր և կամ առնվազն յուրաքանչյուրից մեկ խումբ։

Բժշկության մեջ գործածվող p-ամինոֆենոլի մի դերիվատը կոչվում է «ֆենացետին» կամ ացետիլֆենետիդին՝ $C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{NH.C_2H_3O}$։ Ֆենետոլի—$C_6H_5 . OC_2H_5$— ացետամինո-դերիվատ և այլն։

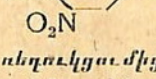
Անիլին հիդրոարսենատ՝ $C_6H_5 \cdot NH_2$, H_3AsO_4, *տաքացնելիս առաջանում է մեկ մոլեկուլ ջուր և կազմում է* p-*ամինոֆենիլ արսինատ՝* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$: *Ազատ ամինոխմբի ներկայությունն ապացուցվում է միացությունը դիազոտիզացիայի ենթարկելու կարելիությամբ: Ցողն այդ նյութը փոխարկում է* p-*յոդանիլինի՝ անջատելով արսինաթթվային մնացորդ:* p-*ամինոֆենիլարսինաթթվի առաջացման անալոգ և սուլֆանիլաթթվի առաջացման, վորը կատարվում է անիլին ջրածին սուլֆատը տաքացնելով.*

$$C_6H_5 \cdot NH_2,\ H_2SO_4 - H_2O = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H:$$

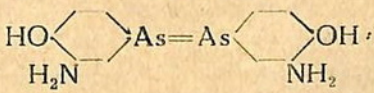
Անիլին ջրածին սուլֆատ — Սուլֆանիլաթթու

Նատրիում p-*ամինոֆենիլարսինատը կամ «Ատոքսիլը», և նատրիում* p-*ացետիլամինոֆենիլարսինատը կամ «Արսացետինը»* $-CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}$ *— արժեքավոր դեղեր են* tripanosomiasis, *կամ քնկոու հիվանդությունը բժշկելու համար:*

Ֆենոլն արսենաթթվի հետ տաքացնելիս առաջացվում է p-*հիդրոքսի ֆենիլարսինատ՝* $HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, *վորն դեղաքսիդացմից վոխարկվում է 3-նիտրո - 4-հիդրոքսիֆենիլարսինատի:*



Այս նյութը անդուկցումից ձևափոխվում և համապատասխան դիամինոդիհիդրոքսիարսենո բենզոլի:



Այս նյութի դիհիդրոքլորիդը կոչվում է «Սալվարսան», վորը հայտնագործել են Եռլիխը և Հատան և վորը լայն չափով կիրառվում և պրոտոզոալ ծագում ունեցող հիվանդությունները բուժելու համար: Այս բյուրեղային փոշի չի, տաք ջրում հեշտ և լուծվում, բայց լուծույթն արագ քայքայվում է: Արծաթ նիտրատի հետ տալիս է կամպլեքս արծաթ-սալվարսան, վորը բնորոշ և իր մեկի բարձր քիմոպաևիկ ազդեցությամբ:

Գալիամինո-միացություններն առաջացվում են պրիմիտրոզերի-վատների ռեդուկցումից: m-*ֆենիլենդիամինը՝* $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ ^1\\NH_2\ ^3\end{matrix}$, *կազմ-*

վում է բենզոլը նիտրացիայի ենթարկելով և ապա ռեդուկցիայի միջոցով։

p-ֆենիլենդիամինը ստացվում է ամինոազոբենզոլը (309) տաքացնելով քլորաջրածնական թթվով ռեդուկցիայով, առաջանում է նաև անիլին.

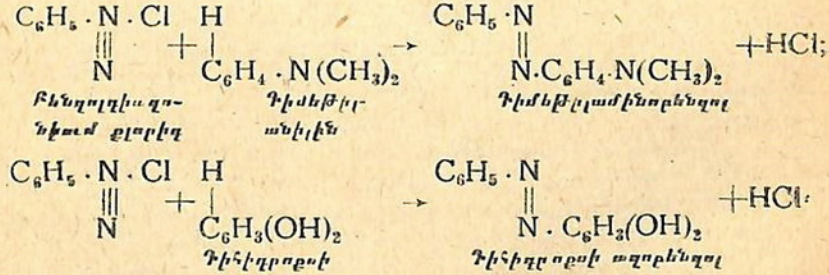
$$C_6H_5\cdot N:\underset{+}{\overset{}{\underset{2H}{}}}\!\!\!

տերից մեկն էլ այն է, որ անիլին-սևը հեռացվում է օքսիդացումից գրեթե քանակապես վոխարկվում է բենզոխինոնի, որը նույնպես ցույց է տալիս, որ բոլոր ութ անիլին-մնացորդներն էլ ածխածնի հետ կապված են պարա-դիրքում:

Ազո-ներկանյութեր

340. Պոլիամինո-միացությունների ազո-ածանցյալները հայտնի են որպես ազո-ներկանյութեր: Սրանք ունեն անխնդիկական մեծ նշանակություն, թեև չափով կիրառվում են բրդյա, մետաքսյա և բամբակյա գործվածքները ներկելու համար: Սրանք ազոբենզոլներ են, որոնց ջրածնի ատոմները տեղակալված են ամինոխմբերով: Սրանք չեն միակ ներկանյութերը, որովհետև ազոբենզոլի ածանցյալները, որոնց ջրածինը տեղակալված է հիդրօքսիլ կամ սուլֆո խմբով, նույնպես կարող են գործածվել ներկելու համար: Այս միացություններից մի քանիսի մասին այստեղ արվելու են որոշ մանրամասնություններ:

341. Ազոներկանյութերն ստացվում են դիազոնիում քլորիդների արոմատիկ ամիններին կամ ֆենոլների վրա ազդելով.



Առաջանում են հիմքային կամ թթվային ներկանյութեր: 309-ում հիշատակված և արոմատիկ ամինի և դիազոնիումքլորիդի միացությից ստացվում է ազոամինո-միացություն կազմվելու կարելիության մասին, որը ազոթթվային ամինով տաքացնելիս փոխարկվում է ամինոազոդերիվատի: Ամինոազո-միացությունների և հիդրօքսի ազոմիացությունների առաջացման այս ձևի մեջ պարա-ջրածին ատոմը միշտ ազդում է դիազոնիում քլորիդի վրա, որովհետև նրա տեղակալումը մի ուրիշ ատոմով կամ խումբանում է ներկանյութի առաջացումը, կամ թե վատ ներկ է տալիս:

Այս «պատվաստման մեթոդի» հնարավոր վարիացիաները շատ մեծ թիվ են կազմում, մանավանդ երբեմն յուրաքանչյուր դիագոնիում ազ կարող է միանալ արոմատիկ ամիններն և ֆենոլների դերիվատների հետ, որոնք կարող են ունենալ ամենատարբեր տեղաբաշխումներ։ Այս պատճառով ազոներկանյութերի թիվն առնվազն այնքան մեծ պիտի լինի, որքան բոլոր մյուս ներկանյութերը միասին վերցրած։ Նրանք ներկում են վոչ միայն բամբակ, բուրդ և մետաքս, այլև թուղթ և այլ մատերիալներ, և նրանք ատացվում են զանազան բազմաթիվ փոփոխակներով և կայունության բոլոր աստիճաններով։

Հիդրոքսիազոներկանյութերը պատրաստելիս դիագոնիում քլորիդի լուծույթը սառցում են սառցով և դանդաղորեն ավելացնում ֆենոլի կամ նրա սուլֆոթթվի ալկալի լուծույթի վրա։ Ռեակցիոն-խառնուրդը պահում են ալկալի վիճակում, վորպեսզի անջատվող ջրածին քլորիդը չարդելի ներկանյութերի առաջացումը։ Լուծույթները խառնելուց հետո ներկանյութերն «ազատանում» են փաթիլանման նստվածքների ձևով խառնուրդի վրա սովորական աղ ավելացնելով։ Ջրից ազատում են ֆիլտրպրեսի սիջոցով, վորից հետո կապոցներով վաճառվում և վորպես փոշի։

Ամինոազոներկանյութերը պատրաստելու համար դիագոնիում քլորիդի ջրային լուծույթը խառնում են արոմատիկ ամինի աղի ջրային լուծույթի հետ, վորից հետո դունավոր նյութն անջատում են ազատանալով։ Ցերեմն անհրաժեշտ է լինում գործածել ալկոհոլային լուծույթ։

Ամենապարզ ազոներկանյութերը դեղին են։ Ալկիլ կամ ֆենիլ խմբի ներածումից, վորից և մոլեկուլային կշռի բարձրացումից նրանց գույնը նարնջագույնից և կարմրից փոխվում է մանիլակագույնի և կապտա։ Սրանք բյուրեղային նյութեր են, և նրանցից շատերը ջրում չեն լուծվում, իսկ ալկոհոլում լավ են լուծվում։ Ազոներկանյութերի փոխարեն հաճախ ավելի լավ է գործածել նրանց սուլֆոթթուները, վորոնք ատացվում են սովորական յուղանակով, ազոներկանյութերի վրա թթու ծծմբաթթու ազդելով։

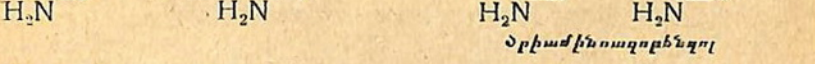
Տեխնիկական նպատակների համար գործածվող ամենալավ ներկանյութերը նավթալինի դերիվատներից ատացվածներն են։ Ստորև բերված են բննդրի դերիվատներին պատկանող այս ներկանյութերից մի քանիսի մասին համառոտ տեղեկություններ։

Անիլին-դեղինը ամինոազոբենզոլի մի ազն է, այժմ նա շատ քիչ է գործածվում։ Նրան փոխարինում են մի շարք այլ ներկանյութեր։

Տրիազոդիղին կամ դիամինոազոբենզոլը՝ $C_6H_5.N:N.C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$,

առաջանում է բենզոլդիազոնիում քլորիդից և m-ֆենիլենդիամինից։ Նա տալիս է մի հիդրոքլորիդ, որը բյուրեղանում է կարմիր գույնի բյուրեղներով և ջրում լուծվում է բավականին լավ։ Այս աղն ուղղակիորեն ներկում է բուրդը և մետաքսը և արծնած բամբակը։

Բիսմարկ-բուխը կամ վեզուվինը կազմվում է ազոտային ԲՔ-ուն մետաֆենիլենդիամինի ջրային լուծույթի վրա ավելացնելով։ Նա ներկայացնում է դանագան ներկանյութերի մի խառնուրդ, որոնցից տրիամինոազոբենզոլն արտադրվում է մետաֆենիլենդիամինի ամինոխմբերից մեկը դիազոտիզացիայի ենթարկելով և արդյունքը նույն հիմքի մի երկրորդ մոլեկուլի հետ շփման մեջ դնելով.



Ազոամինոազոբենզոլ

Բիսմարկ-բուխը դլխավորապես բաղկացած է ավելի բարդ դերիվատներից, որոնք կազմվել են m-ֆենիլենդիամինի երկու ամինոխմբերն էլ դիազոտիզացիայի ենթարկելով և արդյունքներն այդ հիմքի երկու մոլեկուլների հետ միացնելով։

Մինչև անգամ ազոտային ԲՔ-վի չափազանց նոսր լուծույթը m-ֆենիլենդիամինի հետ տալիս է ԹուԹե դունավորում, որն արդյունք է Բիսմարկ-Թուխի կամ հարակից նյութերի առաջացմանը։ Այս հանդամանում է մի շատ նուրբ ռեակցիա ազոտային ԲՔ-վի համար և կիրառվում է ջրային անալիզում, նրա ամենաչնչին քանակությունները հայտնաբերելու համար։

Հելիանթինը կամ դիմեթիլամինազոբենզոլսուլֆոթթուն պատրաստում են ջրային լուծույթում դիմեթիլանիլինի հիդրոքլորիդի և p-սուլֆոբենզոլդիազոնիում քլորիդի փոխազդեցությունից.

$$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \left| Cl + H \right| C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 =$$
$$= HCl + HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

Հելիանթին

Նա այնքան չի ազատագործվում վորպես ներկանյութ, բայց նրա նատրիումական դեղին աղը, որը ԲՔ-ունների միջոցով կաթմբում և, գործածվում է ծավալային անալիզների մեջ և կոչվում է մեթիլ-օրանժ։

Ռեզորցին-դեղինը կամ դիօքսիազոբենզոլսուլֆոնաթթուն՝

$$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3{<}^{OH}_{OH},$$

ստացվում է ռեզորցինոլից (336) և p-սուլֆոբենզոլդիազոնիումի քլորիդից:

Ազոներկանյութերն անագով և ալաթթվով լեռանդուն կերպով ռեզուկցվելով փոխարկվում են ամինոմիացություններն, ամինոսազոբենզոլը տալիս է անիլին և p-ֆենիլենդիամին.

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2}{}^{1}_{4}.$$

Այս քայքայումը ռեզուկցման միջոցով հնարավորություն և տալիս այս ներկանյութերի կառուցվածքը վորոշելու համար և այդ ներկանյութերը պատրաստելու յեղանակներ և ցույց տալիս: Որինակ՝ ներկանյութն անագով և ալաթթվով ռեզուկցնելուց հիվիմոլեկուլ քանակությամբ դիամինոբենզոլի և սրիամինոբենզոլի խառնուրդ առաջանալը ցույց և տալիս, վոր այդ միացությունը պետք և ունենա

$$NH_2 \cdot C_6H_4{-}N{:}\,\vdots\,N{-}C_6H_3{<}^{NH_2}_{NH_2}$$ ֆորմուլը:

Այս քայքայումը ևս ցույց և տալիս, վոր ներկանյութը պետք և առաջվի դիամինոբենզոլի մի մոլեկուլը դիազոտիզացիայի յենթարկելով և սրոդուկտը դիամինոբենզոլի մի յերկրորդ մոլեկուլի հետ շփման մեջ դնելով՝ քսո վերևում բերված հավասարությանը:

VII. ՅՈՒՐՏՏՈՒՅՑՈՒՄ ԲԵՆԶՈՅԱԹԹՈՒՆԵՐ. ԲԱԶՄԱՀԻՄ ԹԹՈՒՆԵՐ ՅԵՎ ՆՐԱՆՑ ԴԵՐԻՎԱՏՆԵՐԸ

Հալոգեն բենզոյաթթուներ

342. Բենզոյաթթուն յերկաթքլորիդ կատալիզատորի ներկայությամբ ուղղակի քլորացումից փոխարկվում է թթուների մի բարդ խառնուրդի: Առացված սրոդուկտի միակ մոնոքլորիզոնախուռնեմը m-քլորբենզոյաթթուն և, վորը զուգակցված և լինում պոլիքլորթթուների հետ, և բաժանումը բավականին դժվար և m-քլորբենզոյաթթուն կարելի յե առանձնացնել համապատասխան ամինոդերիվատը դիազոտիզացիայի յենթարկելով,—մի ռեակցիա վորը լայն չափով կիրառված և հալոգեն բենզոյաթթուները պատ-

բաստելու համար։ Ֆոսֆոր պենտաքլորիդի և ոքսիբենզոյաթթվի փոխազդեցությունն այնքան հեշտ և հանդարտ չի ընթանում։ p-յոդոբենզոյաթթուն և p-բրոմբենզոյաթթուն սովորաբար պատրաստում են համապատասխան հալոգեն-ածանցյալներն օքսիդացնելով։

Ինչպես կարելի էր սպասել, բենզոյաթթվի թթվային բնույթը հալոգենի ներածումից աճեղանում է։ Հալոգեն-բենզոյաթթվի դիսոցման կոնստանտը՝ 10^4 K-ն, բենզոյաթթվի դիսոցման կոնստանտից մեծ է։ Բենզոյաթթվի համար 10^4 K-ն հավասար է 0,6-ի, o-քլորոբենզոյաթթվի համար՝ 13,2-ի, m-քլորոբենզոյաթթվի համար՝ 1,55-ի, իսկ p-քլորոբենզոյաթթվի համար՝ 0,93-ի։ Այս արժեքները ցույց են տալիս, որ քլոր ատոմը դիսոցման կոնստանտի վրա ամենից շատ ազդում է, երբ լինում է որթոդիրքում, և ամենից քիչ՝ երբ պարա դիրքում է, իսկ մետա միացության համար 10^4 K-ն իր արժեքով մոլչին տեղն է բռնում։

Նիտրոբենզոյաթթուներ

m-նիտրոբենզոյաթթուն բենզոյաթթվի նիտրացումից ստացված դյուրավար պրոդուկտն է. միաժամանակ առաջանում է մոտ 20 տոկոս o-նիտրոբենզոյաթթու և շատ փոքր քանակությամբ p-նիտրոբենզոյաթթու։ Որթո-միացությունն ամենից հաջող ստացվում է o-նիտրոտոլուոլի օքսիդացումից և բնորոշ է իր ուժեղ քաղցր համ ու։

Նիտրո-խմբի ներածումից դիսոցման կոնստանտ 10^4 K-դյալիսրեն մեծանում է։ Բենզոյաթթվի համար 10^4 K-ն 0,6 է, o-նիտրոբենզոյաթթվի համար՝ 61, 6, մետաթթվի համար՝ 3, 45, իսկ պարաթթվի համար՝ 3,96։ Այս թթուների հալման կետերն 148°, 141° և 241° են։

Սուլֆոբենզոյաթթուներ

343. o-բենզոլսուլֆոթթվի իմիդը՝ $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>NH$, որը հանդիսանում է o-սուլֆոբենզոյաթթվի իմին-դերիվատը, հայտնի է «սախարին» անունով։ Նա մոտ ավորապես հինգ հարյուր անդամ ավելի քաղցր է քան յեղեղնաշաքարը և այդ պատճառով յերբեմն փոխարինում է շաքարին։ Դիետային արժեք չունի, մարմնից դուրս է գալիս առանց փոփոխության։ Բենզոյաթթվի ուղղակի սուլֆոնացումից դրեթե բացառապես ստացվում է m-սուլֆոբենզոյաթթու. հասկանալի յե, որ այս պրոցեսը չի կա-

ըող կիրառվել «սախարին» պատրաստելու համար: Նա ստացվում է տոլուոլից, վորը քլորսուլֆոթթվի՝ $SO_2(OH)Cl$, միջոցով վոխարկվում է p-տոլուոլսուլֆոնիլ քլորիդի և o-տոլուոլսուլֆոնիլ քլորիդի խառնուրդի, ղլխավոր պրոդուկտը լինելով առաջինը: Որթո-քլորիդը փոխարկվում է իր սուլֆոնամիդին և այդ ժամանակ ամիդի ամիդ-խումբը կալիում պերմանգանատով օքսիդացնելով՝ ձևափոխվում է կարբոքսիլի: Այս թթուն ծծմբաթթվի միջոցով իր կալիումական ադից ազատելիս անմիջապես անջատվում և մեկ մոլեկուլ ջուր՝ կազմելով «սախարին».

$$C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} SO_2Cl \\ CH_3 \end{matrix}{}^{1}_{2} \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} SO_2\cdot NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow$$

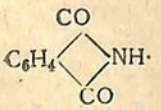
Տոլուոլ — o-տոլուոլսուլֆոնիլ քլորիդ

$$\rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} SO_2\cdot NH_2 \\ COOH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} > NH,$$

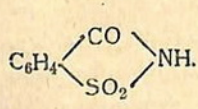
Բենզոյաթթվի o-սուլֆոնամիդ — «Սախարին»

«Սախարինը» սպիտակ բյուրեղային փոշի է, հալչում է 220°-ում, սառը չրում դժվար է լուծվում, տկտհոլում և եթերում հեշտությամբ և լուծվում: Նա վերցնում և մեկ մոլեկուլ ջուր՝ տալով o-սուլֆոբենզոյաթթվի սուլֆոնամիդը. վերջինս ղուրկ է քաղցր համից:

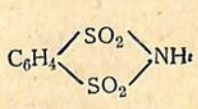
Թե ինչ կապ կա «սախարինի» քաղցր համի և նրա քիմիական կառուցվածքի մեջ, այդ մասին քիչ բան և հայտնի: Գոյություն ունեն նաև բոլորովին տարբեր քիմիական կազմություն ունեցող միացություններ, վորոնք ևս ունեն քաղցր համ, որինակ՝ «սախարինի» և ցիկլենաշաքարի մեջ քիմիական վոչ մի նմանություն չկա «Սախարինի» բենզոլի կորիզի ջրածին ատոմները տեղակալելիս սովորաբար համը քաղցրությունից փոխվում և դառնության հետաքրքրին այն է, վոր ֆտալամիդն անհամ է, «սախարինը» քաղցր, իսկ «թիոսախարինը», վորը կազմվում և «սախարինի» կարբոնիլ-խումբը սուլֆոամթով տեղակալելով, շատ ավելի քիչ քաղցրություն ունի քան «սախարինը»:



Ֆտալամիդ (անհամ)



«Սախարին» (շատ քաղցր)



«Թիոսախարին» (նախ քաղցր և ապա դառն)

344. *Մոնոբազի բթուներից ամենակարևորը օ-ոմի-բենզոյաթթուն կամ սալիցիլաթթուն է,* $C_6H_4<^{OH}_{COOH}{}^{1}_{2}$: *Նախ անուն առանում է սալիցինից,—մի գլուկոզիդ, որը գտնվում է ուռենու (salix) կեղևի և տերևների մեջ: Այս նյութի հիդրոլիզից առաջանում է սալիգենին և դեքստրոզ.*

$$C_{13}H_{18}O_7+H_2O=C_7H_8O_2+C_6H_{12}O_6:$$

Սալիցին — Սալիգենին — Դեքստրոզ

Սալիգենինն ալկոհոլ է, որը համապատասխանում է սալիցիլաթթվին. օքսիդանալով փոխարկվում է սալիցիլաթթվի

$$C_6H_4<^{OH}_{CH_2OH}\rightarrow C_6H_4<^{OH}_{COOH}:$$

Սալիգենին — Սալիցիլաթթու

Սալիցիլաթթուն վորպես մեթիլ եսթեր գտնվում է Gaultheria procumbens *բույսի յուղի մեջ: Դեղագործության մեջ գործածվող այս թթուն լերքինն առանում են այս բույսից: Սալիցիլաթթուն առանում են լավ յելքով որթո-կրեզոլը կաուստիկ ալկալիի հետ հալելով, վորպես օքսիդացնող վերցնելով աթթիճ պերոքսիդ.*

$$C_6H_4<^{CH_3}_{OH}\rightarrow C_6H_4<^{COOH}_{OH}:$$

Սալիցիլաթթուն արտադրվում է Կոլբեյի հնարած մի պրոցեսով, վոր կատարելագործել է Շմիտը. նատրիում ֆենոլատը ածխաթթու գազի հետ տաքացնում են ավտոկլավի մեջ մինչև 130°-ը:

Սովորական ջերմաստիճանում և 1 $\frac{1}{3}$ մթնոլորտ ճնշման տակ նատրիում ֆենոլատը և ածխաթթու գազը միանալով տալիս են նատրիում ֆենիլկարբոնատ՝

$$C_6H_5\cdot O\cdot Na+CO_2=C_6H_5\cdot O\cdot COONa:$$

Այս միացությունը սալիցիլաթթվի սինթեզի մեջ պետք է նկատել վորպես միջանկյալ պրոդուկտ: Նրա փոխարկումն այդ նյութի՝ ներկայացված է հետևյալ սխեմայով.

$$C_6H_4<^{O\cdot COONa}_{H}\rightarrow C_6H_4<^{OH}_{COONa}:$$

Սալիցիլաթթուն սպիտակ բյուրեղային փոշի է, սառը ջրում դժվարությամբ է լուծվում և հալչում է 159°-ում. Ջրուշությամբ տաքացնելիս չենթարկվում է սուբլիմացիայի, բայց մեծ մեծ բյուրեղներ են տարածում, քաղցրանում և ֆենոլի և ածխաթթու գազի։ Բրոմաջրի հետ տալիս է $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ փորժուլի մի նատրիումի։ Ցերկաքլորիդի հետ, երբ այդ ջրային լուծույթում թե ալկոհոլային, տալիս է մանիշակագույն գունավորում, իսկ ալկոհոլում լուծված ֆենոլը յերկաթ քլորիդի հետ մանիշակագույն գունավորում չի տալիս։ Սալիցիլաթթվի լուծույթը կալցիումի քլորիդի և ամոնիակի հետ տաքացնելիս նստում է հիմքային կալցիում սալիցիլատ՝ $C_6H_4 \begin{matrix} COO \\ O \end{matrix} Ca$. այս ռեակցիան հնարավորություն է տալիս սալիցիլաթթուն անջատելու իր իզոմերներից, որովհետև այս ռեագենտների հետ համապատասխան հիմքային աղ նրանք չեն տալիս։ Սալիցիլաթթուն ուժեղ անտիսեպտիկ նյութ է և գործածվում է անդամանյութեր և գաբինջրի նման խմիչքներ պահպանելու համար։ Նատրիում սալիցիլատը և ացետիլ-դերիվատը, որը կոչվում է ասպիրին՝ $C_6H_4 \begin{matrix} O \cdot CO \cdot CH_3 \\ COOH \end{matrix}$, ազատագործվում են բժշկության մեջ։

Թթուն մինչև 220°-ը տաքացնելիս անջատվում է ածխաթթու գազ և յուր կազմվող ֆենիլ սալիցիլատ.

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ COO\overline{|H|} \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} \overline{|OH|} \\ \overline{|CO_2|}\,H \end{matrix} = CO_2 + H_2O + C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ COOC_6H_5 \end{matrix}$$

Այս մետաթյունը գործածվում է փորպես անտիսեպտիկ և կոչվում է «սալոլ»։ 300°-ում նրա նատրիումական դերիվատը փոխարկվում է նատրիում ֆենիլսալիցիլատի.

$$C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ COOC_6H_5 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} OC_6H_5 \\ COONa \end{matrix}$$

m-օքսի բենզոյաթթուն և p-օքսի բենզոյաթթուն յերկաթ քլորիդի հետ գունավորում չեն տալիս. նրանց հիմքային բարիումական աղերն անլուծելի են։

Դիոքսի բրուներ

Պրոտոկատեխաթթուն $C_6H_3(COOH)^1(OH)^3(OH)^4$, մի դիոքսի բրու յեւ

Ստացվում է մի շարք խեժերից՝ վերմիններս հալելով կալիում կաբրոնատի հետ. այդ նյութը սինթեզում են կատեխոլն ամոնիում կարբոնատի հետ տաբայնելով։ Կարբոքսիլ խումբը հեշտությամբ կորզվի մեջ ներածելու մի այլ աչքի զարնող որինակ է այս. Ջրում լուծվում է ազատ կերպով։ Ռեդուկցում է արծաթի ամոնիակային լուծույթը, բայց չի կարող ռեդուց ցնդի սպինձ ալկալիական լուծույթը Ֆերլինգի հեղուկ տալիս է բնորոշ ռեակցիա՝ տալով կանաչ գույն, որը փոխվում է դապույտի, և վերջապես շատ նոսր նատրիում կարբոնատի լուծույթի ավելացումից կարմրում է։

Տրիոքսի բրուներ

345. Ամինոհայտնի տրիոքսի բրուն գալոթթուն է՝

$C_6H_2(COOH)^1(OH)^3(OH)^4(OH)^5$,

Գոնվում է թեյի և «դիվի-դիվի»-իմիջ։ Սովորաբար ստացվում է տանինը նոսր թթվով յեռացնելով։ Բուրեղանում է դեղնավուն ասեղնաձև բյուրեղներով, որոնք ջրում հեշտությամբ են լուծվում։ 337-ում հիշատակված և ջերմության ործած ազդեցության մասին այս թթվի վրա, թթուն կորցնում է ածխածին կրկնօքսիդ և կազմում է պիրոգալոլ։ Գալաթթուն վերականգնում է վոսկու և արծաթի աղերը և յերկաթ քլորիդի հետ տալիս է կապույտ-սև նստվածք։ Պիրոգալոլի նման ալկալիական լուծույթում դառնում է թույն՝ որսիդանալով ոդի թթվածնով։

Գալաթթուն դործածվում է կապույտ-սև թանաքի արդյունաբերության մեջ։ Այս նպատակի համար նրա ջրային լուծույթ խառնում են յերկաթային սուլֆատի լուծույթի հետ, որը պարունակում է շատ փոքր քանակությամբ ազատ ծծմբական թթու։ Առանց թթվի յերկաթային սուլֆատն արագ կերպով կ քիպանա ոդում՝ տալով գալաթթվի հետ թանձր սև նստվածք։ Այս որսիդացումն ուշանում է, երբ ավելացվում է չափազանց փոքր պրոպորցիայով ծծմբական թթու։ Թղթե հետ ջրվելիս ներկա կանվոչ ալյումինիումի որսիդը չեզոքացնում

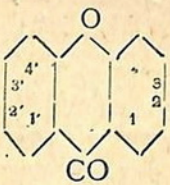
և ազատ ՔՔուն, որից հետո քանաքը չենքակա չե ոքսիդացմանն և և գերը չոբանալիս ստանում է խորը սև գույն։

Վորոշհետև չերկաքային սուլֆատի և դալաքՔվի լուծույքներըք խառնուրդն ունի ազատ գույն, դա համար խառնուրդին ավելացնում են ինդիգո-կարմրն, որպեսզի քարմ գերը յավ տեսանելի լինի։ Այս ներկանյութը գոչից գուրս լեկած թանաքին տալիս է սուք կապույա գույն, որը նկարագրված պրոցեսով փոխվում է խորը սևի։

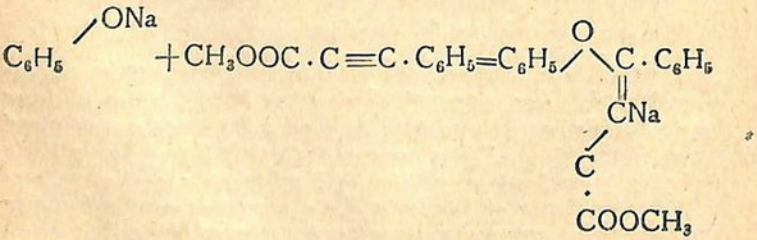
Բուսական ներկանյութեր չնվ տանիցներ

346. *Բուսական ներկանյութերը և տանիններըը կարևոր բնական պրոդուկտներ են՝ կապված սքոի բենզոյքՔԹուների հետ։ Բուսական ներկանյութերի մի զգալի մասը կապված է սալիցիլքՔվի հետ, որոնց մեծ մասը բնորոշ են լրենգ գեղին գույնով։ Նրանք դասակարգվում են երկու խմբերում՝ ֆաՑերոնցների և ֆլավոնցների, և հետազոտվել են գլխավորապես ֆեն կոատանենի կողմից։ ՍալիցիլքՔվուն քացախաքՔվային անհիդրիդի հետ խորհելիս նախ առացվում է սալիցիլքՔվի ֆենիլ եքերը՝*

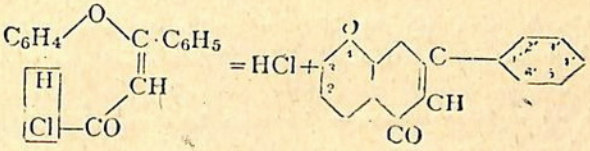
$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$, *որը հետազայում ջրի հեռացումով փոխարկվում է ֆաՑերոնի՝*



ՈոֆաՑերոնը կամ ՑնգկականՑ դեղինը քսանՔոնի մի դիոքսի գերիվաան է, որը յուրքանչյուր բենզոլական կորիզում ունի մեկ հիդրոքսիլ խումբ։ Ֆլավոնը կազմվում է մսՔիլ ֆենիլպրոպիոլաատը և նատրիումի ֆենոլատը կոնդենսացնելով.



Սապոնացնելով այս միջանկյալ պրոդուկտը և տեղակալելով Na-ը ջրածնով՝ ստացվում է համապատասխան չհագեցած թթուն։ Այս թթվի քլորիդն ալյումինիում քլորիդի ազդեցության տակ կոնդենսացիայի չենթարկվելով՝ տալիս է ֆլավոն, յելքը լինելով քանակական.

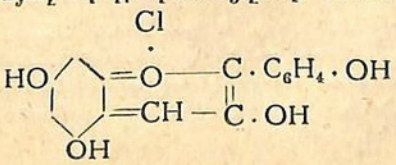


Ֆլավոն

Ֆլավոնների շարքին են պատկանում կրիզինը կամ 1 : 3-դիհիդրոքսի ֆլավոնը, վորը կազմավոր բողբոջի դեղին ներկանյութն է, լուտեոլինը կամ 1 : 3 : 3′ : 4′-տետրաոքսիֆլավոնը, և մորինը կամ 1 : 3 : 2′ : 4′-տետրոսիֆլավոնը և այլն։

Վիլշտաների նշանավոր հետազոտությունները ծաղիկների և մրգերի գունավորման սկզբունքի վերաբերյալ՝ պարզել են, վոր այդ նյութերի մեջ գտնվում են նաև պարա-օքսի բենզոյաթթու, պրոտոկատեխաթթու և գալաթթու։ Այս գունավոր նյութերը գլյուկոզիդներ են և ընդհանուր անունով կոչվում են անթոցիանիններ։ Նրանց եքսպերիմենտալ հատկություններից դժվար չափով հեշտանում է, վոր նրանք կազմում են լավ բուֆերացող ազդեցություն վորովհետև անթոցիանիններն ազոտ չեն պարունակում, Վիլշտաները այս ազդերը համարում են օրտոհիդրոքսիլի դերիվատներ (239)։

Ջրածին քլորիդի հետ տաքացնելիս անթոցիանինները քայքայվում են՝ տալով ածխաջրատ և բնորոշ գունավոր-կոմպոնենտներ, վորոնք հայտնի են վարդես անթոցիանիդիններ։ Բազմաթիվ գունավոր ծաղիկներից և մրգերից ստացված անթոցիանիդինները հետազոտությունները դարմանալի յեղրակացության են բերել։ անթոցիանիդինները բոլորն էլ պարունակում են նույն ատոմական խմբավորումը՝ վերևում բերված յերիք թթուների հետ միացած։ Որսոնիումի ազդերը, վորոնք կազմվում են ջրածնքլորիդի հետ, հետևյալ տիպի կառուցվածք ունեն.



$\equiv C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ խումբը, որն առաջանում է պարահիդրոքսի բենզոյաթթվից, տեղակալվում է պրոկաոտաեխաթթվի $\equiv C \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2$-ով, կամ դալաթթվի $\equiv C \cdot C_6H_2(OH)_3$ ով։ Բույսերի բազմապիսի հարուստ դույները մասամբ արդյունք են այս միացությունները թթուների հետ միանալով օքսոնիումի ածիր կազմելուն, և մասամբ էլ հիմքերի հետ միանալով ֆենոլատներ առաջացնելուն. բոլոր այս դերիվատներն ունեն տարբեր բնորոշ դույներ։ Ծծմբի ածղի կապույտ դույն առաջանում է անթոցիանինի մի ալկալի-մետաղային ածի ներկայությունից, Քարաքոսները նույնպես պարունակում են բնորոշ դունավորող նյութեր և այս պրոդուկտներից մի քանիսը սինթեզվել են օքսիթթուներից։ Եմիլ Ֆիշերն այս թթուներից պատրաստել և այս տիպի դերիվատների մի յերկար շարք և բնդհատուր կերպով այդ դերիվատներն անվանել է դեպսիդներ։ Մոլեկուլում ֆենոլկարբոքսիլթթվային մնացորդների թիվն արտահայտվում է հունական նախդիրներով. հայտնի յեն դի-, տրի-, տետրա-դեպսիդներ և այլն։ Վորպես որինակ այս տիպի սինթեզների կարելի յե բերել դիդեպսիդի կազմելը պարա-օքսի բենզոյաթթվից։ Ալկալիական լուծույթում ացետիլքլորիդը և այս թթուն ազդում են ըստ հետևյալ հավասարության՝

$$CH_3 \cdot COCl + NaO \cdot C_6H_4 \cdot COONa = CH_3 \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot COONa + NaCl,$$

Ացետիլ քլորիդ *+*

Պարա-օքսի բենզոյաթթվի ֆենոլիկ հիդրոքսիլը դառնալով վոչ ակտիվ, թթուն ֆոսֆորպենտաքլորիդի միջոցով կարելի յե փոխարկել իր քլորիդին. առաջացած պրոդուկտն ազդում է ալկալիական լուծույթում թթվի մի յերկրորդ մոլեկուլի վրա.

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl + NaO \cdot C_6H_4 \cdot COONa =$$
$$= CH_3 \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot COONa + NaCl,$$

Ստացված ացետիլ խումբը՝ $CH_3 \cdot CO-$, *տեղակալվում է ջրածնով՝ կազմելով դիդեպսիդ.*

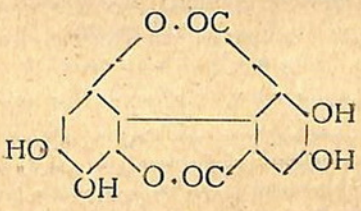
$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot COOH,$$

Բազմաթիվ ածիկներ և բուսական այլ մասեր, ինչպես, որինակ, տերևներն աշնանը, ունեն դեղին կամ նարնջագույն գույն։ Այս դույնն արդյունք է նեղկա յեղող առեպղնի դունավորող նյութի (Daucus carota), *վորը հայտնի յե կարոտին անունով։ Այս մի ածխաջրածին է՝* $C_{26}H_{38}$ *ֆորմուլով։*

347. Տանինները կամ տանինաթթուները շատ տարածված են ամրողջ բուսական աշխարհում. Ջրում հեշտությամբ են լուծվում, ունեն դառն համ լերկաթի աղերի հետ տալիս են սուր կապույտ կամ կանաչ նստվածք. կենդանիների մորթիները փոխարկում են կաշու և նատեցնում են սպիտակուցներն իրենց լուծութիններից:

Հայտնի չի տանինի լերևք խումբ. Այս նյութերի մեծ մասն ապրակից և կաղնու կեղևից ստացված տանինին: Սրանք կապված են նաև կոտեխինի հետ, մորը մի սպիտակ բյուրեղային նյութ է՝ հայտնի կառուցվածքով և կապմում է գավքիների գլխավոր մասը. վերջինս մի տանինանման մատերիալ է և գտնվում է Սումատրայում և ապրկից և անթոցիանիդիններին: Այս տանիններբ քթուների հետ տալիս են կարմիր գույն. մորուժ.

Տանինների մի լերկրորդ խումբը տար նոսր քթուների աղդեցու թյան տակ փոխարկվում է ելագաթթվի. Այս նյութն ունի



կառուցվածքը, ուսոի դեպսիդ է:

Այս լերկու խմբերի տանինների կառուցվածքն այնքան էլ հասկանալի չեն: Ցերրորդ խումբը կազմող սակավաթիվ տանինների շարքին և պատկանում նաև թանաքակաղինի տանինը: Այս նյութի կառուցվածքը դրված լրիվ կերպով լուսարանված է անալիզների և սինթեզների միջոցով. Նոսր ծծմբական քթվով տաքացնելիս ավելանում են ջրի տարրերը, քայքայվում այս տանինը գալաթթվի և գլյուկոզի. Այս լերկու միացութիւններից եմիլ Ֆիշերը սինթեզել և պենտագիգալիլգլուկոզ՝

$$C_6H_7)_6|C_6H_2(OH)_3\cdot CO\cdot OC_6H_2(OH)_2\cdot CO]_5 \text{ կամ } C_{76}H_{52}O_{46}:$$

Դեքստրոզ մնացորդ — Դիգալոիլ-մնացորդ

Այս նյութը ցուցաբերում է մեծ նմանություններ տանինին:

Ցրոցնասում ամենից առաջ գալաթթուն դիդեպսիդի, գալոիլգալթթվի փոխարկվելն է՝

$$(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot OC_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \\ COOH \end{matrix} ;$$

Այս թթվի քլորիդն, ազդելով դեքստրոզի վրա, կազմում է պենտատրիգալոիլ գլուկոզ։ Հավանորեն տանինը պենտատրիգալոիլ գլուկոզին անալոգ նյութերի խառնուրդ է։

Տանինն իր բնորոշ գոռն համը տալիս է մի շարք խմիչքների՝ օրինակ, չերկար ժամանակ չրուում մնացած թեյը, կաթ ավելացնելիս այս գառը համն անհետանում է, ցորովհետև տանինը կաթի մեջ գտնված սպիտակուցների հետ անլուծելի նյութեր է տալիս։

Տանինն սպիտակ, չերբեմն դեղնավուն ամորֆ փոշի չէ, չրում հեշտությամբ է լուծվում, ալկոհոլում շատ քիչ է լուծվում, իսկ եթերում բոլորովին չի լուծվում։ Նա աղեր է կազմում մետաղների հիդրոքսիների հետ և նատեցնում է մի շարք ալկալոիդներ իրենց չրային լուծույթներից, ինչպես ստրիխնինը և խինինն են (407)։ Հավանորեն նա պենտատրիգալոիլ գլուկոզին անալոգ միացությունների մի խառնուրդ է։

Տանինները կիրառվում են ժամկեթյան և կոշկադործության մեջ։ Նրանք պատրաստելիս մորթին հագեցնում են տանինով, առանց որի մորթին չէր տևի և կդառնար կարծր չեղկերանման նյութ կամ խանամո թյան դեպքում կհոտի։ Իսկ տանինով հագեցնելու դեպքում մորթին վաթսուն ու ճկուն է մնում և քիմիական քայքայման չի ենթարկվում։

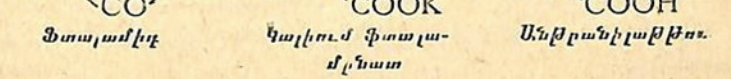
Կենդանու մորթը քաղկացած է չերեք շերտից—հիդերմիսից, կուտիկուլից և տարսից, կաշու վրա ածվող սասի կուտիկուլն ու հիդերմիսը և ճարպը հեռացնում են՝ մորթիները հոսող չրի մեջ կախելով և ապա դանակով քերելով։ Պատրաստում են մորթի-ներ հորիզոնական շերտերը և նրանց միջև դնում են կապնու կեղև կամ այնպիսի նյութեր, որոնք տանինն են պարունակում։ Այդ շերտերը տեղավորում են մեծ դեպքի կամ տաշտերի մեջ և այդ ամանները լցնում են չրով։ Վեց կամ ութ շաբաթից հետո մորթիները հանում են այդ ամաններից և դնում նոր տաշտերի մեջ, որոնք պարունակում են թարմ և ավելի բարձր վորակի կեղև։ Այս պրոցեդուրան շարունակվում է՝ հետզհետե բարձրացնելով կապնու կեղևի հյութի խտությունը, մինչև վոր կաշին լրիվ պատրաստ լինի։ Պրոցեսը տևում է չերկու կամ չերեք տարի՝ նայած մորթու հաստությանը։ Թե արդյոք կաշին լրիվ դաբաղվել է, թե վոչ, այդ կարելի է իմանալ նրա կտրվածքի տեսքից կամ նոսր քացախաթթվի ողնությամբ։ Թթվի հետ շփվելիս կաշին ներքնապես ուռչում է, այդ նշան է, վոր դաբաղումը դեռ լրիվ չէ։

Դաբաղման պրոցեսը հավանորեն կայանում է կոլոիդների

վոխադարձ ներգործելիս։ Մարմինը պարունակում է սպիտակուցներ, և դաբաղող նյութը նրանց մեջ այնպես է լուծվում, ինչպես մի կոլոիդ լուծվում է ջրի մեջ։ Այս յունթադրությունը հիմնվում է այն փաստի վրա, ըստ որի լուծույթի սառեցման կետն անփոփոխ է մնում։ Ամենից առաջ դաբաղող նյութը պարզապես ծծվում է մորթու կողմից, որովհետև նրան կարելի է ջրի միջոցով եքստրակցիայի յենթարկել։ Որոշ ժամանակ դաբաղման պրոցեսը շարունակվելուց հետո եքստրակցված պրոպորցիան նվազում է։

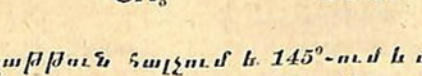
Ամինոբենզոյաթթուներ

Ամինոբենզոյաթթուներից *ամինոպարաները* որթ-ամինոբենզոյաթթուն կամ անթրանիլաթթուն է, որն առաջին անգամ առացվել է ինդիգոյի օքսիդացումից (404)։ Ունի ամֆոտերի հատկություն, և հիմքերի ու թթուների հետ ազեր է տալիս։ Ունի քաղցր համ և փոքր չափով անահեծանելի հատկություններ։ Առացվում է Հոֆմանի և Վանդորպի յեղանակով (259), այն է՝ ֆտալամիդով բրոմի և կալիում հիդրոքսիդի վրա ազդելով։ Վորպես սկզբնական պրոդուկտ առացվում է կալիումի ազը, որը հետո վոխվում է անթրանիլաթթվի.



Ֆտալամիդ — Կալիում ֆտալամիդնատ — Անթրանիլաթթու

Հետաքրքիր ինտրամոլեկուլային վերադասավորումից, որը կատարվում է ալկալիական լուծույթը յեռացնելով, որթո-նիտրոտոլուոլը ձևափոխվում է անթրանիլաթթվի.



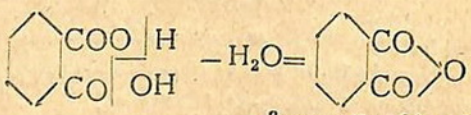
Անթրանիլաթթուն հալչում է 145°-ում և մեղմ կերպով տաքացնելիս յենթարկվում է սուբլիմացիայի՝ առանց քայքայվելու։ Ուժեղ տաքացումից դղալի չափով քայքայվում է՝ տալով ածխաթթու գազ և անիլին։ Լուծվում է ջրում և ալկոհոլում։ Վերևում բերված յեղանակով մեծ քանակություններով անթրանիլաթթու պատրաստում են ինդիգոյի տեխնիկական ներկանյութի համար, որի ժամանակ կալիում հիդրոքսիդի և բրոմի փոխարեն քլորակիր են գործածում։ Նրա մեթիլ եսթերն ունի

քազմաթիվ ծաղիկների բույրը և իր ուժեղ ու միաժամանակ դուրեկան հոտի շնորհիվ նա լայն չափով կիրառվում է պարֆյումերիայի արդյունաբերության մեջ։

Ֆտալաթթու

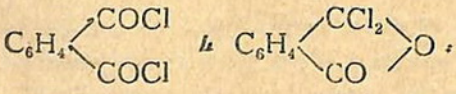
348. Ֆտալաթթուն բենզոլի orpo-դիկարբոքսիլաթթուն է։ Ունի $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\ ^1\\ COOH\ ^2\end{matrix}$ փորմուլը։ Ստացվում է օրթո-դիրքում երկու կողքի շղթա ունեցող արոմատիկ ածխաջրածինները կամ կողքի շղթայում ազոտասիրական պարունակող դերիվատները օքսիդացնելով։ Այս օքսիդացիայի ժամ քրոմաթթու գործածել չի կարելի, որովհետև քրոմաթթուն օրթո-դերիվատներն ամբողջովին քայքայում է ածխաթթու գազի և ջրի։ Ֆտալաթթուն դարձածվում է արհեստական ինդիգո պատրաստելու համար (405) և արտադրվում է նաֆթալինը (377)՝ $C_{10}H_8$, 400°-ից 500°-ում ողի թթվածնով օքսիդացնելով. վորպես կատալիզատոր գործածում են վանադիում պենտօքսիդ։

Ֆտալաթթուն բյուրեղային նյութ է, տաք ջրում, ալկոհոլում և եթերում լավ է լուծվում։ Ջուրի վորոշակի հավմանն կետ, վորովհետև տաքացնելիս ջուր է անջատվում, և տալիս է դեղնցիկ յերկար ասեղնաձև բյուրեղներով ֆտալային անհիդրիդի սուբլիմատ.



Ֆտալային անհիդրիդ

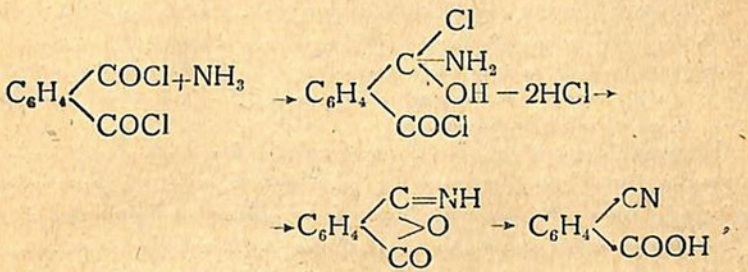
Ֆտալիլ քլորիդը պատրաստում են ֆոսֆորպենտաքլորիդի և ֆտալաթթվի փոխազդեցությունից։ Դոյություն ունեն նրա յերկու տավտոմերիկ ձևերը.



I. II.

Առաջին ձևն ստացվում է քլորիդի և թթվի ուղղակի փոխազդեցությունից և յերկրորդ մոլեկուլային և փոխարկվում այլուժինեում քլորիդի հետ տաքացնելով։ II ձևը շատ հեշտաս-

Թյամբ փոխարկվում է I ձևի։ Սրանց հավասար կիսերի մեջ նկատվում է զգալի տարբերություն. I-ը հալչում է 16°-ում, իսկ II-ը՝ 89°-ում։ Ամոնիակի և անիլինի վրա I-ը շատ ավելի արագ և ազդում քան II-ը. Թեև այսպես և այլ մի շարք ռեակցիաններում չերկու տավտոմերներն էլ առաջացնում են նման պրոդուկտներ։ Որինակ՝ ամոնիակի հետ ցիանոբենզոյաթթվի կազմվելը, որը ցույց է տրված հետևյալ սքեմայում՝

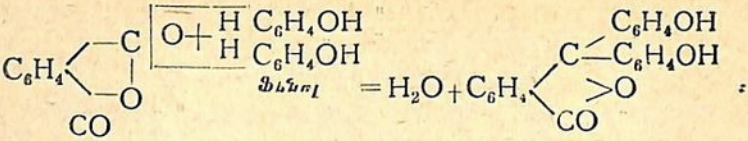


մինչդեռ իզոքլորիդն ազդում է այսպես՝

Այս մի հատկանիշը վերաբերմունքը վերին աստիճանի դժվարացնում է մաքուր քիմիական յուղանակներով յուրաքանչյուր իզոմերի ճիշտ կառուցվածքի վորոշումը։ Ոպտիկական հետազոտությունները ցույց են տալիս, վոր անմիջականորեն առաջացած պրոդուկտը հավանորեն պիտք է ունենա I ֆորմուլը։ Կարբոնիլ խմբին՝ >CO, անմիջականորեն միացած քլոր ատոմներն ունեն ավելի բարձր ատոմական ռեֆրակցիա, քան ածխածնին այլ կերպ միացած քլոր ատոմները։ O''-ի ատոմական ռեֆրակցիան <O-ի ատոմական ռեֆրակցիայից մեծ է։ Ուստի I կառուցվածքն ունեցող միացությունը պիտք է ավելի բարձր մոլեկուլային ռեֆրակցիա ունենա քան II կառուցվածք ունեցողը, և փորձերի միջոցով ավելի բարձր արժեք է ստացվում անմիջականորեն առաջացող և 16°-ում հալվող պրոդուկտի համար, քան այդ ստացվում է 89°-ում հալչող մյուս իզոմերի համար։

Ֆտալային անհիդրիդի կարբոնիլ խմբի թթվածինը կարող է մասնակցել նաև այլ ռեակցիաների, ֆենոլների և ծծմբական

Թթվի հետ այդ նյութը տաքացնելով՝ առաջանում են ֆտալեիններ.

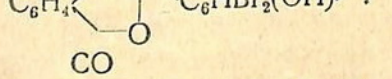


Ֆտալային անհիդրիդ — Ֆենոլֆտալեին

Ֆենոլֆտալեինը մի դեղնավուն փոշի է. նա ֆտալեինի շարքի ամենապարզ անդամն է և իր ֆենոլական հատկության շնորհիվ նա լուծվում է ալկալիական լուծույթներում՝ կազմելով գեղեցիկ կարմիր գույն, և ալկալիմետրիայի (374) համար հանդիսանում է գործուն ինդիկատոր։

Ռեզորցին ֆտալեինը կամ ֆլուորեսցեինը հայտնի է ալկալիական լուծույթում ցուցարերած դեղին կանաչավուն ֆլուորեսցենցիայով։ Նրա անունն առաջացել է այս հատկության շնորհիվ. այդ նյութը շատ նուրբ ռեակցիա է ֆտալային անհիդրիդի, ֆտալաթթվի և ռեզորցինի համար, ֆլուորոցինի ամենանշնչին քանակությունն անգամ ֆլուորեսցենցիա է ցուցաբերում։

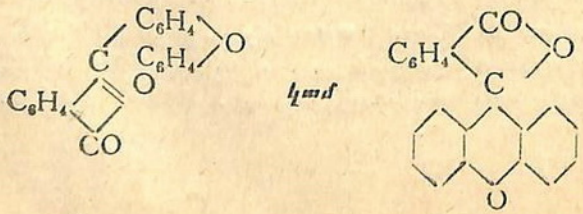
Ստացվում է ռեզորցինոլի և ֆտալային անհիդրիդի խառնուրդը 210° տաքացնելով. վորպես դեհիդրատոր վերցնում են ցինկ քլորիդ։ Բրոմը ֆլուորեսցեինը փոխարկում է tետրաբրոմֆլուորեսցեինի.



Նրա կալիումական դերիվատը՝ $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$, եոզին կոչված պեղեցիկ ներկն է։

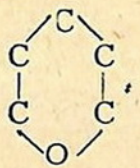
Ֆտալեիննների կառուցվածքը հետևցնում են տրիֆենիլմեթանի դերիվատների վրա խարկվելու նրանց հատկությունից (373)։

Ֆենոլֆտալեինի պատրաստման ժամանակ վորպես կողմնակի պրոդուկտ ստացվում է ֆլուորան, վորն անլուծելի է ալկալիներում։ Այս նյութն ունի

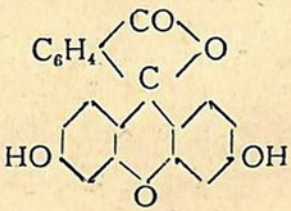


I. II.

Ֆորմուլը. յուրաքանչյուր ֆենոլ մնացորդները միացած են լինում ֆտալային անհիդրիդ-մնացորդին օրթո-դիրքերով և վոչ պարադիրքերով, ինչպես այդ տեղի է ունենում ֆենոլ ֆտալեինի ժամանակ։ Ֆլուորանը պարունակում է պիրոնի-կորիզ.



Ֆլուորեսցեինը դիհիդրոքսի ֆլուորան է և ունի



Ֆորմուլը՝

349. Ֆտալամիդը $C_6H_4\begin{matrix}CO\\>NH\\CO\end{matrix}$, կիրառվում է առաջնային ամիններների սինթեզի մեջ, ուսան կարևոր միացություն է։ Մտացվում է չոր ամոնիակը տաքացրած ֆտալային անհիդրիդի վրայով անցկացնելով։ Ամինո-ջրածինը կարող է տեղակալվել մետաղներով. կալիի ալկոհոլային լուծույթի վրա կալիում հիդրոքսիդ ավելացնելիս անջատվում է նրա կալիումական միացությունը։ Կալիում ֆտալամիդն ալկիլ հալիդով ազդելիս մետաղը փոխարինվում է ալկիլով, և այդ պրոդուկտը կամ ալկալիով տաքացնելիս ստացվում է առաջնային ամին, վորն ազատ է լինում կրկրորդային և երրորդային ամիններից.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\>N\\CO\end{matrix}\xrightarrow{K+Br.}C_nH_{2n+1}\rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CO\\>N\\CO\end{matrix}\cdot C_nH_{2n+1}\rightarrow$$

Կալիում ֆտալամիդ

$$\rightarrow C_6H_4\begin{matrix}COONa\\COONa\end{matrix}+NH_2\cdot C_nH_{2n+1}.$$

Այս ռեակցիայում կարելի է վերցնել դանադան սուբստիտուենտներով ալկիլ հալիդներ, եթե նրանց պարզում առաջանում է $CH_2Br \cdot CH_2Br$, բրոմէթիլամին՝ $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. հիդրօքսիմոհիդրոնի,—$CH_2Br \cdot CH_2OH$—դեպքում առաջանում է ամինոէթիլ ալկոհոլ կամ օքսիէթիլամին՝ $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, և այլն, կոլայնի մասին հիշատակված է 1860-ում։ Մի այլ օրինակը հանդիսանում է Եմիլ Ֆիշերի օրնիթինի սինթեզը (43)։ Դրա համար կալիումի ֆտալամիդը շփման մեջ են դնում տրիմեթիլենբրոմիդի հետ.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N\left|\bar{K}\overline{+}\overline{Br}\right| \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br,$$

Առաջված միացությունն ազդելով դիեթիլ մոնոնատրիումալոնաթթվի վրա՝ տալիս է $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$,

Երբ հիդրոդային ջրածին ատոմը տեղակալված է լինում բրոմով։ Սապոնացումից և ածխաթթու գազի հեռացումից առաջվում է

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH;$$

Ջրային ամոնիակի հետ տաքացնելիս բրոմ ատոմը տեղակալվում է ամինոխմբով։ Այնուհետև խիտ քլորաջրածնական թթվով տաքացնելով կստացվի որնիթին.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH =$$
$$+2OHH$$
$$= C_6H_4{<}^{COOH}_{COOH} + H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH.$$
Որնիթին

Այս օրինակները ցույց են տալիս, որ այս կերպով կարելի է պատրաստել բազմաթիվ տարբեր սուբստիտուենտներով առաջնային ամիններ։

Մետաֆտալաթթու եվ տերեֆտալաթթուներ՝

$C_6H_4(COOH)_2$ (1 : 3) և (1 : 4)

350. Մետաֆտալաթթուն կարող է առաջվել մետա դիրքում երկու կողքի շղթա պարունակող միացություններն օքսիդացնելով (նչպես նաև կամֆորա՝ կոլոֆոնիում) ազոտական թթվով օքսիդացնելով։ Ջրում դժվար է լուծվում և անհիդրիդ չի տալիս։

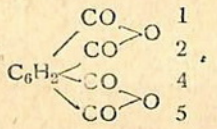
Տերեֆթալաթթուն կարելի չի պատրաստել զանազան չեզոնակներով, որոնցից մեկը տերպենտինի օքսիդացումն է։ Ջրում, ալկոհոլում և եթերում գրեթե չի լուծվում։ Սովորական ճնշման տակ չի հալչում, բայց բարձր ջերմաստիճանում չենթարկվում է սուբլիմացիայի առանց քայքայման։ Մետաֆթալաթթվի նման անհիդրիդ չի կազմում։

Բարձր բազմանիստ թթուներ

Հայտնի չեն սրիկարբոքսիլային, տետրակարբոքսիլային, պենտակարբոքսիլային և հեքսակարբոքսիլային թթուներ։ Սրանցից ամենահանշանավորը հեքսակարբոքսիլային մելիտաթթուն է, որը կազմում է մեղրաքար հանքի մի մասը։ Մաղրաքարը մելիտաթթվի ալյումինիումական աղն է և ունի

$$C_{12}O_{12}Al_2,18H_2O$$

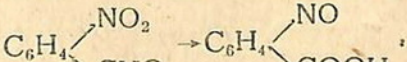
ֆորմուլը։ Բյուրեղանում է դեղնավուն քառակուսի ոկտաեդրիտով։ Մելիտաթթուն ստացվում է փայտածուխը կալիում պերմանգանատի ալկալիական լուծույթով օքսիդացնելով։ Բյուրեղանում է դեղնցնող տանինանման բյուրեղներով և աղատ լուծվում է ջրում ու ալկոհոլում։ Տաքացնելիս նրանից հեռանում են երկու մոլեկուլ ածխաթթու գազ և երկու մոլեկուլ ջուր — կազմելով պիրոմելիտական պենիդրիդ՝



Այս նյութը վերցնելով ջուր — տալիս է պիրոմելիտաթթու՝ $C_6H_2(COOH)_4$։

VIII. ՍՈՒԲՍՏԻՏՈՒՑՎԱԾ ԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐ

351. *Բենզալդեհիդի նիտրացիայից առաջացած գլխավոր միացությունը անուա-նիտրո բենզալդեհիդն է, ուակցիայում վորպես կողմնակի պրոդուկտ ստացվում է 20 տոկոս օրթոնիտրոբենզալդեհիդ։* Օրթո-միացություն առանձնացնելու ամենահարմար կահարմար յեղանակը համարվում է մանգանդիոքսիդով և ծծմբական թթվով օրթոնիտրոտոլուոլի օքսիդացումը։ Ալեհի լույսի տակ արագ ձևափոխվում է օրթո-նիտրոբենզոյաթթվի։



Ոճալդեհիդներ

Ոճալդեհիդներն արհեստականորեն ստացվում են մի ընդհանուր սինթեզով յեղանակով։ Դրա համար փենոլի եթերային

լուծույթը շփման մեջ են դնում անջուր եթեր ջրածնի և քլոր ջրածնի հետ. յերբեմն ցանկալի յե ավելացնել ցինկ քլորիդ, վորը կատարում է կոնդենսող ագենտի դեր։ Սինթեզի այս յեղանակը հայտնաբերել է Գաուերմանը, և կոչվում է նրա անունով։ Վորպես միջանկյալ պրոդուկտ կազմվում է ամիդի հիդրոքլորիդ, վորը յերբեմն կարելի յե անջատել.

$$C_6H_5OH+HCN+HCl=C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH:NH,HCl\end{matrix}$$

Տաք ջուրն այս իմիդ-ազը փոխարկում է հիդրոքսի ալդեհիդի և ամոնիում քլորիդի.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH:NH,HCl\end{matrix}+H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}+NH_4Cl,$$

Այս որինակում ֆենոլից ստացվում է պարա-հիդրոքսի բենզալդեհիդ։

Սալիցիլալդեհիդը՝ $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\{}^{1}H\\{}^{2}C=O\end{matrix}$, գտնվում է ասպիրակի (spiraea) ցնդող յուղի մեջ։

Արհեստականորեն ստացվում է Տիմանի և Ռայմերի սինթեզի միջոցով, վորը հանդիսանում է մի այլ ընդհանուր ռեակցիա արոմատիկ ոքսի ալդեհիդներ ստանալու համար։ Ռեակցիան կատարվում է ֆենոլների վրա քլորոֆորմով և կալիումհիդրոքսիդով ազդելով.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\[H+Cl]\,CHCl_2\end{matrix}\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}{}^{1}OH\\H\\{}^{2}C=O\end{matrix},$$

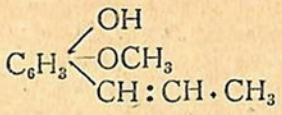
Սալիցիլալդեհիդ

Օրթո-հիդրոքսի ալդեհիդները մաշիկը նեղկում են խորը դեղին գույնով։

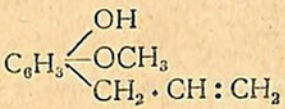
Նյութերի այս դասին է պատկանում վանիլինը՝

$$C_6H_3<\begin{matrix}{}^{1}H\\C=O\\{}^{3}OCH_3\\{}^{4}OH\end{matrix},$$

վորը հանդիսանում է պրոտոկատեխալդեհիդի մեթիլ եթերը։ Վանիլի արոմատիկ բույրը պատկանում է այս նյութին։ Նա արտադրվում է իզոեվգենոլից՝

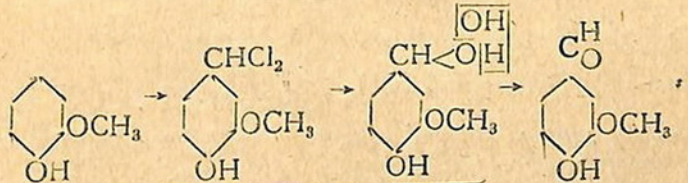


ոզոնով օքսիդացնելով։ Իզոևգենոլն առաջվում է եվգենոլը՝



ալկոհոլային կալիում հիդրոքսիդով չեռացնելով, վորի ժամանակ կողքի շղթայում տեղի չի ունենում կրկնակի կապի դիրքի փոփոխություն։ Եվգենոլը մեխակների յուղի գլխավոր մասն է կազմում։

Վանիլինը սինթեզել են Ռայմերի յեղանակով, գվաիակոլի (336) վրա նատրիում հիդրոքսիդով և քլորոֆորմով ազդելով.



Միջանկյալ պրոդուկտ

Վանիլին

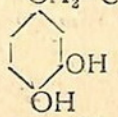
Պիպերոնալը հիշատակված է 353-ում։

IX. ՊՈԼԻՕՔՍԻՖԵՆԻԼԵՆ ԲԵՆԶՈԼԻ ԴԵՐԻՎԱՏՆԵՐ, ՎՈՐՈՆՑ ՄՈՒԲՍՏԻՏՈՒՆՆԵՐԸ ԳՏՆՎՈՒՄ ԵՆ ԿՈՂՔԻ ՇՂԹԱՅՈՒՄ

352. Պառասխի ֆենիլ պրոպիոնաթթուն՝ $C_6H_4<^{OH}_{CH_2\cdot CH_2\cdot COOH}$, շնորհիվ ֆիզիկի հետ ունեցած իր ազգակցության, համարվում է վորոշ չափով կարևոր նյութ։ Տիրոզինն առաջվում է սպիտակուցները, ինչպես՝ ձվի սպիտակուցը, յեղյուրը և մազը քլորջրածնական կամ ծծմբական թթվի հետ յեռացնելով։ Նրա համպիրիկ ֆորմուլն է $C_9H_{11}O_3N$, իսկ կառուցվածքային ֆորմուլը՝ $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C<^{H}_{NH_2}$, այսինքն նա հանդիսա-

նում է պարա-օքսիֆենիլ պրոպիոնաթթվի 1-ամինոթթուն։ Լինելով ամինոթթու՝ ազոտը և տալիս է՛ թթուներին, և՛ հիմքերին։

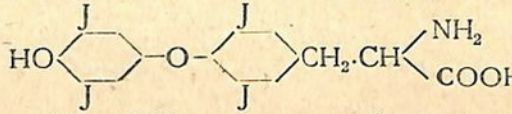
Տիրոզինը տիրոզինալ ննդիմի ազդեցությամբ օքսիդացնելիս առաջանում են մի շարք կարմիր, թուխ կամ սև գույներով կայուն նյութեր, որոնք կոչվում են մելանիններ։ Բարձր կարգի կենդանիների և մարդու մազի գույնն առաջանում է 3 : 4-դիօքսի ֆենիլալանինի՝



,

ննդիմատիկ օքսիդացումից։ Այս նյութն առաջվում է ձիու բակլա (Vicia faba) կոչված բույսի պաճճներից։

Թիրոքսինը գլխավոր դեր է խաղում թիրոիդ գեղձում, մի որդան, որը յենթակա յի կույթը (վրի ուռուցք) կոչված հիվանդության։ Այս մի իոդո-նուկլիսան է տիրոզինի և ունի



ֆորմուլը։

Թիրոքսինի սինթեզը կատարել է Հարինգտոնը։

Որթ-ոքսիցինամաթթուն $C_6H_4<^{OH}_{CH:CH\cdot COOH}$, գոյություն ունի յերկու ձևերով, որոնք մեկ ձևից մյուսը շատ հեշտությամբ են փոխվում։ Այդ ձևերից մեկը կոչվում է կումարաթթու, իսկ մյուսը՝ կումարինաթթու։ Յերկրորդ թթուն ազատ վիճակում հայտնի չէ, այլ հայտնի յին նրա աղերը, որոնցիեանց վոր նա անջատվում է աղերից, մեկ մոլեկուլ ջուր և կորցնում, և առաջացնում կումարինի անհիդրիդը։ Կումարաթթուն նրանից տարբերվում է համապատասխան անհիդրիդը չառաջացնելով, ըրի հեռացումից տալիս է կումարին, որն ալկալիների ազդեցությունից փոխարկվում է կումարինաթթվի աղերի։

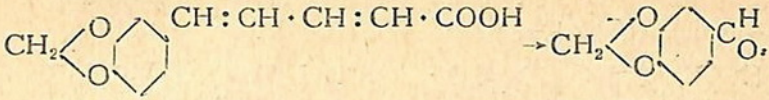
Կումարինը կարելի յե ստանալ սըր Ուիլիամ Պերկինի սինթեզին անալոգ յեղանակով (328) սալիցիլալդեհիդից։ Վորպես սկզբնական պրոդուկտ առաջվում է ացետիլկումարաթթու՝

$$C_6H_4<^{O\,|\,C_2H_3O}_{CH:CH\cdot CO\,|\,OH},$$

որը տաքացնելիս փոխարկվում է կումարինի. քայքայաթթուն հեռանում է։

353. Պիպերինի (390) քայքայումից վորպես քայքայման պրոդուկտ առաջվում է չհագեցած պիպերինա կամ 3 : 4-մեթիլեն-

դիօքսիցինամենիլակրիլաթթու՝ $C_{12}H_{10}O_4$, որ օքսիդացումից պիպերինաթթուն փոխարկվում է պիպերոնալի համ հելիոտրոպինի՝



Պիպերինաթթու Պիպերոնալ

Այս նյութի կառուցվածքն ապացուցվում է իր սինթեզից, որը կատարվում է պրոտոկատեխալդեհիդի վրա մեթիլեն յոդիդով և ալկալիով աղդելով.

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_3\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix};$$

Պիպերոնալը հալչում է 37°-ում, եռում է 263°-ում և ունի ճիշտ հելիոտրոպների հոտի նման հոտ։ Նատրիում հիդրոքսիդի ներկայությամբ պիպերոնալն ացետալդեհիդի հետ կոնդենսացիայի ենթարկվելով առաջացնում է պիպերոնիլակրոլեին։

$$CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>C_6H_3\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}+CH_3\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}=$$

$$=CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}+H_2O.$$

Պերկինի սինթեզի եղանակով (328) պիպերոնիլակրոլեինի վրա նատրիում ացետատով և քացախանհիդրիդով աղդելիս՝ այդ նյութը փոխարկվում է պիպերինաթթվի.

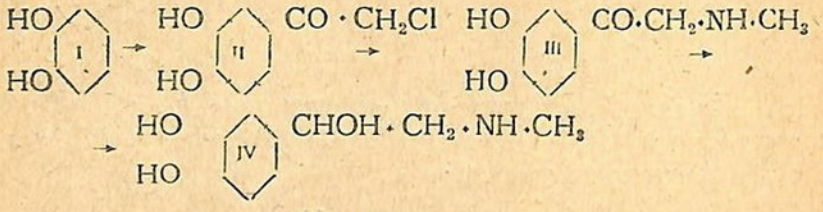
$$CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}+CH_3\cdot COOH=$$

$$=CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot COOH+H_2O.$$

Ադրենալինը կամ սուպրառենինը՝ $C_9H_{13}ON$, պատրաստում են ձիերի և այլ կենդանիների երիկամների վրա գտնվող գեղձերից։ Այս բնորոշ և իր ուժով հետաքրքրական հատկություններով նրա օքսիդացումից առաջանում է պրոտոկատեխաթթու և նատրիում հիդրոքսիդի հետ թորելիս տալիս է մեթիլամին։ Բենզոիլ քլորիդի հետ կազմում է տրի բենզոիլ-դերիվատ։

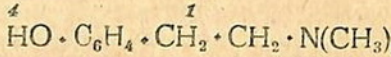
Նա առացվում է սինթետիկ եղանակով։ Քլորացետիլ-քլորիդով պիրոկատեխոլի վրա աղդելիս (I) առաջանում է ֆե-

ռացեթիլ կատեխոլ (II)։ Վերջինս մեթիլամինի հետ տալիս է ամինոկետոն (III), որը վերականգնվելով փոխարկվում է ադրենալինի (IV)։



Ադրենալին

Ֆենոլային բնույթի բազմաթիվ օրգանական հիմքեր ֆարմակոլոգիական արժեքավոր հատկություններ ունեն։ Այս դասին է պատկանում նաև նորեենիրը՝



որը դանվում է ծլած գարու մեջ, և տիրամինը՝ $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$։ Տիրամինի կառուցվածքն ապացուցվում է ջերմության միջոցով ածխաթթվինից առաջանալու փաստից, որի ժամանակ անջատվում է ածխածին երկնօքսիդ.

Պարա-հիդրօքսի-ֆենիլէթիլամին

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐԻԵՆՏԱՑԻԱՆ

354. Որիենտացիա ասելով այսօրվ պետք է հասկանալ բենզոլի-ողակում կողքի-շղթաների կամ տեղաբաժանությունների բոնած հարաբերական դիրքերի վորոշումը։ Նախընթաց էջերում տրված է բենզոլի համեմատաբար կարևոր մի շարք տեղաբաժանության-դերիվատների նկարագրությունը, այժմ անհրաժեշտ է տալ բենզոլի դերիվատներում տեղակալող խմբերի և ատոմների դիրքերը վորոշելու եղանակների մասին մի ընդհանուր համառոտ ակնարկ։ Այս եղանակները հիմնված են երկու գլխավոր սկզբունքների վրա։

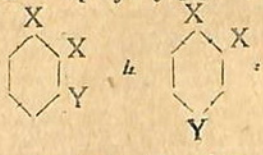
1. Դիրքի հարաբերական վարունակը.— Անհայտ դիրքով տեղաբաժանությունը պարունակող միացության մեջ տեղաբաժանության դիրքերը հայտնի են, տեղաբաժանությունները պետք է ունենան այն դա-

տավորումը, ինչ վոր նրանց փոխարինող յերկրորդի տեղաստիճանները։ Վորպեսզի ապացուցվի մի նյութի կառուցվածքը, ինչպես յերկաք քսիլոլներից մեկն ու մեկն է, դրա համար որքան-դացնում են այդ ածխաջրածինը։ Յուրահատուկ ֆտալոթթվի առաջացումը ցույց է տալիս քսիլոլում քննության յենթակա մեթիլ-խմբերի դիրքը. նկարկե պետք է հայտնի լինի կարբոքսիլ խմբերի դիրքը յերկաք ֆտալոթթուներում։

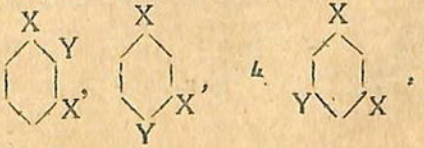
Այս յեղանակը կիրառելու համար անհրաժեշտ է դիտենալ տեղաստիճանների դիրքերը մի քանի միացություններում։ Բայց այդ՝ յուրաքանչյուր տեղաստիճանի ամբողջ ռեակցիայի ընթացքում պետք է պահպանի իր դիրքը. և փորձերը ցույց են տվել, վոր ընդհանրապես նրանք պահում են իրենց դիրքը, թեև մի քանի ռեակցիաներում կողքի շղթան փոխում է իր դիրքը (332 և 333)։ Կասկածելի դեպքերում, սեպհ յեղրակացություններից խուսափ տալու համար, յերբեմն անհրաժեշտ է տառեղծել դիրքի վորոշման ճշտությունը՝ փոխարկելով նյութը մի այլ միացության։

2. Դիտի բացարձակ վորոշումը. — *Այս յեղանակով վորոշում են տեղաստիճանների դիրքը՝ առանց տեղաստիճանների դիրքերը հայտնի միացությունների փոխարկման ոգնությանը դիմելու։ Սրա հիմնական յեղանակը կհանների ակզբունքն է։ Ըստ այդ կանոնի հնարավոր և վորոշել յերկու տեղաստիճանի պարունակող $C_6H_4X_2$ նյութերի որթո, մետա կամ պարա-միացությունները լինելը։ Այդ պրոցեդուրան կատարվում է հետազոտման յենթակա նյութի համապատասխան տրիտեղաստիտուցիոն-պրոդուկտների թիվը վորոշելով։*

$C_6H_4X_2$ որթո-միացության մեջ մի յերրորդ խումբ՝ Y, ներածելիս առաջանում է միայն յերկու իզոմեր՝



Մետա-միացության մեջ մի յերրորդ խումբ ներածելիս հնարավոր է դառնում յերեք իզոմերների առաջացում՝



Պարա-միացության դեպքում յերրորդ խմբի ներածումից առացվում է միայն մեկ արիսուբստիտուցիոն-պրոդուկտ։

Բացի այս ընդհանուր պրոցեդուրայից, գոյություն ունեն նաև մի քանի հատուկ յեղանակներ, վորոնցից մի քանիսը բերված են այստեղ։ Մենք կտեսնենք, վոր այս յեղանակները, ինչպես և կեռների յեղանակը, միևնույն յեղրակացության են հանգում։

1. Որթո-միացությունների դիրքի բացատրական վորոշումը

335. *Որթո-շարքում դիբրոմօքսինոլոլի կառուցվածքը (հալչում է 5,6°-ում) վորոշվել է կեռների սկզբունքի միջոցով, վորովհետև այդ նյութը տալիս է յերկու իզոմերիկ նիտրո-դիբրոմօքսինոլներ։ Այս յեղանակով և հատատաված նաև քսիլոլներից մեկի կառուցվածքը, վորը յեռում է 142°-ում և հալչում—28°-ում. այդ նյութն ազոտական թթվի վրա ազդելով՝ տալիս է յերկու իզոմերիկ նիտրոքսիլոլներ։ Այս քսիլոլն օքսիդացումից փոխարկվում է ֆտալաթթվի, վորն ապացուցում է այդ թթվի որթո միացությունը լինելը։*

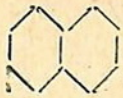
Նավթալինի (377), $C_{10}H_8$, օքսիդացումից ֆտալաթթու առանալը նույնպես ցույց է տալիս, վոր այդ թթվի կարբոքսիլ խմբերը դտնվում են որթո-դիրքում։ Այս ռեակցիան ցույց է տալիս, վոր նավթալինն ունի $C_6H_4<C_4H_4$ կառուցվածքը, այսինքն C_4H_4 խումբը բենզոլի կորիզին միացած և լինում յերկու տեղով։ Նավթալինն ազոտական թթվի հետ կազմում է նիտրոնավթալին, վորն օքսիդացումից փոխարկվում է նիտրոֆտալաթթվի։ Ուստի C_4H_4 խումբը փոխվել է յերկու կարբոքսիլ-խմբերով.

$$NO_2 \cdot C_6H_3<C_4H_4 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix},$$

Նիտրոնավթալին — Նիտրոֆտալաթթու

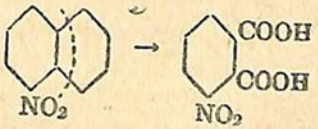
Նիտրոխմբի ռեդուկցումից և ամինոնավթալինի օքսիդացումից առացվում է ֆտալաթթու, վորը ցույց է տալիս, վոր

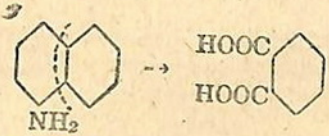
C_4H_4 խումբը բենզոլի երկու ածխածնային առոմների հետ կազմում է մի երկրորդ բենզոլի ողակ, և նավթալինն ունի



ֆորմուլը։

Նիտրոնավթալինի և ամինոնավթալինի օքսիդացիան ներ-կայացված են հետևյալ սխեմաներով՝



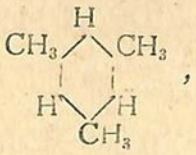


Ուսած ֆտալաթթուն պետք է լինի որթո-միացութ յուն, որովհետև յերեք նա ունենար մետա կառուցվածք, նավթալինը կունենար

ֆորմուլը, և այդ յենթադրութ յունը հակասութ յուններին մեջ կընկներ, որովհետև այդ դեպքում նիտրոնավթալինի և ամինոնավթալինի օքսիդացումից բենզոլի դերիվատ չեր առաջանար։

2. Սեռամիացութ յուճների դիերի բացարձակ վոռոշումը

356. Լաղերութ յուն ասպացուցեց, որ մեղխիլինը ներ-կայացնում է սիմետրիկ տրիմեթիլ բենզոլ (1 : 3 : 5)։ Յերե այս միացութ յունն ունի



,

կառուցվածքը, անմիջականորեն բենզոլ ողակին միացած յերեք ջրածնի ատոմները պետք է լինեն հավասար արժեքի։ Սրանց հավասար լինելուս ապացույցը կհաստատի մեզիտիլենի կառուցվածքը։

Հաղնքուրդն այդ հավասարության դոյությունն ապացուցում եր հետևյալ ձևով։ Մեզիտիլենի նիտրացումից ստացվում է դինիտրոմիացություն, և յերեք այդ ածխաջրածինը նկարագրվի

$$\overset{a\ b\ c}{\text{I. } C_6(CH_3)H\ H\ H},$$

ապա այս դերիվատի համար կամայական կարելի յե ընդունել հետևյալ կառուցվածքը.

$$\overset{a\ \ b\ c}{\text{II. } C_6(CH_3)_3NO_2NO_2H}:$$

Դինիտրո միացության նիտրոխմբերից մեկը անդուկցվում է և ամինո-միացությունը փոխարկվում է ացետիլ-դերիվատի, որը, յենթադրվում է, որ ունի III կառուցվածքը.

$$\overset{a\ \ \ b\ \ \ c}{\text{III. } C_6(CH_3)_3NO_2(NHC_2H_3O)H}:$$

Այս նյութը կարելի յե նորից նիտրացնել, և արդյունքը կլինի

$$\overset{a\ \ \ b\ \ \ c}{C_6(CH_3)_3NO_2(NH\ C_2H_3O)NO_2}:$$

Սապոնացման, այնուհետև դիազոտիզացման և այլն միջոցով հնարավոր է այս դերիվատից հեռացնել ացետիլամինոխումբը՝ $NH(C_2H_3O)$ Ստացվում է դինիտրո մեզիտիլեն, ունենալով

$$\overset{a\ \ b\ \ c}{C_6(CH_3)_3NO_2HNO_2},$$

Այս վերջին պրոդուկտը նման է սկզբնական դինիտրո-պրոդուկտին, որի նիտրոխմբերը գտնվում են a և b դիրքերում։ Հետևաբար $H^b=H^c$։

Նիտրոմեզիտիլեն՝ a:b, ունի ացետիլ-միացությունը, որը նկարագրված է III ֆորմուլով. այդ մի հավելյալ ապացույց է H^a-ի և H^b-ի հավասար լինելուն։ Դիազո-ռեակցիայով ամինոխումբն հեռացումից ստացվում է IV ֆորմուլի մի միացություն՝

$$\overset{a\ \ b\ c}{\text{IV. } C_6(CH_3)_3NO_2HH}:$$

Վերականգնումից և ացետիլացումից այդ միացությունը փոխարկվում է ացետիլսպիտինի.

$$\overset{a\ \ \ \ b\ c}{C_6(CH_3)_3NH(C_2H_3O)HH}:$$

Այս ևս կարող է նիտրացվել, որից ստացվում է

$$C_6(CH_3)_3{}^{a}NH\,{}^{b}(C_2H_3O)\,{}^{c}NO_2H\,:$$

Այս միացության նիտրո խմբի b-ում կամ c-ում լինելը տարբերություն չի առաջացնում, որովհետև այս դիրքերի հավասարությունն a-ի նկատմամբ արդեն ապացուցված է։

Վերջին նյութից ացետիլաֆինոխմբի հեռացումից ստացվում է մոնոնիտրոմեզիտիլեն, որը նման է IV միացությանն։ Ուստի a=b=c, և յուրաքանչյուր տոմների հավասարության վերաբերյալ ապացույցը լրիվ է։

Մեզիտիլենի հայտնի կառուցվածքից հնարավոր է հետևցնել քազմաթիվ այլ միացությունների կառուցվածքը։

Որինակ՝ մեզիտիլենը մոնոնատրի օքսիդացումից տալիս է մեզիտիլենաթթու

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\CH_3\\CH_3\end{cases}\,;$$

Վերջինս կրի հետ թորելիս վոխարկվում է քսիլոլի, և այս ցույց է տալիս, որ քսիլոլը մետա-միացություն է։ Մետա-քսիլոլն օքսիդացումից վոխարկվում է մետաֆտալաթթվի։ Այստեղից հետևում է, որ այդ թթվի մեջ կարբոքսիլ խմբերն ունեն մետա-դիրք։ Դիրքերի այս վորոշումները լրիվ կերպով հաստատվել են կոնների սկզբունքի ոգնությամբ։ Նախ նկատել և յուրաքանչյուր նիտրոքսիլոլ, որոնց մեթիլ-խմբերի դիրքը նման է մեզիտիլենաթթվից ստացված քսիլոլի մեթիլ-խմբերի դիրքին։

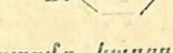
Այլ մետա-միացություններից, որոնց սուբստիտուենտների դիրքը հաստատվել է անմիջականորեն, բերենք դիբրոմօրենզոլը, որը յեռում է 220°-ում։ Կեռներն ապացուցել է, որ դոյություն ունի յերեք իզոմերիկ տրիբրոմօրենզոլ և յերեք նիտրոդիբրոմօրենզոլ, որոնք համապատասխանում են այս նյութին։ Այստեղից յեզրակացվում է, որ ֆենոլին դիամինը, որը հալչում է 62°-ում, կարող է ստացվել յերեք տարբեր դիամինոբենզոյաթթվից ածխածնի երկօնոքսիդը հեռացնելով, հետևաբար այն պետք է լինի մետա-միացություն։

3. Պարա-միացությունների դիրքի բացառման վորոշումը

357. Կեռների սկզբունքը մեծ նշանակություն ունի նաև

պարաշարքի անդամներից մի քանիսի կառուցվածքը վորոշելու համար՝ նրանցից քսիլոլից, վորը չհոսում է 138°-ում և հալչում է 13°-ում, հնարավոր է ստանալ միայն մեկ նիտրոքսիլոլ՝ ֆենիլենդիամինը, վորը հալչում է 140°-ում, կարելի չի ստանալ ածխածին կրկնօքսիդի հեռացումով միայն մեկ ալիմինոբենզոյաթթվից. կարելի չի բերել նաև այլ որինակներ։

Դերքի այս վորոշումները հաստատվել են և մի այլ ձևանակով։ Որինակ՝ պարատոքսի բենզոյաթթվի կառուցվածքն անմիջապես ապացուցվել է հետևյալ ձևով. բրոմբենզոյաթթուն, վորն ուղղակի առացվում է բենզոյաթթվի բրոմացումից, նիտրացնելիս առաջանում է կերկու իզոմեր նիտրոբրոմբենզոյաթթու, վորոնցից յուրաքանչյուրը ռեդուկցնելիս տալիս է մի ինուն ամինոբենզոյաթթուն՝ անտրանիլաթթուն։ Այս թթուն դիազոռեակցիայի միջոցով կարող է փոխարկվել սալիցիլաթթվի։ Հետևաբար յուրաքանչյուր իզոմերում նիտրոխումբը պետք է կարբոքսիլ խմբի նկատմամբ դանվի սիմետրիկ դիրքում. 2-ում կամ 6-ում, կամ թե՝ 3-ում կամ 5-ում, ընդունելով, վոր կարբոքսիլ-խումբը դանվում է 1-ում։ Նման դատողություններով ապացուցվում է հիդրոքսիլ խմբի դիրքը սալիցիլաթթվում։ Բրոմատոմը չի կարող լինել 4-ում, վորովհետև այն կերկու իզոմերիկ նիտրոմիացություններից, վորոնք ռեդուկցվելով տալիս են մի ինուն ամինոբենզոյաթթուն, չեչքն կարող ստացվել



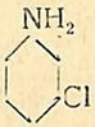
Ուստի բրոմատոմը կարբոքսիլ խմբի նկատմամբ պետք է բռնի մետա կամ որթո-դիրքը։ Ուրեմն այս բրոմոթթվին համապատասխանող հիդրոքսի բենզոյաթթուն, վորը հալչում է 200°-ում, պետք է լինի մետա կամ որթո։ Վորովհետև իզոմերիկ սալիցիլաթթուն նույնպես պետք է լինի մետա կամ որթո միացություն, ապա և մյուս պարա-կառուցվածքը կերրորդ հիդրոբենզոյաթթվի համար, վորը հալչում է 210°-ում։

Ցեխի կամ ավելի սուբստիտուենց պարունակող դերիվատների դիրքի վորոշումը

358. Սովորաբար կերեք կամ ավելի սուբստիտուենտ ունեցող դերիվատների դիրքի վորոշումը կարելի չի գտնել

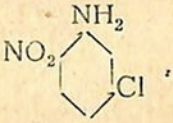
նրանց կառուցվածքի և հայտնի դի-դելրիվատների միջև կեղած ազգակցությունից։

Վորպես որինակ բերենք մի քլորտոլուոլ անիլին՝ $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$, վորն ստացվում է մետաքլորտոլուոլ-անիլինը՝

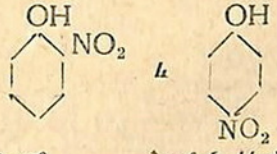


նիտրացնելով։ Այդ քլորտոլուոլանիլինի ամինոխումբը ջրածնով փոխարինելիս առաջանում է պարաքլորնիտրոբենզոլ՝

ուստի նրա կառուցվածքը պետք է լինի հետևյալ ձևի.



Որինակ, մի ավելի բարդ որինակ ստացվում է պիկրինաթթվի ածանխաթթուների դերքը վորոշելիս։ Պետրոլ գդուշությամբ նիտրացնելիս փոխարկվում է երկու մոնոնիտրոֆենոլների,

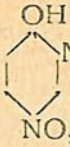


Հալման կետ՝ 45° Հալման կետ՝ 114°

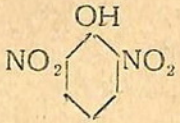
Այս մոնոնիտրոֆենոլներից մեկը պետք է լինի որթո-մետացութ յուն, իսկ մյուսը՝ պարա-միացութ յուն, վորովհետև երբորդ նիտրոֆենոլը կարող է ստացվել մետա-դինիտրոբենզոլից՝ ռեդուկցիայով այն մետա-նիտրոանիլինի և ապա դիազոտացման միջոցով նրա ամինոխումբը հիդրոքսիլով փոխարինելով։ Մետադինիտրոբենզոլի կառուցվածքը հետևյալն է ռեդուկցման միջոցով այդ նյութը մետա-ֆենիլեն դիամինի փոխարկելուց (339)։

Ցերկու նիտրոֆենոլներն էլ հետագա նիտրացումից ազատ են

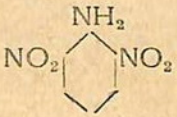
մինուն դինիտրոֆենոլը. այդ ցույց և տալիս, որ նա պետք և ունե-նա հետևյալ փորմուլը՝



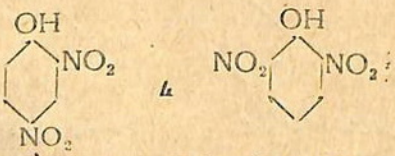
Մոնոնիտրոֆենոլը, որը հալչում և 114°-ում, օքսիդացման միջոցով փոխարկվում և բենզոխինոնի (338), ուստի նա պետք և լինի պատա-միացություն 45°-ում հալչող նյութի հետ միասին որո-կաուցվածքը։ Այս որթո-նիտրոֆենոլի նիտրացումից ստացվում և, բա-ցի 1:2:4-դինիտրոֆենոլից (OH-ը գտնվում և 1-ում), մի այլ դինիտ-րոֆենոլ, որի խմբերը գտնվում են 1:2:6-ում։ Այս վերջինն ունի



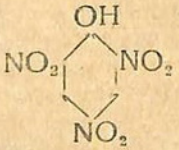
փորմուլը, որովհետև նրա մեթիլ խմբերն ալկոհոլային ամոնիակով ատ-քացնելիս մեթոքսիլ խումբը տեղակալվում և ամինոխմբով, տալով



փորմուլի մի միացություն։ Փոխարինելով ջրածինն ամինոխմբով այս պրոդուկտը փոխարկվում և սովորական մետա-դինիտրոբենզոլի։ Ուստի դոյությունն ունեն հայտնի կառուցվածքով յերկու դինիտրո-ֆենոլ՝



Հետագա նիտրացումը յերկուսն էլ փոխարկում և պիկրինաթթվի և պիկրինաթթուն պետք և ունենա



կառուցվածքը։

Գիկրինաթթվի կառուցվածքային ֆորմուլից կարելի է հետևցնել սովորական արինիտրոփենոլի խմբերի դիրքը. այս միացությունը հեշտությամբ օքսիդանալով տալիս է պիկրինաթթու (334)։ Հետևաբար այս տրինիտրոբենզոլը պետք է ունենա սիմետրիկ կառուցվածք։

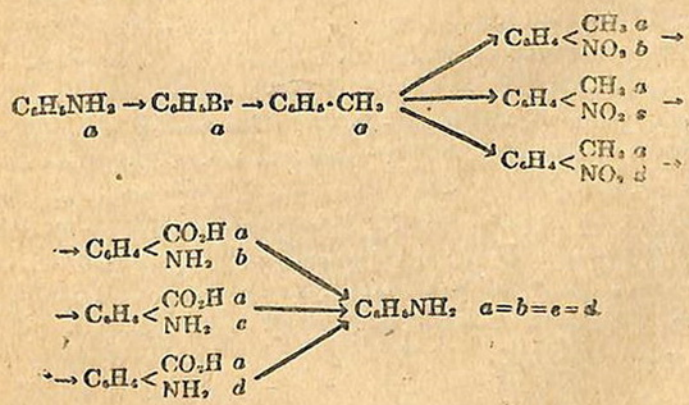
Բենզոլի վեց ջրածինների առումների համարժեքությունը

359. 286-ում ասված է, որ բենզոլի մոնոառաջնախառնուրդն ալդեհիդները իզոմերներ չունեն, և այս ածխաջրածնի վեց ջրածինն առումներն ըստ հետևության պետք է լինեն հավասարարժեք։ Բայց ունեն մի քանի յեղանակներ, որոնցով ուշադրի ապացուցվում է այս համարժեքականությունը։ Այդ յեղանակներից մեկը, որ պատկանում է Նելսինգին, այն է՝ նիտրում իր պարզությամբ։ Վեց ջրածին առումները նշանակելով a, b, c, d, e և f առաջով՝ անիլինի ամինոխումբը կարելի է համարյան ընդունել a դիրքում։ Անիլինից դիազո-ռեակցիայի միջոցով (307,4) ստացվում է բրոմաբենզոլ, որն ազդելով մեթիլ յոդիդի և նատրիումի վրա՝ տալիս է տոլուոլ։ Տոլուոլի նիտրացումից ստացվում է յերեք իզոմերների նիտրոտոլուոլ. մնացիդոմների զբաղզբսյան շատ փոքր է լինում։

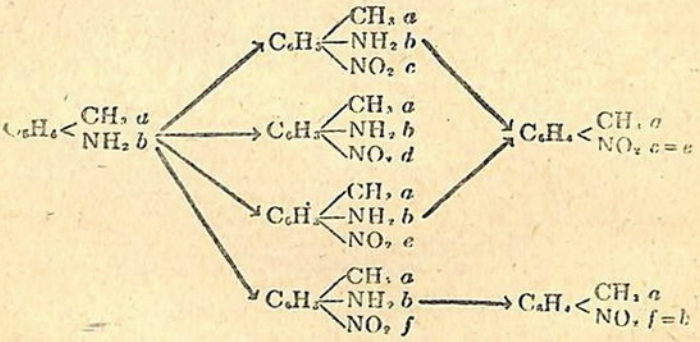
Այս միացություններում մեթիլ խումբը դանվում է a դիրքում, իսկ նիտրո-խմբերը կամայարեն կարելի է ընդունել b, c, և d դիրքերում։ Ռեակցիայից ստացվում են յերեք համապատասխան տոլուիդիններ։

$$C_6H_5 \cdot CH_3(a) \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(b:c:d) \rightarrow COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2(b:c:d).$$

Այս միացություններից յուրաքանչյուրում ամինո-խումբն ացետիլացումից պաշտպանելուց հետո՝ օքսիդացումից ստացվում է յերեք ամինոբենզոյաթթու։ Ածխածնի կրկնօքսիդի հեռացումով այս թթուները տալիս են մի դիրիվատ, որը նույն և ակզբնական անիլինին. այդ ապացուցում է, որ a=b=c=d.



e-ի և f-ի համարժեքականության ապացույցը a-ին, b-ին, c-ին և d-ին՝ սկսում է որթո-տոլուիդինից, որի մեթիլ խումբը, կնքադրվում է, որ դանվում է a-ում, իսկ ամինոխումբը՝ b-ում։ Նրա ացետիլ դերիվատի նիտրացումից և ացետիլ խմբի հեռացումից միաժամանակ առաջանում է չորս նիտրո-որթո-տոլուիդին՝ a և b դիրքերը զբաղված լինելով՝ նիտրոխմբերը պետք և լինեն c, d, e և f դիրքերում։ Տնդակալելով ամինոխումբը չրածնով՝ ստացվում և չորս նիտրոտոլուոլ՝ a:c, a:d, a:e և a:f։ Առաջին երկուսը մետա և պարա նիտրոտոլուոլներ են. նրանք ստացվում են նաև տոլուոլն ուղղակի նիտրացնելով, ինչպես այդ նկարագրված և նախորդ պարբերության մեջ։ Նիտրոտոլուոլ a:e-ը նման և a:c-ին, իսկ a:f-ը՝ a:b-ին. այդ ցույց և տալիս, որ c-ն համարժեք և e-ին և b-ն՝ f-ին, որով լրանում և ապացույցը.



Սուբստիտուենցների փոխազդեցությունները

360. *Մոնոսուբստիտուցիոն բենզոլի դերիվատի՝ C_6H_5X, մեջ մի երկրորդ սուբստիտուենտ ներածելիս առաջանում և տեսականորեն հնարավոր երեք դիսուբստիտուցիոն դերիվատ, որոնք առաջանում են չափազանց անհավասար պրոպորցիոնալությամբ։ Գոյություն ունի երկու կանոն սուբստիտուցիոն տիպի դեպքում առաջանում են գլխավորապես պարա և որթո դերիվատները, իսկ մյուս դեպքում գլխավոր պրոդուկտը կազմում և մետա-դերիվատը։ Հետևյալ աղյուսակում ամփոփված են ամենակարևոր սուբստիտուցիոն տիպերը, վերագծի թվերը ցույց են տալիս կողմնակի պրոդուկտների և դասավորված են ըստ նվազող պրոդուկտների։*

Արդեն ներկա չեղող տարրը կամ խումբը (1 դիրքում)	Տուբստիտուենտներով բռնված դիրքերը				
	Cl	Br	I	SO_3H	NO_2
Cl	4(2) (3)	4(2) (3)	4	4	4(2)
Br	4(2) (3)	4(2) (3)	—	4	4(2)
I	4	4	4	4	4(2)
OH	4(2)	4(2)	4(2)	4(2)	4(2)
SO_3H	—	3	—	3(4)	3(2) (4)
NO_2	3	3	—	3(2) (4)	3(2) (4)
NH_2	4(2)	4	4	4(2)	4(2)
CH_3	4(2)	4(2)	4(2)	4(2) (3)	2(4) (3)
COOH	3	3	3	3(4)	3(2) (4)
CN	—	—	—	—	3
NO	4	4	—	—	4
SCH_3	—	4(2)	—	4(2)	—

Այս աղյուսակից յերևում է, որ հալոգենի հիդրոքսիլի ամինո և մեթիլ խմբերի ներկայությամբ դեպքում յերկրորդ տուբստիտուենտը զնում է դեպի պարա և որթո տեղը, իսկ դեպի մետա դիրքին են ուղղվում նիտրո, կարբոքսիլ և ցիանո խմբերը: Յուրաքանչյուր տիպում այդ ազդեցությունն առաջանում է ներածված տուբստիտուենտի բնույթից անկախ: Այս որենքն ունի ընդհանուր կիրառում և հայտնի յի վորպես տուբստիտուցիոն տիպի կայունության որենք:

Առաջացած իզոմերների հարաբերական պրոպորցիաները, մինչև անգամ միևնույն տիպի տուբստիտուցիայի դեպքում, բավականին տարբեր են լինում և այդ տարբերությունը կախված է յերեք գործոններից. 1) արդեն ներկա չեղող տուբստիտուենտից, 2) ներածվող տուբստիտուենտից, 3) փորձի պայմաններից: Այս յերեք գործոնները չեն կարող փոխել տուբստիտուցիոն տիպը, վորովհետև այդ տիպը գրեթե անփոփոխ է, բայց նրանք կարող են առաջացնել յուրաքանչյուր տիպում ստացված իզոմերների պրոպորցիաների մեջ կարևոր փոփոխություններ: Այս ազդեցությունը լուսաբանելու համար ստորև բերված են մի քանի որինակներ:

1) Ֆտորբենզոլի նիտրացումն 0°-ում տալիս է 12,4 տոկոս արթո-նիտրո-պլոդուկտ և 87,6 տոկոս պարա-նիտրո-պլոդուկտ: Միևնույն ջերմաստիճանում քլորո-բենզոլի նիտրացիան տալիս է 30,1 տոկոս որթո-քլորոնիտրոբենզոլ և 69,9 տոկոս պարա-քլորոնիտրոբենզոլ:

2) 90°-ում ֆենոլի քլորացումից ստացվում է 50,2 տոկոս

պարա-քլորոբենզոլ և 49,8 տոկոս օրթո-քլորոբենզոլ։ Միևնույն պայմաններում բրոմացումից առաջանում է 90,7 տոկոս պարա-բրոմոբենզոլ և 9,3 տոկոս օրթո-բրոմոբենզոլ։ Այս տվյալները ցույց են տալիս այն մեծ ազդեցությունը, որ ունենում են ներածված տարրատիպ տեղակալները առաջացած իզոմերների վրա, չեթե նույնիսկ այդ տարրատիպ տեղակալները լինեն քլորը կամ բրոմը, որոնք իրենց հատկություններով չափազանց իրար նման են։

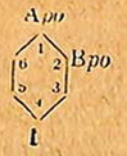
3) Փորձի պայմանների կարևոր գործոններից մեկը ջերմաստիճանն է։ Նիտրացիոն-պրոցեսներում նա այնքան նշանակալի ազդեցություն չի թողնում իզոմերների պրոպորցիաների վրա։—30°-ում բենզոյաթթվի նիտրացումից ստացվում է 14,4 տոկոս օրթո-նիտրոբենզոյաթթու, 85 տոկոս մետանիտրոբենզոյաթթու և 0,6 տոկոս պարա-նիտրոբենզոյաթթու։ + 30°-ում համապատասխանաբար այդ տոկոսները լինում են 22,3, 76,5 և 1,2։ Սուլֆացման պրոցեսում ջերմաստիճանի ազդեցությունը շատ մեծ է։ 0°-ում տոլուոլը ծծմբաթթվի ավելցուկի հետ տալֆացման յենթարկելիս ստացվում է 53,5 տոկոս պարատոլուոլ սուլֆոթթու, 3,8 տոկոս մետա-տոլուոլ սուլֆոթթու և 42,7 տոկոս օրթո-տոլուոլ սուլֆոթթու, իսկ 100°-ում սուլֆացումից ստացվում են համապատասխան 72,5, 10,1 և 17, 4 տոկոսները։

Հալոգենացման պրոցեսներում կատալիզատորի բնույթը մեծապես ազդում է առաջացող իզոմերների պրոպորցիաների վրա։ Քլորոբենզոլը վորպես կատալիզատոր 0,5 տոկոս ալյումինիում քլորիդի հետ քլորացնելիս ստացվում է 65,7 տոկոս պարա-դիքլորոբենզոլ, 29,6 տոկոս օրթո-դիքլորոբենզոլ և 4,7 տոկոս մետա-դիքլորոբենզոլ, իսկ յեթե կատալիզատորը լինի եկվիվալենտ պրոպորցիայով յերկաթքլորիդ, այդ տոկոսները համապատասխանաբար փոխվում են 55,5-ի, 39,2-ի և 5,3-ի։

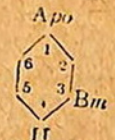
361. *Մի յերրորդ տարրատիպ տեղակալ* C, C_6H_4AB բենզոլի ղերիվատիվի մեջ ներածելիս առաջանում է մի հետաքրքիր խնդիր։ Յեթե հայտնի յա, թե C_6H_5A-ի և C_6H_5B-ի մեջ C ներածելիս ինչպիսի իզոմերներ են առաջանում և ինչպիսի պրոպորցիաներով, ապա հարց է առաջանում, թե արդյոք կարելի յա այստեղից արտածել, թե C_6H_4AB-ի մեջ C ներածելիս C_6H_3ABC ֆորմուլով ինչպիսի իզոմերներ կառաջանան ինչ պրոպորցիաներով։

Վորակական տեսակետից այդ հնարավոր է կանխատեսել, բայց

այդ խնդիրն ավելի բարդ է, քան արտաքնապես կերևում է C_6H_4AB բենզոլի դերլիսաաի համար, որն ունի I ֆորմուլը,

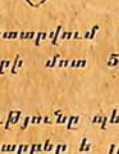


I



II

և՛ A-ն, և՛ B-ն սուբստիտուենտն ուղղում են դեպի orpo և պարա-դիրքը, կերրորդ սուբստիտուենտը A-ի ազդեցության տակ պետք է մտնի 4 և 6 դիրքերը և B-ի ազդեցության տակ՝ 3 և 5. այսինքն առաջանում են չորս հնարավոր իզոմերներ։ Նույն ձևով II կոմբինացիայում Bm-ը ցույց է տալիս B-ի կողմից դրավված մի նոր սուբստիտուենտի ուղղությունը, որը միատ-դիրքում է։ A-ն պետք եր որ մի նոր սուբստիտուենտ ուղղեր դեպի 2, 4 և 6 դիրքերը, իսկ B ուղղեր այն դեպի 5 դիրքը։ Գործնականում այդ հարաբերությունները շատ ավելի բարդ են, թեև կան դեպքեր, կերբ առաջանում է չորս իզոմեր, որինակ՝ որթոբենզոլսուլֆոնաթթուները, որոնք հաջողությամբ են I ֆորմուլին Այլ դեպքերում, որինակ, որթո-կրեզոլի՝



մոտ սուբստիտուցիան կատարվում է մյայն 4 և 6 դիրքերում. բայց II տիպի միացություններին մոտ 5 դիրքում կերբեք չի նկատվել սուբստիտուցիա։

Այս բանի բացատրությունը պետք է փնտռել սուբստիտուցիայի արագության մեջ, որը տարբեր է լինում արդեն ներկա կեղող տարբեր սուբստիտուենտների նկատմամբ։ Ցնեթե ընդունենք, որ որթո-կրեզոլում սուբստիտուցիոն արագությունը, պայմանավորված հիդրօքսիլ խմբով, 100 անգամ ավելի մեծ է քան մեթիլ խմբի դեպքում, 3 և 5 դիրքերում սուբստիտուցիան այնքան փոքր կլինի, որ հնարավոր չի լինի այդ պրոդուկտների հայտնաբերելը։ II տիպի միացություններում սուբստիտուցիան շատ ավելի արագ է կատարվում պարա և որթո դիրքերում քան միատ-դիրքում։

C_6H_4AB միացություններում տարբեր սուբստիտուցիոն որինակների ուսումնասիրությունը և առաջացած իզոմերների քանակական հաշվումները հնարավոր են դարձնում գտնագան սուբստիտուենտներից առաջացած արագությունների հաշվարկումը։ Այն խմբերը, որոնք պատճառում են որթո և պարա դիրքերում սուբստիտուցիա, իրենց ազդեցությունն անում են

$$OH > NH_2 > \text{հալոգեններ} > CH_3$$

կարգով. և ավելի թույլ խմբերը, որոնք սուբստիտուցիան ուղղում են դեպի մետա-դիրքը, կարելի է դասավորել հետևյալ կերպ՝

$$COOH > SO_3H > NO_2:$$

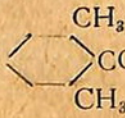
Ընդհակառակը, գիտենալով արտադրության այս կարգը՝ հնարավոր է նախատեսել տրված ռեակցիայում ստացվելիք իզոմերները։ Որինակ՝ քլորոֆենոլի մոտ սուբստիտուենտը գլխավորապես դրավում է օրթո և պարա-դիրքերը հիդրոքսիլի նկատմամբ, իսկ քլորբենզոյաթթվի մոտ տեղակալումը տեղի է ունենում գլխավորապես օրթո և պարա դիրքերում՝ քլորի նկատմամբ։

362. Այս հակադրությունը մի կողմից orpa և պարա դերիվատների միջև և մյուս կողմից՝ մետա-դերիվատի միջև, նկատվում է ոչ միայն նրանց պատրաստման ժամանակ, այլ նաև նրանց բազմաթիվ հատկությունների մեջ։ Մետամիացությունները ավելի կայուն են դեպի ռեագենտները, քան օրթո և պարա-դերիվատները։ Դրա որինակը կարելի է տեսնել 331-ում։

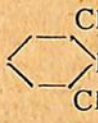
Օրթո-խմբերը յերբեմն նկատելիորեն դանդաղացնում կամ մասնակիորեն արգելակում են այն ռեակցիաները, որոնք այդ խմբերի բացակայության դեպքում շատ հեշտությամբ տեղի կունենային։ Հետևյալ որինակը կպարզաբանի այս յերևույթը։

Նորմալ պայմաններում բացարձակ ալկոհոլի ավելցուկի մեջ լուծված վորևե թթու ջրածին քլորիդի հոսանքի ներկայությամբ (93,1) դրեթե քանակապես փոխարկվում է եսթերի, բայց Վիկտոր Մեյերին և իր բազմաթիվ աշխատակիցներին չհաջողվեց այս յեղանակով այնպիսի թթուների եսթերները ստանալ, որոնք պարունակում են օրթո դիրքում կարբոքսիլ խմբին մոտիկ յերկու խումբ՝

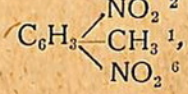
Ընդհակառակը, արծաթ ազի և ալկիլ հալիդի միջոցով այսպիսի թթվից առաջացած եսթերը դժվարությամբ և սապոնանում։ Մյուս դիրքերից վորևե մեկում յերկու սուբստիտուենտների ներկայության դեպքում այս յուրահատուկ կողմերն ամբողջովին կամ մեծ չափով բացակայում են։ Օրթո-դիրքում տեղակալված կետոններում՝



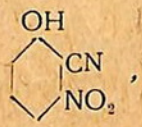
(R–ը ներկայացնում է մի ալկիլ ռադիկալ) ոքսիմների չեն փոխարկվում. սրանով նրանք տարբերվում են մյուս բոլոր կետոններից։ Օ–Օ–դիմեթիլանիլինը՝



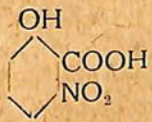
ալկիլ յոդիդի կողմից չի փոխարկվում չորրորդային աղի։ Պևնա–ստա մեթիլբենզոնիտրիլը՝ $C_6(CH_3)_5CN$, հիդրոլիզի միջոցով հա–մապատասխան թթու չի տալիս։ Օ–Օ–դինիտրոտոլուոլի՝



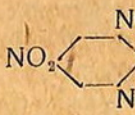
մեթիլ խմբի ջրածինը չի կարող տեղակալվել հալոգենով, եթե նուլնիսկ ջերմաստիճանը բարձրացվի 200°։ Նույնը նաև 1 : 2 : 4 դինիտրոտոլուոլի համար։ Չնայած բազմաթիվ փորձերին՝ չի հաջողվել 3–Նիտրո–2–ցիանոֆենոլից



հիդրոլիզի միջոցով ստանալ համապատասխան թթուն՝



Իրարից հեռու գտնվող խմբերը նույն ազդեցությունն են թողնում։ Սիմետրիկ տրինիտրոբենզոլի նիտրոխմբերից մեկը նատրիումի մեթիլատի միջոցով տեղակալվում է մեթոքսիլով, բայց տրինիտրոտոլուոլում՝



հնարավոր չի յեղել կատարել անալոգ տեղակալում, մեթիլ խումբը խանգարում է 3-րդ նիտրոխմբի փոխարինումը։

Հայտնի չեն, սակայն դեպքեր, երբ որթո-սուբստիտուենտները ակտիվացնում են իրենց մեջ ընկած խմբի ռեակտիվականությունը։

ՀԻԴՐՈՑԻԿԼԻԿ ԿԱՄ ՀԻԴՐՈԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

363. Դասությունն ունի բնական միացությունների մի շարք, որոնց ջրածնի պրոտոդոցիան պայմանում է հագեցած կողքի շղթայով արոմատիկ դերիվատների և հագեցած ալիֆատիկ դերիվատների մեջտեղում։ Այս հիդրոցիկլիկ կամ հիդրոարոմատիկ միացությունները հեշտությամբ փոխարկվում են արոմատիկ միացություններին։ Սրանք C_nH_{2n} ֆորմուլի ածխաջրածինների դերիվատներ են. թեև յերկու ջրածին ատոմ պակաս ունեն քան համապատասխան հագեցած՝ C_nH_{2n+2} ածխաջրածինները, բայց և այնպես յուցաբերում են հագեցած միացությունների համար բնորոշ բոլոր հատկությունները։ Այդ բացատրվում է նրանց բազմապատիկ կապերի բացակայությամբ և փակ ածխածնային շղթայի պայմանով, ինչպես այդ տեսնում ենք ցիկլոհեքսանի մոտ՝

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CH_2;$$

Տերպեններ՝ $C_{10}H_{16}$, հանդիպանում են բուսական պրոդուկտներ և կազմում են «յեթերային յուղերի» գլխավոր մասը։ Այս յուղերը պարունակում են նաև $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ և $C_{10}H_{20}O$ ֆորմուլի միացություններ, որոնց մեջ գտնվում են նաև կամֆորներ։ Տերպենները և կամֆորները հեշտությամբ փոխարկվում են արոմատիկ միացություններին, ուստի և պատկանում են հիդրոցիկլիկ շարքին։

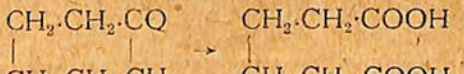
Կովկասյան նավթը բաղկացած է գլխավորապես ցիկլիկ ածխաջրածիններից, որոնք կոչվում են նավթիններ և ունեն C_nH_{2n} ֆորմուլը։ Ըստ Պիկտեի՝ նավթի այս վոլոխակն իր սկիզբն առնում է խեժերի դանդաղ քայքայումից, որոնք գտնվում են փշատերև և բազմաթիվ այլ տիպի ծառերի վրա։ Ընդհանրապես այս նավթն ոպտիկապես ակտիվ է. այդ ցույց է տալիս, որ քայքայման պրոցեսը կատարվել է համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում։ Այս հիպոթեզը հենվում է վակուում-ձյու-

Թը (283) գլխավորապես C_nH_{2n} շարքի ածխաջրածիններին շարքին պատկանելու փաստի վրա։ Այս ածխաջրածինները պատրաստելու յերկու գլխավոր յեղանակ կա։ Մի դեպքում վորպես յելանյութ գործածվում են ալիֆատիկ միացություններ, իսկ մյուս դեպքում՝ արոմատիկ դերիվատներ։ Ցուրաքանչյուր յեղանակից այստեղ կբերվեն մի քանի որինակներ։

Կալցիում ադիպատի չոր թորումից ստացվում է ցիկլոպենտանոն, իսկ կալցիում պիմելատը չոր թորելիս տալիս է ցիկլոհեքսանոն.

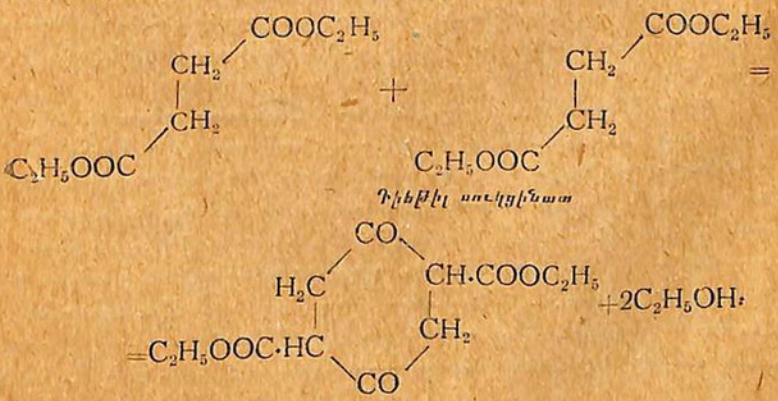
Կալցիում պիմելատ — Ցիկլոհեքսանոն

Այս ցիկլոհեքսանոնի կառուցվածքային ֆորմուլի ճշտությունն շատացուցվում է այդ միացության կետոնական հատկության նորհիվ, ինչպես նաև նոսր ազոտական թթվով օքսիդանալով ադիպինաթթու առաջացնելու հատկությամբ.



Ցիկլոհեքսանոն — Ադիպինաթթու

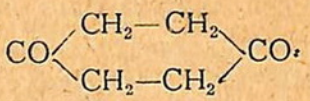
Այդ ցիկլոհեքսանի դերիվատների սինթեզման համար հիմնական բաղիս է հանդիսանում սաթաթթվի դիէթիլ եթերը։ Նատրիումի նկարագրությամբ նրա յերկու մոլեկուլների կոնդենսացիայից ստացվում է դիէթիլ սուկցինիլսուկցինատ (սուկցինիլաթթու=սաթաթթու), վորը 127°-ում հալչող մի բաղադրություն է.



Դիէթիլ սուկցինատ

Դիէթիլ սուկցինիլսուկցինատ

Ազատ թթուն ստացվում է սապոնացման միջոցով և քայքայվում է 200°-ում, անջատելով յերկու մոլեկուլ ածխածին կրկնօքսիդ և առաջացնելով պարա-դիկետոցիկլոհեքսան՝



Այս նյութի կառուցվածքային ֆորմուլը հաստատվում է այս սինթեզով, ինչպես նաև նրա ռեդուկցումից ցիկլոհեքսանոն ստացվելով։

Հիդրոցիկլիկ միացութիւնները ստանալու յերկրորդ յեղանակը հիմնված է արոմատիկ դերիվատների ռեդուկցման վրա։ Ըստ այդ պրոցեդուրայի, վորի հեղինակներն են Սաբատիեն և Սանդերանը, արոմատիկ դերիվատների գոլորշինների և ջրածնի խառնուրդն անցկացնում են լավ մանրացրած նիկելի վրայով։ Ջերմաստիճանը պահելով 150°-ից 200°։ Վիլշտետերի պրոցեսով այդ ռեդուկցումը կատարվում է սովորական ջերմաստիճանում չնտարացրած հեղուկ միացութիյան միջով ջրածին անցկացնելով. վորպես կատալիզատոր գործածում են նատրիում հիդրոքսիդի և մրջնալդեհիդի միջոցով պատրաստած քլորիդի ռեդուկցումից ստացված պլատինում-սևը՝

$$C_6H_6+3H_2=C_6H_{12}$$
Բենզոլ Ցիկլոհեքսան

Հիդրոցիկլիկ միացութիյունները նկարագրելիս նպատակահարմար է ցիմեն դերիվատների կամ տերպենների մասին խոսել առանձին, վորովհետև նրանք յուցաբերում են մի շարք բնորոշ հատկութիյուններ։ Նախ սկսենք համառոտակի նկարագրել մյուս հիդրոցիկլիկ միացութիյունները։

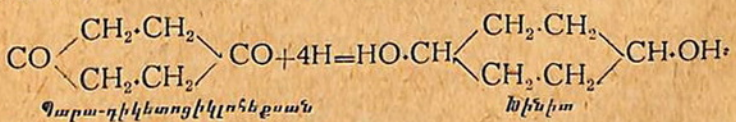
364. Ցիկլոհեքսանն այս խմբի ամենապարզ անդամն է։ Նրա պատրաստման ամենալավ յեղանակը Սաբատիեյի և Սանդերանի յեղանակով բենզոլը հիդրոգենացնելն է։ Իր հոմոլոգների նման նա անգույն հեղուկ է։ Նրա յեռման կետն 80° է, վորը շատ մոտիկ է բենզոլի յեռման կետին (80,4°)։ Ուստի բենզոլի հիդրոգենացումից ստացված պրոդուկտից այս նյութի բաժանումը ֆրակցիոն թորումով նպատակահարմար չէ։ Այդ պրոդուկտը կարող է պարունակել զգալի քանակութիյամբ բենզոլ։ Բաժանման համար ոգտվում են ցիկլոհեքսանի մի տարբերվող հատ-

կուբյունից։ Վերջինս սովորական ջերմաստիճանում կայուն է դեպի ծխացող ծծմբաթթուն և խիտ ազոտաթթուն, մինչդեռ բենզոլը ծծմբաթթվի հետ կազմում է բենզոլսուլֆոթթու, իսկ ազոտական թթվի հետ՝ նիտրոբենզոլ։ Այս միացություններից յուրաքանչյուրը լուծվում է համապատասխան թթվի մեջ, իսկ ցիկլոհեքսանը չի լուծվում և բաժանումը կատարվում է շատ հեշտությամբ։ Ցիկլոհեքսանի մաքուր լինելու ամենալավ ցուցանիշը նրա ճիշտ հալման կետն (82) ստանալն է։ Նրա հալման կետը 6,4°է, մորը շատ մոտիկ է բենզոլի հալման կետին (5,4°)։

Ցրված լույսի տակ քլորը շատ չեռանդուն կերպով ազդում է ցիկլոհեքսանի վրա, իսկ անմիջական լույսի տակ այդ կատարվում է պայթյունով։ Առաջանում է սուբստիտուցիոն-պրոդուկտների մի խառնուրդ, մորի ֆրակցիոն թորումից ստացվում է մոնոքլորցիկլոհեքսան։ Այս միացության մեջ քլոր ատոմի տեղակալումը հիդրոքսիլ խմբով՝ այնքան հեշտ չի կատարվում, բայց ալկոհոլային կալիումի հիդրոքսիդն այն փոխարկում է ցիկլոհեքսանի,—մի հեղուկ, մորը կեռում է 83°—84°-ում և ունի բոլոր այն հատկությունները, մորոնք հատուկ են չհագեցած միացություններին։

Ցերբ լավ մանրացրած նիկելի վրայով ջրածնի և ֆենոլի գոլորշու խառնուրդ են անցկացնում, առաջանում է ցիկլոհեքսանոլ։ Վերջինս մի անգույն, մորոշ չափով մածուցիկ հեղուկ է, կեռում է 160,5°-ում։ Ցածր ջերմաստիճանում պնդանում է և նմանվում կամֆորանման զանգվածի, հալչում է 20°-ում։

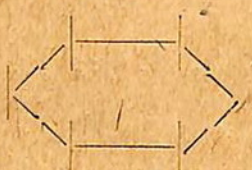
Պարա-դիկետոցիկլոհեքսանը (363) հալչում է 78°-ում։ Այս խառնուրդին կրկնօքսիդի մեթոլորտում նատրիում ամալգամով զգուշությամբ ռեդուկցնելիս փոխարկվում է յերկաթժեք ալկոհոլի խինիտի (խինիտոլ, ցիկլոհեքսանդիոլ—1,4)։



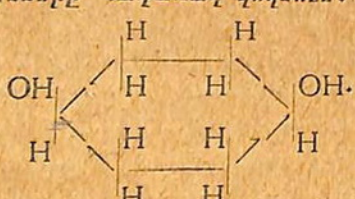
Պարա-դիկետոցիկլոհեքսան — Խինիտ

Հայտնի յե խինիտի յերկու մոդիֆիկացիա, մորոնք իրարից տարբերվում համար գործածում են cis և trans նախդիրները։ Ամենից լավ սրանք ստացվում են հիդրոխինոնից՝ Սաբատիեյի և Սանդերանի յեղանակով (363)։ Այդ մոդիֆիկացիաները կարե-

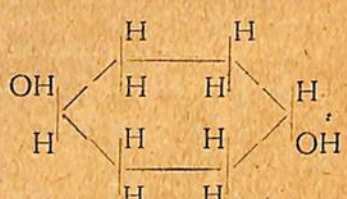
ւի չե իրարից բաժանել իրանց ատեոիլ-դերիվատների միջոցով։ Նրանց իզոմերիզմի ստերեոքիմիական բնույթը պարզվում է նկ. 31-ից (167), որը ներկայացնում է մի ցիկլոֆենոլ-ոզակ։ Ընդունելով, որ պենտոզոնն ընկած է թղթի հարթության վրա, այդ դեպքում յուրաքանչյուր ածխածնային ատոմի մի ազատ վալը պետք է ընկնի այդ հարթությունից բարձր, իսկ մյուսը՝ նրանից ցածր։ Իսկ ցիկլոհեքսիլ-ոզակի նման կառուցումը տալիս է հետևյալ պերսպեկտիվ պատկերը.



Ոզակի մաս չկազմող խնամակցությունները ներկայացված են ուղղաձիգ գծերով։ Ինոզիտի իզոմերիզմը բացատրվում է ընդունելով, որ cis-մոդիֆիկացիայի հիդրոքսիլ խմբերը գտնվում են հեքսագոնի միևնույն կողմի վրա, իսկ trans-մոդիֆիկացիաները՝ հակառակ կողմում.

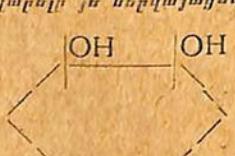


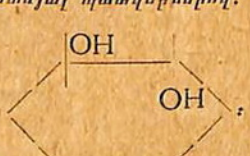
cis-Ինոզիտոլ (հալման կետ՝ 101°)



trans-Ինոզիտոլ (հալման կետ՝ 139°)

Ցիկլոհեքսան դիոլ—1:2-ի համար ևս հնարավոր և երկու իզոմեր և այդ կարելի է ներկայացնել հետևյալ պատկերներով.



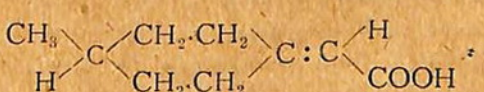


Վորպես 337-ում նշված փաստերի հետևություն cis-ձևը բորաթթվի ավելացումից պետք է ցուցաբերեր էլեկտրահաղորդականության զգալի բարձրացում, իսկ trans-ձևը՝ ոչ. նման վերաբերմունքն ապացուցում եր նաև ցիկլոհեքսանդիոլ—1:2-ի cis և trans-ձևերից։ Մինչդեռ փորձը ցույց և տվել, որ cis-ցիկլոհեքսանդիոլ 1:2-ում զրական

ֆենկոլը բացակայում է, իսկ մյուս կողմից՝ ցիկլոհեպտանդիոլ-1:2-ի cis, և trans-ձևերը բորաթթվի ավելացումից բարձրացնում են ելևէջահաղորդականությունը։ Ուստի պետք է ընդունել, որ cis-ցիկլոհեքսանդիոլ-1:2-ում հիդրօքսիլ խմբի դիրքը նպաստավոր չէ այս ֆենկոն առաջացնելու համար, իսկ ցիկլոհեպտանդիոլ-1:2-ի cis և trans-ձևերում հիդրօքսիլ խմբերով զբաղված դիրքերը պետք է նկատել որպես նպաստավոր դիրքեր։

Այս փորձերը կատարել է Բենկենը և նկատել, որ այդ յերևույթը կապված է ալիքավոր և մոչ հարթ ողակների ներկայության հետ (280)։ Յեթե այս տեսակետը ճիշտ լինի, ապա cis-ցիկլոհեքսանդիոլ-1:2-ի յերկու հիդրօքսիլ խմբերը հանդես կգային փոխադարձ վանողականությամբ, ինչպես այդ տեսնում ենք դիհիլի մոտ, և նյութը չպիտի կարողանար միանալ բորաթթվի հետ։ Մյուս կողմից՝ ցիկլոհեպտան-ողակի մեծ շարժունությունը trans-ցիկլոհեպտանդիոլ-1:2-ի յերկու հիդրօքսիլ խմբերը կբերեր այնպիսի դիրքերի, որոնք նպաստավոր լինելին բորաթթվի հետ միանալու և հինդ-անդամանի ողակ կազմելու համար։

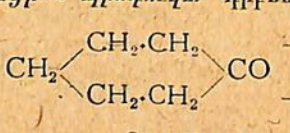
Ինոզիտը՝ $C_6H_{12}O_6$, մի վեցարժեք ալկոհոլ է, որն առաջանում է ցիկլոհեքսանիից։ Նրա մոլեկուլային փորմուլը նման է հեքսոզների մոլեկուլային փորմուլին։ Շնորհիվ իր քազդյ հատի և բանջարանոցային բույսերի մեջ գտնվելուն՝ նա առաջնեռում դասվում է ածխաջրատների հետ։ Նրա ազդակցությունը ցիկլոհեքսանների հետ՝ ապացուցվում է այն, որ ջրածնի յոդիդի միջոցով նրա ռեդուկցումից առաջանում են բենզոլ, ֆենոլ և արե-յոդ-ֆենոլ, ինչպես նաև ֆոսֆոր պենտաքլորիդի միջոցով նա փոխարկվում է խլոռոնի և սուբստիտուցված խլոռոններիի։ Վից հիդրօքսիլ խմբերի ներկայությունը հատատավում է հեքսացետատ կազմելու միջոցով։ Ինոզիտը գտնվում է նաև արտի մկաններին, լյարդի և ուղեղի մեջ։ Ցիկլոհեքսանի մի կարևոր ղերիվատը կազմում է 1-մեթիլցիկլոռոհեքսիլդեն-4-քացախաթթուն՝



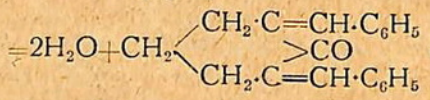
Այս նյութը մի սքանչելի որինակ է ներկայացնում մոլեկուլային ասիմետրիայի կողմից առաջացած ոպտիկական ակտիվության (196), վորովհետև այտեղ բացակայում է ասիմետրիկ ածխածնային ատոմ, բայց նա կարող է վերածվել իր ոպտիկական անտիպոդներին։ Նա

տիպի մի նյութ է, կրկնակի կապերից մեկը կարող է տեղակալվել վեց ածխածնային ատոմ ունեցող ռադիով։ Ա. յսպիսի նյութերի հայելու պատկերները չեն կարող համադրվել, և 1874 թվին վանտ Հոֆը նախատեսել էր նրանց ռացեմիկապես ակտիվ լինելը։

Ցիկլոհեքսանոներ պատրաստում են պիմելինթթվից (363), բայց ավելի հեշտ ստացվում է ցիկլոհեքսանոլը քրոմաթթվով օքսիդացնելով։ Նա եռում է 155°-ում։ Նրա ալկալիական լուծույթն ազդելով բենզալդեհիդի վրա՝ կազմում է լավ բյուրեղացած կոնդենսացիոն պրոդուկտ՝ դիբենզալցիկլոհեքսանոն.



Ցիկլոհեքսանոն



Դիբենզալ ցիկլոհեքսանոն

Այս համարվում է ցիկլոհեքսանոնների համար հարմար ռեակցիա։

Հիդրոցիկլիկ թթուների հատկությունները անալոգ են ալիֆատիկ թթուների հատկություններին. նեխանիդրոբենզոյաթթուն կապրինաթթվի հոտի նման թթված հոտ։ Հալչում է 92°-ում, դրեթե 30° ավելի ցած, քան բենզոյաթթուն, որը հալչում է 121,4°-ում։

ՏԵՐՊԵՆՆԵՐ

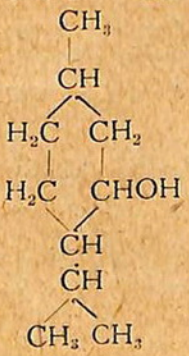
365. Տերպեններ ցիմոլի հիդրոգենացված դերիվատները և նրա սուբստիտուցիոն պրոդուկտները են։ Նրանցից շատերը բուսական պրոդուկտներ են։ Նրանք հեշտությամբ ցնդում են ջրային շոգու միջոցով, և այդ հատկությունը հեշտացնում է բնական տերպենների անջատումը։ Դիստիլյատը բաժանվում է յերկու մասի՝ ներքևում առաջանում է ջրային շերտը, իսկ վերևում՝ տերպենների մի խառնուրդ։ Զորացրած տերպենի շերտը վակումում մի քանի անգամ յենթարկում են ֆրակցիոնացման՝ նրա բաղկացուցիչ մասերն իրարից անջատելու համար։ Ցերբեին տերպենները լրիվ մաքրելու համար փոխարկում են այնպիսի դերիվատների, որոնք անմաքրություններից անջատվում են բյուրեղացման միջոցով, այնուհետև տերպենները վերստանում են այդ բյուրեղային միացություններից։

Ֆոն Բեյերը ցիմոլի հիդրոգենացված բազմաթիվ դերիվատների համար առաջադրել և մի ռացիոնալ նոմենկլատուրա։ Նա այս ածխաջրածնի ածխածնային ատոմները համարակալել և ըստ հետևյալ սխեմայի՝

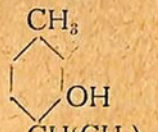
Յերկու ածխածնային ատոմների միջև յեղած կրկնակի կապը՝ տրինակ՝ 3-ի և 4-ի միջև, նշանակված է Δ^3-ով։ Հագեցած ցիկլիկ ածխաջրածին՝ հեքսահիդրոցիմոլը՝ $C_{10}H_{20}$, կոչվում է մենթան։ Այս բնական պրոդուկտ չե, այլ ստացվում է վորպես կատալիզատոր նիկելի ներկայությամբ ցիմոլի և ջրածնի փոխազդեցության։ Յեռում է 168°-ում։

Մենթանից ստացված հագեցած ալկոհոլները և կետոնները շատ կարևոր միացություններ են։ Այդ միացություններից է մենթոլը կամ 3-մենթանոլը՝ $C_{10}H_{20}O$, վորը կազմում է անանուխի յուղի գլխավոր մասը։ Նա բյուրեղանում է վերոհիշյալ յուղը սառեցնելիս և կազմում անգույն պրիզմաններ, վորոնք ունեն անանուխի հոտ։ Հալչում է 43°-ում։

Մենթոլն ունի հետևյալ կառուցվածքը՝



Այս յերկրորդային ալկոհոլ է, քրոմախթվով օքսիդացնելիս անջատվում է յերկու ատոմ ջրածին և կազմում կետոնի բնույթի մի նյութ, վորը կոչվում է մենթոն, վորը նույնպես գտնվում է անանուխի յուղի մեջ։ Վորոշհատև գոյություն ունեն մի շարք պրոցեսներ մենթոլը սիմնկի կամ նրա դերիվատների փոխարկելու համար, ուստի նա պետք է պարունակի ցիմենի մնացորդ։ Այս յեղանակներից մեկը նույնպես ապացուցում է, վոր հիդրօքսիլ-խումբը 3-րդ ածխածնային ատոմին է միացած։ Յերբ մենթոնի քլորոֆորմի լուծույթի վրա ազդում են բրոմով, առաջվում է դիբրոմմենթոն։ Ինչպիսին այս նյութի յուրաքանչյուր մոլեկուլից դուրս է մղում յերկու մոլեկուլ ջրածին բրոմիդ՝ կազմելով բիմոլ (294).

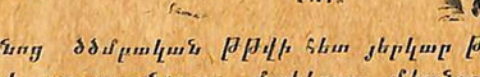


Թիմոլ

Թիմոլը ֆոսֆորական անհիդրիդի հետ տաքացնելիս առաջվում է պրոպեն և մետա-կրեզոլ (294). այդ ցույց է տալիս, վոր նրա ածխիլ-խումբը և հիդրօքսիլ-խումբը գտնվում են մետա-դիրքում։

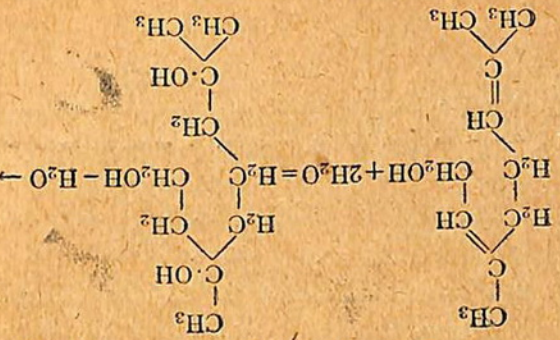
366. Տերպենը՝ $C_{10}H_{18}(OH)_2$, մի յերկարժեք ալկոհոլ է և տաքսականորեն առաջվում է մենթանից։ Նրա հիդրատը՝ $C_{10}H_{20}O_2,H_2O$, առաջվում է սիկիլիդարի յուղը ծանծաղ ամանների մեջ լցրած նոսր ազոտական թթվի և փոքր քանակությամբ ալկոհոլի մեջ մի քանի որ պահելով։ Այդ ժամանակամիջոցում սիկիլիդարը միանում է յերեք մոլեկուլ ջրի հետ։ Տերպենհիդրատը կազմում է վորոշակի ձևով բյուրեղներ, վորոնք հալչում են 117°-ում։ Տաքացումից յուրաքանչյուր մոլեկուլից դուրս է մղվում մեկ մոլեկուլ ջուր. անհիդրիդային տերպենը թորվում է 258°-ում։

Տերպենը կարելի յե ներկայացնել հետևյալ կերպ,

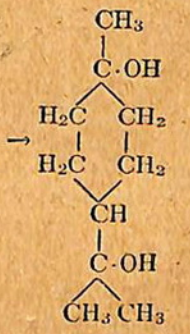


Հինգ ատոմանոց ածխածնական թթվի հետ յերկար թափահարելուց պերանիոլի յուրաքանչյուր մոլեկուլը միանում է յերկու

մոլեկուլ ջրի հետ և դրեթե քանակապես փոխարկվում է տերպինհիդրատի.



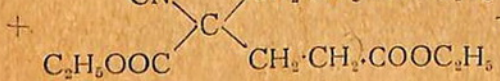
Գերանիոլ Տերպինոլ հիդրատ



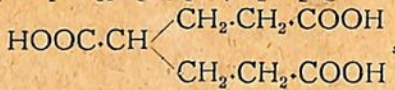
Տերպինոլ

Սինթեզի այս ձևը ցույց է տալիս, որ տերպինը 1:8-դիհիդրոքսի մենթան է։ Այդ հաստատվում է նաև այն բանով, որ ջրածին յոդիդի ազդեցությամբ նա վերականգնվելով տալիս է մենթանային նշանակում է, որ տերպենն ունի ցիմեն-կմախք։

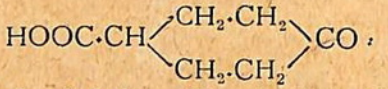
Տերպենին տրված կառուցվածքային ֆորմուլը հաստատվում է այս միացության սինթեզով, որ կատարել է Վ. Հ. Պերկինը։ Այդ սինթեզը կատարվում է հետևյալ ձևով. ցիանոքացախաթթվական եթերի Na-ական ածանցյալը ազդում է եթիլ 2-յոդոպրոպիոնատի վրա ըստ հետևյալ հավասարության՝



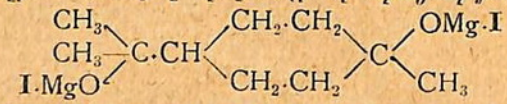
I միացությունը հիդրոլիզի յենթարկելիս միաժամանակ անջատվում է ածխածին դիօքսիդ, կազմելով



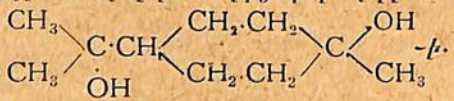
վերջինս քացախաթթվային անհիդրիդով տաքացնելիս հեռանում է ջուր և ածխածին դիօքսիդ, և առաջանում է կետոնաթթու՝



Այս թթվի եսթերի կարբոնիլ և եոթօքսիկարբոնիլ խմբերը հեշտությամբ ազդում են մետիլ մագնեզիում յոդիդի վրա (91 և 102) և տալիս հետևյալ ֆորմուլի մի միացություն՝

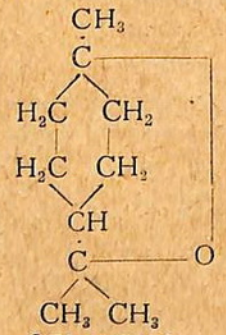


որը մինեբալային նոսր թթուներից փոխարկվում է



վերջինս նման է տերպենին։

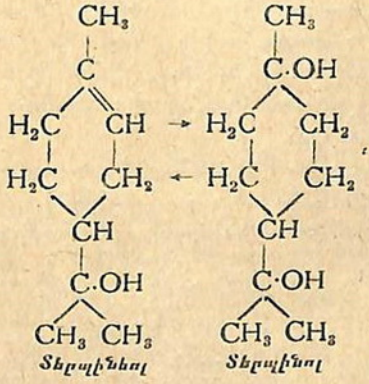
Յերե տերպենից ջուր հեռացվի, այդ դեպքում մյուս միացություններից հետ (տես 367) առաջանում է նաև $C_{10}H_{18}O$ միացություն։ Այս վերջին նյութը վոչ ալկոհոլ է, վոչ կետոն և նման է ցինեոլին, որը գտնվում է մի շարք եթերային յուղերի մեջ։ Եվկալիպտուսի յուղը պարունակում է դրալի քանակությամբ այս միացությունը։ Ցինեոլի ստացման ձևը և հատկությունները ցույց են տալիս, որ նա պետք է ունենա



367. Շատ կարևոր միացություններ են նաև մենթանի մի քանի չհագեցած պերիվատնները։ Մենթենները՝ $C_{10}H_{18}$, վորոնք իրենց մոլեկուլում պարունակում են մեկ կրկնակի կապ, այստեղ չենք հիշատակելու, բայց նրանցից ստացվող տերպինեոլ ալկոհոլը և պուլեգոն կետոնը արժանի չեն ուշադրության։

Տերպինեոլը՝ $C_{10}H_{18}O$, գտնվում է մի քանի յեթերային յուղերի մեջ։ Ունի լեյլակի հոտ, հալչում է 35°-ում և եռում՝ 218°-ում։ Տերպինեոլը չափազանց մտրիկ է տերպենին։ Նոսր ծծմբական թթվի հետ թափահարելիս փոխարկվում է տերպինոլ հիդրատի։ Իրան հակառակ՝ տերպինոլհիդրատը նոսր ծծմբական թթվի հետ եռացնելիս վերստացվում է տերպինեոլ, և այդ ժամանակ ջուր է անջատվում։

Ուստի տերպինեոլի կառուցվածքը պետք է շատ նման լինի տերպենի կառուցվածքին։ Մնում է պարզել, թե տերպենի հիդրոքսիլ խմբերից վոր մեկն է միանում ջրածնի հետ և անջատվում վորպես ջուր։ Տերպինեոլի ոպտիկապես ակտիվ լինելն ապացուցում է, վոր այդ 1-ղիրքում եղած հիդրոքսիլ-խումբն է, և հետևաբար տերպինեոլը պետք է ունենա աջևյալում տրված կառուցվածքը՝

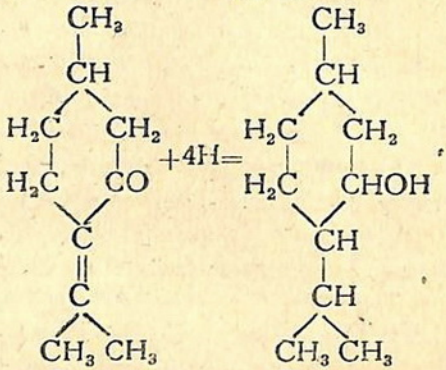


Տերպինեոլ Տերպինոլ

Ֆորմուլում տրված 4-րդ ածխածնային ատոմն ասիմետրիկ է, ընդհակառակը՝ 4:8, 8:9 (=8:10), կամ 1:7 ածխածնային ատոմներից ջրի տարրերը հեռացնելուց ասիմետրիկ ածխածնային ատոմ չի առաջանում։

Պուլեգոնը՝ $C_{10}H_{16}O$, Mentha pulegium-ի յեթերային յուղի գլխավոր մասն է կազմում։ Եռում է 222°-ում և ունի անանուխի հոտի նման հոտ։ Վոր պուլեգոնը կետոն է՝ այդ ապացուցվում

և այն բանով, որ նա ոքսիմ և կազմում։ Նատրիումով և ալկոհոլով ռեդուկցելիս նրան միանում է չորս ջրածին ատոմ և կազմում մենթոլ. այստեղից հետևում է, որ կարբոնիլ խումբը պուլեգոնի մոլեկուլում բռնում է 3-րդ դիրքը՝

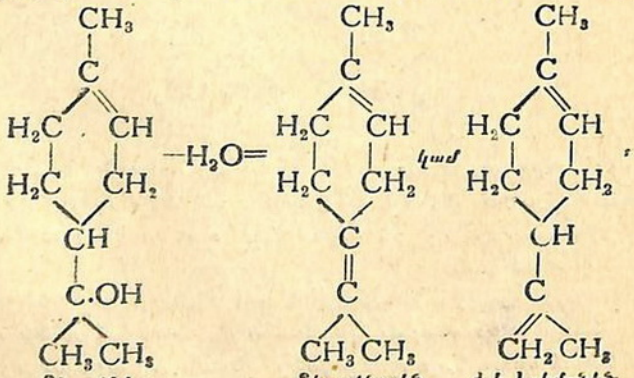


Պուլեգոն — Մենթոլ

Ցեվ ոքսիդացումից, և՛ ջրի հետ տաքացնելուց պուլեգոնը քայքայվում է՝ կազմելով ացետոն. այդ ցույց է տալիս, որ կրկնակի կապը գտնվում է 4-րդ և 8-րդ ածխածնային ատոմների միջև։

Կրկնակի կապ պարունակող մենթանի չհագեցած դերիվատներից հայտնի են ցերպինոլենը, d-լիմոնենը և l-լիմոնենը, ինչպես նաև ոացեմիկ միացությունը դիպենտենը։ Սրանք բոլորն էլ ունեն $C_{10}H_{16}$ ֆորմուլը։

Տերպինոլենը յեռում է 185°-ում և տաքացվում է տերպինեոլի ոքսալաթթվի լուծույթի հետ տաքացնելով. անջատվում է մեկ մոլեկուլ ջուր։ Տեսականորեն հնարավոր է երկու ռեակցիա.



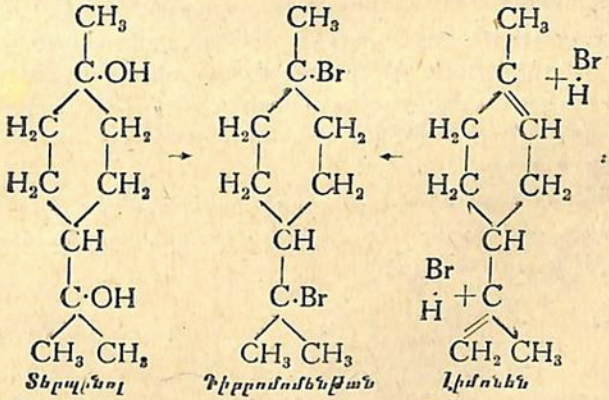
Տերպինեոլ — Տերպինոլեն — d-և l-լիմոնեն

I II III

Տերպինոլենն ոպտիկապես վոչ ակտիվ է, և վորովհետև նա առաջացել է ակտիվ միացությունից, հետևաբար նրա մոլեկուլում ածխածնային ասիմետրիկ ատոմը պետք է անհետացած լինի, ինչպես II ֆորմուլում։ III ֆորմուլի 4-րդ ածխածնային ատոմն ասիմետրիկ է, ինչպես I ֆորմուլով տերպինենոլումն է։

III ֆորմուլն ոպտիկապես ակտիվ լիմոնենինն է։ Լիմոնենը գտնվում է մի շարք յեթերային յուղերի և սկիպիդարի տեսակների մեջ։

Նրա կառուցվածքը բացատրվում է մի կողմից՝ տերպինոլից ատացվելու փաստով, վորը կատարվում է կալիում թթու սուլֆատի հետ տաքացնելու միջոցով ջուրը հեռացնելով, և մյուս կողմից՝ յերկու մոլեկուլ ջրածին բրոմիդ ավելացնելու միջոցով այն դիբրոմոմենթանի փոխարկելով, վորն ատացվում է տերպենից՝ վերջինիս հիդրոքսիլ խմբերը բրոմով փոխարինելով.

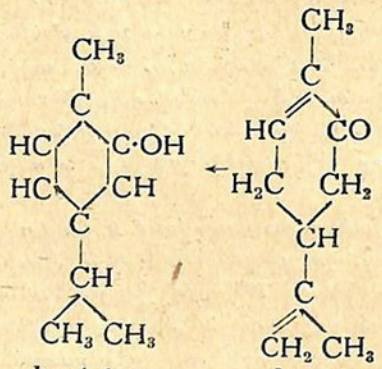


Տերպինոլ Դիբրոմոմենթան Լիմոնեն

Դիպենտենը, վորը գտնվում է սկիպիդարի յուղի մեջ, կազմվում է հավասար կշռային հարաբերությամբ d-լիմոնենը և l-լիմոնենը իրար հետ խառնելով։ Լիմոնենների նման նա տալիս է գեղեցիկ բյուրեղներով տետրաբրոմիդ, վորը ցույց է տալիս յերկու կրկնակի կապերի գոյությունն իր մոլեկուլում։ Իզոպրենը (127) կարելի յե պատրաստել լիմոնենից՝ նրա գոլորշին ելևկտրականությամբ տաքացրած պլատինի պարույրի վրայով անցկացնելով։

368. Կարվոնը՝ $C_{10}H_{14}O$, այս խմբին պատկանող մի կաքավոր կետոն է։ Կազմում է ճապուռի յուղի գլխավոր մասը և ունի նրա քնորոշ հոտը։ Կարվոնը յեռում է 228°-ում։ Կարվոնին ազ-

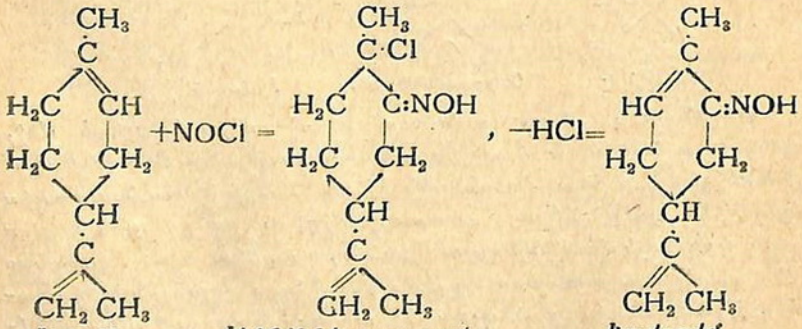
գակից և կարվակրոլը։ Այս վերջինս սառցվում և կարվոնը կա-
լիումի հիդրոքսիդի լուծույթի հետ տաքացնելով.



Կարվակրոլ Կարվոն

Կարվակրոլի մեջ հիդրոքսիլ խումբը միացած է 3-րդ ած-
խածնին, վորովհետև ֆոսֆորական անհիդրիդով տաքացնելիս ան-
ջատվում և պրոպիլին և կազմում օրթո-կրեզոլ (294)։ Ուստի
կարվոնում կարբոնիլ-խումբը պետք է լինի 3-րդ դիրքում, վո-
րովհետև կարվոնը կարվոքսիմ ոքսիմն և կազմում, ուստի նա կե-
տոն պետք է լինի։

Լիմոնենի վրա նիտրոզիլ քլորիդ ավելացնելիս լիմոնենի յու-
ղաքաղչյուրը մոլեկուլից մեկ մոլեկուլ ջրածին քլորիդ հեռանալով
կարվոքսիմ և առաջանում.



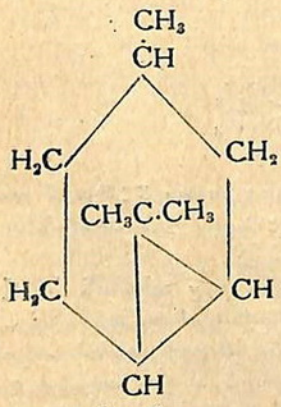
Լիմոնեն Նիտրոզո-քլորիդ Կարվոքսիմ

Այս ռեակցիան ցույց և տալիս, վոր կարվոնը պարունա-
կում և մեկ կրկնակի կապ $\Delta^{8:9}$, և մի կրկնակի կապ Δ^{6} կամ

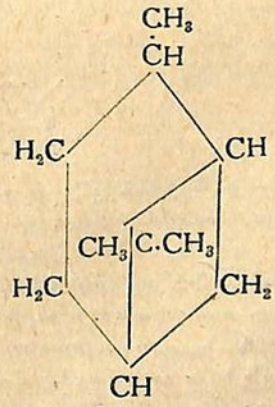
$\Delta^{1,7}$: Ներպենից սերսիներ ստանալիս կրկնակի կապն առաջանում է կորիզի յերկու ածխածինների միջև, և անալոգիայով նույն դասավորումը կլինի նաև կարվոնում։ Կարվոնի քայքայման պրոդուկտներից ևս ստացվում են նրա կառուցվածքային փորմուլն ապացուցող փաստեր, բայց այդ մանրամասնությունների հետ չենք մտնում։

Պոլիցիկլիկ սերպենններ

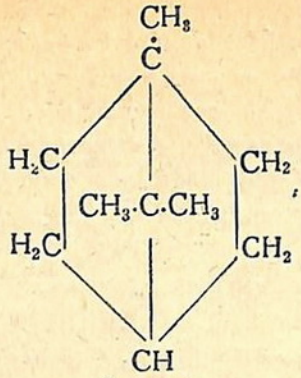
369. Դասերին են $C_{10}H_{16}$ փորմուլի ածխաջրածինները, որոնք պարունակում են միայն մեկ կրկնակի կապ, որովհետև նրանք միանում են միայն յերկու միարժեք ատոմների կամ խմբերի հետ։ Որովհետև նրանք պարունակում են չորս ջրածին ատոմ պակաս քան հագեցած ցիկլիկ մենթանը՝ $C_{10}H_{20}$, ուստի նրանք մոլեկուլում պետք է ունենան մի յերկրորդ փակ շղթա։ Բայի այդ, այս միացությունները և նրանց դերիվատները խիստ մոտիկ են ցիմենին. նրանցից շատերը կամ փոխարկվում են ցիմենի կամ նրան մոտիկ դերիվատների։ Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ հնարավոր և փորմուլում ներկայացրած յերեք տարբեր տիպի յերկրորդական ողակների առայացումը.



Դարան



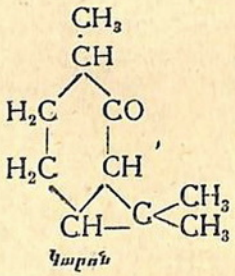
Ֆինան



Կամֆան

Յերրորդային ածխածնային ատոմը մասնակցում է ողակի առաջացման կամ փակամուղչ կաղմությունը։ Կառանն ունի տրիմեթիլեն-ողակ, պինանը՝ տետրամեթիլեն ողակ, կամֆանը՝ պենտամեթիլեն ողակ։ Ստորև բերված են այս յերեք խմբերի առանձին անդամներից մի քանիսը։

Կարանը հեղուկ է, յեռում է 169°-ում և ստացվում է կառանի՝

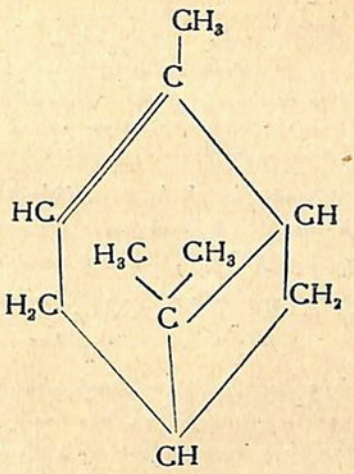


Կարոն

ռեդուկցումից։ Տրիմեթիլեն ողակի բացվածքը 3 : 8-ում տալիս է պարա-ցիմենի դերիվատները, իսկ 4 : 8-ում՝ մետա-ցիմենի դերիվատները։

Պինան-խմբի տիպիկ ներկայացուցիչը պինենն է։ Վորպես սկիպիդարի գանազան յուղերի դլխավոր մաս, պինենը տեխնիկական մեծ նշանակություն ունի։ Ոպտիկապես ակտիվ է։ Հայտնի յեն նրա աջադարձ, ձախադարձ և վոչ ակտիվ մոդիֆիկացիանները։ Յեռում է 156°-ում։ Մի կրկնակի կապի ներկայությունն ապացուցվում է եկվիմոլեկուլային պրոպորցիայով չոր ջրածին քլորիդի ավելացումով, այդ դեպը սկիպիդարի սառը յուղից նստեցնում է $C_{10}H_{16}$,HCl փորմուլով մի միացություն,

վորը կոչվում է «արմենտական կամֆոր» և նմանվում է կամֆորին և՛ տեսքով, և՛ հոտով։ Պինենը ևս նիտրոզիլ քլորիդի հետ հեշտությամբ կազմում է միացման արդյունք։ Պինենն ունի



ֆորմուլը։ Տևարամենթիլեն ողակի նեղկայունությամբ բացատրվում է պինենի օքսիդացիոն պրոդուկտների, օրինակ՝ պինոնաթթվի և պինաթթվի կառուցվածքը։ Բենզոլսուլֆոթթվի ազդեցությամբ բացախաթթվային լուծույթում դանվող պինենը, միանալով մեկ մոլեկուլ ջրի հետ, կազմում է տերպինեոլ, տերպրամենթիլենողակը բացվում է։ Այս ձևափոխությունը ցույց է տալիս կրկնակի կապի դիրքը։

Կամֆորներ

370. *Սովորական կամֆոր՝* $C_{10}H_{16}O$, *կամֆան խմբի ամենակարևոր անդամն է։ Սովորական աջակողմյան «ճապոնական կամֆորն» ստացվում է կամֆորի ծառի կեղևը ջրային գոլորշիով թորելով։ Նա կազմում է սպիտակ, փափուկ, յուրահատուկ հոտով բյուրեղային դանդված և սուբլիմացիայի չի ենթարկվում մինչև անդամ սովորական ջերմաստիճանում։ Հալչում է 175,7°-ում և եռում է 209,1°-ում։*

Կամֆորի հոտը հատուկ է մի շարք այնպիսի միացություններին, որոնց մի ածխածին ատոմի բոլոր ջրածին ատոմները տեղակալված են։ Մի քանի դեպքերում է միայն պարզվել, թե քիմիական կառուցվածքը և հոտն ինչ կախում ունեն իրարից։ Հայտնի չեն այնպիսի դեպքեր, երբ երկու կամ ավելի միացություններ բոլորովին տարբեր

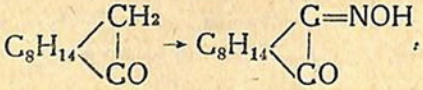
կառուցվածք ունեն, քայլ ունեն շատ նման հոտ, որ նաև արհեստական և քնական մուսկուս։ Միևնույն ժամանակ հայտնի են վերին աստիճանի քիմիապես նման միացություններ, բայց ունեն տարբեր հոտ։ Որևնակ՝ որթո-ֆենոլն առանձնապես շատ նոսր լինելու դեպքում յոդոֆորմի ուժեղ հոտ ունի։ Ընդհակառակը, մետա և պարա քլորֆենոլներն ունեն չփոխարինված ֆենոլի շատ ավելի թույլ հոտ։ Ինչ վերաբերում է հոտի ինտենսիվության, ապա չհագեցած միացություններում այդ ավելի ուժեղ է լինում քան համապատասխան հագեցած միացություններում։ Բարձրանալով շարքի հոմոլոգներով՝ հաճախ կարելի է գտնել ինտենսիվության մաքսիմումը։

Կամֆորը հագեցած կետոն է, վորովհետև նա միացման պրոդուկտ չի տալիս և ոքսիմ և կարմազոն։ Ռեդուկցումից փոխարկվում է յերկբորդային ալկոհոլ Բորնեոլի կամ «Բորնեո կամֆորի»։

$$C_9H_{16}\cdot CO + 2H = C_9H_{16}\cdot CHOH,$$

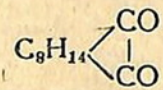
Կամֆոր — Բորնեոլ

Բացի կարբոնիլ խմբից, կամֆորի մոլեկուլը պարունակում է մի մեթիլեն խումբ, վորովհետև նա ունի —CH_2 CO— խմբի հատկություն։ Ինչպես բացատրված է 199-ում, այսպիսի մեթիլեն խմբի ջրածինն ամիլնիտրիտի և ջրածին քլորիդի ազդեցությամբ կարող է տեղակալվել ոքսիմ-խմբով։ Նույն վերաբերմունքն և ցուցաբերում նաև կամֆորը. այս ռեակտիվները կամֆորը փոխարկում են իզոնիտրոզոկամֆորի, վորը հալչում է 153°-ում։



Կամֆոր — Իզո-նիտրոզոկամֆոր

Իզոնիտրոզոկամֆորից ոքսիմ խումբը հեռացնելով ստացվում է կամֆոր-խինոն՝



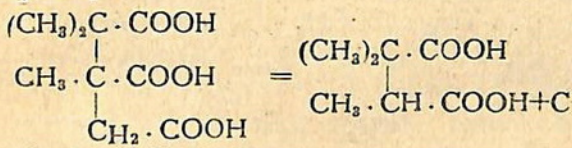
Ջրածին պերոքսիդն այս նյութն ոքսիդացնելով առաջացնում է կամֆորաթթվի անհիդրիդ՝

Նա ստացվում է նաև ուղղակի կամֆորից՝ վերջինս ազոտական թթվով ոքսիդացնելով։ Կամֆորաթթվի կառուցվածքն

Իմանալով կարելի է վորոշել կամֆորի կառուցվածքը։ Մավորական կամֆորաթթուն աջազարձ է և հալչում է 187°-ում։

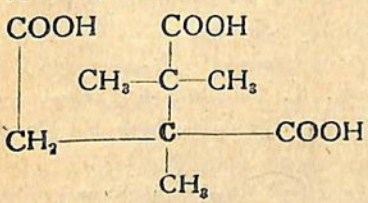
Հայտնի է ոպտիկապես ակտիվ չորս կամֆորաթթու, աջազարձ ու ձախազարձ կամֆորաթթուներ և աջազարձ ու ձախազարձ իզոկամֆորաթթուներ, վորոնք ունեն նույն կամֆորաթթվի կառուցվածքը։ Այս փաստերը ցույց են տալիս, վոր կամֆորաթթվի մոլեկուլը պարունակում է յերկու իրար վոչ նման ասիմետրիկ ածխածնային ատոմ (188)։

Կամֆորաթթուն ուժեղ օքսիդացումից փոխարկվում է ոպտիկապես ակտիվ յեռհիմ կամֆորոնաթթվի. նրա կառուցվածքը հետևյնում են իր սինթեզից և նրա չոր թորումից առաջացող քայքայման պրոդուկտներից։ Այդ պրոցեսով նա փոխարկվում է տրիմեթիլ սաթաթթվի, իզոկարբազաթթվի, ածխածին կրկնօքսիդի և ածխածնի։

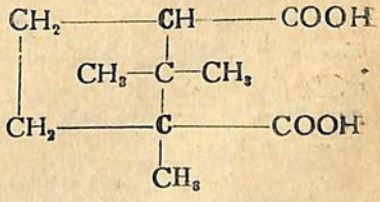


Կամֆորոնաթթու

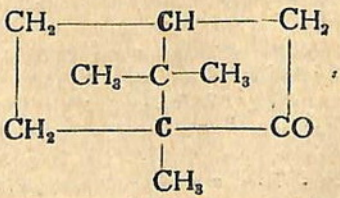
Այս փաստերը հեշտացնում են կամֆորի համար մի ֆորմուլի նախատեսումը, վորը համապատասխանում է նաև նրա այլ հատկություններին.



Կամֆորոնաթթու



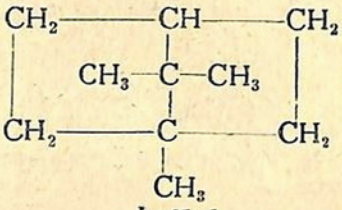
Կամֆորաթթու



Կամֆոր

Կամֆորի համար այս կառուցվածքային ֆորմուլն սկզբում առաջարկել և ըրնդառ։ Նրա տեսակետը հաստատվել և կամֆորի սինթեզով։ Կամֆորի ֆորմուլը պարունակում է յերկու իրար վոչ նման ասիմետրիկ ածխածնային ատոմ, վորոնք ֆորմուլում ցույց են տրված սևագիր տիպով։ Կարբոնիլ խմբի դիբքը կամֆորի մեջ՝ պարզվում է յողի միջոցով կարվակրոլի փոխարկվելով. հիդրոքսիլ խումբն այդ միացության $\frac{2}{3}$-ի մեջ մեթիլ խմբի նկատմամբ դտնվում է որթո դիրքում։

Բորնեոլը կամֆորում դտնվող կարբոնիլ խմբի փոխարեն պարունակում է մի CHOH խումբ։ Հիդրոքսիլ խումբը յողով տեղակալելով՝ նա տալիս է բորնիլ յողիդ, վորը ռեդուկցվելով վեր է ածվում կամֆանի.



Կամֆան

Կարբոնիլը՝ CO, մեթիլենի՝ CH_2, փոխարկվելով՝ կամֆորի յերկու ասիմետրիկ ածխածնային ատոմներն էլ դադարում են ասիմետրիկ լինելուց, և իսկապես կամֆանն ոպտիկապես ակտիվ չե։

Կամֆորի ֆորմուլը պարունակում է մի իզոպրոպիլ խումբ, վորը հեշտությամբ իզոմերանում է կամֆորը ֆոսֆորպենտասուլֆիդի հետ տաքացնելիս ցիմենի փոխարկվելու փաստին։ Կամֆորաթթվի լրիվ սինթեզը, վոր կատարել են Վ. Հ. Պերկինը և Կոմպը, վերջակիրեն պարզել են այս թթվի, ինչպես նաև կամֆորի, կառուցվածքը։

Կամֆորը տեխնիկայում հիրառվում է «celluloïd» արդյունաբերության մեջ։ Այս մի վերին աստիճանի պլաստիկ պինդ լուծույթ է՝ կազմված նիտրոցելուլոզից և կամֆորից։ Վորպեսզի կամֆոր ստանալու պրոցեսը կախում չունենա ստացման ճապոնական պրոցեսից, դրա համար հնարել են սիթրոնելից սինթեզելու դանազան յեղանակներ։ Ըստ այդ յեղանակներից մեկի պինենի վրա ազդում են ջրածին քլորիդով, վորի ժամանակ ներմոլեկուլային վերադասավորումից ստացվում է բորնիլ քլորիդ։ Տաքացնելով այս նյութը նատրիումի ֆորմատով՝ քլորը տեղակալվում է H.COO խմբով, տալով իզոբորնեոլի ֆորմատը՝ $C_{10}H_{15}$.OH։ Այս դերիվատն օքսիդացման միջոցով փոխարկվում է կամֆորի։

Պոլիտերպենների մեջ մտնում են մի շարք միացություններ, որոնք ունեն $(C_5H_8)_n$ ֆորմուլը, n-ը յերկուսից մեծ է։

Այս դասի ամենակարևոր անդամը կաուչուկն է, որն ստացվում է տրոպիկական մի շարք բույսերի կաթնային հյութից. այդ բույսերից ամենագլխավորը Hevea brasiliensis-ն է։ Այս ծառի բնի վրա առաջացնում են կտրվածքներ։ Դուրս յեկած կաթնահյութը հավաքում են փոքր ամանների մեջ։ Փոքր քանակության քացախաթթվի ազդեցությամբ կաթնանման հեղուկը մակարդվում է։ Մակարդված նյութը թերթիկների վերածելու համար անցկացնում են գլանների տակով։ Կաուչուկը մաքրում են՝ քլորոֆորմի կամ մի այլ լուծիչի մեջ լուծելով, և ալկոհոլով նստեցնելով՝ ստանում են սպիտակ ամորֆ զանգված։ Նա ծծմբի կամ ծծումբ մոնոքլորիդի՝ S_2Cl_2, ազդեցությամբ յենթարկվում է վուլկանիզացիայի։ Այդ պրոցեսն զգալիորեն բարձրացնում է նրա առաձգականությունը և դիմացկունությունը։ Վուլկանիզացիայի յենթարկված կաուչուկը 30°-ում կպչուն է և լինում է 0°-ում կորցնում է իր առաձգականությունը։ Ջափից ավելի վուլկանացումից ստացվում է էբոնիտ կամ վուլկանիտ։

> Գիշեր ամբ վուլկանիզացիոն պրոցեսը կատարվում է՝ կաուչուկը փոխադարձաբար ծծմբային անհիդրիդի և ջրածին սուլֆիդի ազդեցությանը յենթարկելով։ Անջատվում է ծծմբի մի ատիվ ձև, և կաուչուկը վուլկանանում է առանց ջերմության կ բառմանն։ Այս յեղանակը շատ ավելի արագ է կատարվում քան հին պրոցեսը, և շատ ավելորդ է դառնում։ Այդ յեղանակն ունի նաև այլ առավելություններ—վուլկանիզացիայի միջոցով անհետացնում են շատ դունավոր նյութերի գույները։ Գոյություն ունեն նաև կաթնահյութի վուլկանիզացիայի այլ պրոցեսներ։

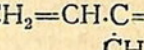
Ոզոնացված ոդն ազդելով քլորոֆորմում լուծված կաուչուկի վրա՝ առաջացնում է մի ոզոնիդ, որը նմանվում է ապակենման մի զանգվածի։ Այս նյութն ունի $C_5H_8O_3$ եմպիրիկ ֆորմուլը, բայց նրա մոլեկուլային կշիռը պետք է շատ ավելի բարձր լինի քան այդ ցույց է տրված այս ֆորմուլում։ Ոզոնիդը ջրի ազդեցությամբ քանակապես փոխարկվում է լեվուլինալդեհիդի՝

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C\overset{H}{\underset{O}{}},$$

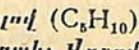
և նրա մի պերոքսիդի։

Կաուչուկը 100° և վրա ուն մթնոլորտ ճնշման տակ և վորպես կատալիզատոր պլատինի ներկայությամբ ջրածնով հիդրո-

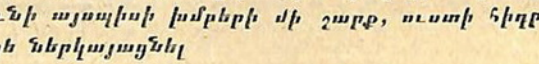
դենացման յենթարկելիս տալիս է $(C_5H_{10})_x$ ֆորմուլի մի միացություն, որն ունի հագեցած ածխաջրածնի բոլոր հատկությունները։ Նա կայուն է սառը, իսկ ազոտական թթվի նկատմամբ. բրոմը նրա հետ միացման պրոդուկտ կազմել չի կարող, այլ միայն կարող է փոխարինում առաջացնել։ Որպես սկզբնական պրոդուկտ այս հիդրոկաուչուկն ամորֆ է և ունի բարձր մոլեկուլային կշիռ։ Ջերմությունից քայքայվում է, նրանից ստացված ամենացածր մոլեկուլային կշիռ ունեցող դերիվատը 2-մեթիլբուտեն-1-ն է՝



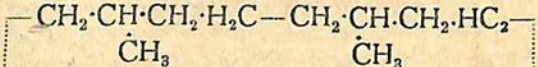
Մինչդեռ նույն ջերմության ազդեցությամբ կաուչուկը քայքայվելիս տալիս է 2-մեթիլբուտադիեն—1 : 3 կամ իզոպրեն (127),



Հիդրոկաուչուկն, ունենալով $(C_5H_{10})_x$ ֆորմուլը, պետք է ունենա հագեցած ածխածնային ողակ։ Որովհետև 2-մեթիլբուտենի առաջացումը ցույց է տալիս, որ այս ողակային սխեմայում գոյություն ունի այսպիսի խմբերի մի շարք, ուստի հիդրոկաուչուկը կարելի է ներկայացնել



իսկ կաուչուկը՝



ֆորմուլով։ Կաուչուկի այս ֆորմուլը կարող է բացատրել 4-կետոպենտանաալի և իզոպրենի առաջացումը։ Առաջինը կազմվում է կրկնակի կապերից ճեղքվելով, իսկ երկրորդը՝ կրկնակի կապերից անմիջապես հետո դանվող դիրքից կտրվելով։

Կաուչուկը տեխնիկական մեծ նշանակություն ունի։ Վերջին տարիները բազմաթիվ փորձեր են կատարվել կաուչուկը սինթետիկ յեղանակով ստանալու։

ՈՒՂՂԱԿԻ ԿԱՄ ԱՆՈՒՂՂԱԿԻ ԿԵՐՊՈՎ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ԱՏՈՄՈՎ ՄԻԱՑԱԾ ԲԵՆԶՈԼԻ ԿՈՐԻԶՆԵՐ

371. *Այս տեսակի ամենապարզ միացությունը այնպիսի մի միացություն է, վորը պարունակում է յերկու բենզոլ-կորիզ, վորոնք ուղղակի միացած են իրար հետ։ Ապա գալիս են այն միացությունները, վորտեղ բենզոլի կորիզներն անուղղակի կերպով միացած են կամ ածխածնային մի ատոմով կամ ածխածնային ատոմների մի շղթայով։ Այստեղ տրվելու յեն մի քանի տիպիկ օրինակներ։*

Դիֆենիլ՝ $C_6H_5 \cdot C_6H_5$.

Դիֆենիլը կարելի յե պատրաստել յոդոբենզոլը լավ մանրացրած պղնձի հետ 200°-ում տաքացնելով։ Դյուրություն ունի մի այլ հարմար պրոցեդուրա—բենզոլի դոլորշին անցկացնում են շիկացման աստիճան տաքացրած յերկաթի խողովակի միջով։

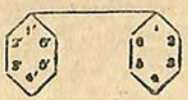
$$2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + H_2.$$

Դիֆենիլի դերիվատները պատրաստելու, հիդրազոբենզոլը բենզիդինի փոխարկելու մի այլ յեղանակի մասին հիշատակված է 301-ում։ Բենզիդինից ամինոխմբերը դիազո-ռեակցիայի միջոցով հեռացնելով ստացվում է դիֆենիլ։ Ստացման այս յեղանակը նույնպես տալիս է մի ապացույց բենզիդինի կառուցվածքի մասին։

Օքսիդացիան դիֆենիլը փոխարկում է բենզոյաթթվի։ Այս ռեակցիան և դիֆենիլի սինթեզն ապացուցում են նրա կառուցվածքը։

Դիֆենիլը կպչում է մեծ, անգունաձև անգույն բյուրեղներ, վորոնք ալկոհոլում և եթերում հեշտ են լուծվում։ Հալչում է 71°-ում և յեռում 254°-ում։

Դիֆենիլի իզոմերիկ սուբստիտուցիոն-պրոդուկտները շատ ավելի բազմաթիվ են քան բենզոլի դերիվատները, ինչպես այդ ցույց է տալիս սխեման՝



Դիֆենիլ

Մագնեզիումբրոմիդային պրոդուկտը կարող է դոյություն ունենալ յերկու իզոմերիկ ձևերով. սուբստիտուենտը կարող է բենզոլի կորիզների միջև յեղած կապի նկատմամբ լինել օրթո, մետա, կամ պարա դիրքում։ Դիսուբստիտուցիոն պրոդուկտում յերկու սուբստիտուենտներն էլ կարող են միացած լինել միևնույն բենզոլի կորիզին կամ տարբեր բենզոլի կորիզների և այլն։

Բենզիդրինը տեխնիկական մեծ նշանակություն ունի. ազոներկանյութերի մի դդալի մասը բենզիդրինից են ստացվում։

Դիֆենիլմեթան՝ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

372. Դիֆենիլմեթանը կարող է ստացվել բենզիլ քլորիդի՝ $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, կամ մեթիլեն քլորիդի՝ CH_2Cl_2, վրա բենզոլով և ալյումինիում քլորիդով ազդելով։ Նրա հոմոլոգներն ստացվում են՝ բենզոլով և խիտ ծծմբական թթվով ալդեհիդների վրա ազդելով. ացետալդեհիդը տալիս է վոչ սիմետրիկ դիֆենիլմեթան։

$$CH_3 \cdot CH\begin{matrix}O + \begin{matrix}H & C_6H_5\\ H & C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} = CH_3 \cdot CH < \begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

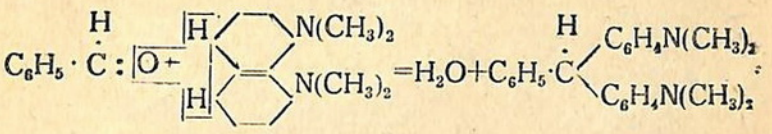
Դիֆենիլմեթանը բյուրեղային նյութ է։ Հալչում է 26°-ում, յեռում 262°-ում և ունի նարնջի կեղևի հոտին նմանվող հոտ։ Քրոմաթթվով օքսիդացնելիս նա փոխարկվում է բենզոֆենոնի (316)։ Բենզիլաթթվի մասին հիշատակված է 376-ում։

Տրիֆենիլմեթան յեվ նրա դերիվատները

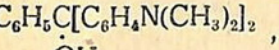
373. Տրիֆենիլ մեթանը՝ $CH(C_6H_5)_3$, կազմվում է բենզալ քլորիդից, վերջինիս վրա բենզոլով և ալյումինիում քլորիդով ազդելով։ Նա ստացվում է նաև բենզալդեհիդից և բենզոլից, վորպես դեհիդրատոր վերցնում են ցինկ քլորիդ. ստացվում է նաև ալյումինիում քլորիդի ներկայությամբ՝ քլորոֆորմի և բենզոլի փոխազդեցությունից։ Տրիֆենիլ մեթանը բյուրեղանում է դեղնցիկ անգույն պրիզմայաձև բյուրեղներով, հալչում է 93°-ում, յեռում 358°-ում։

Մի շարք կարևոր ներկանյութեր, այն է՝ ռոզանիլինները, ստացվում են այս ածխաջրածնից։ Այդ նյութերը պատրաստելու համար վորպես սպրյուբ անմիջականորեն տրիֆենիլ մեթան չեն գործածում, այլ վերցնում են պարզ նյութերից ստացվող նրա դերիվատները։ Ներկանյութի պատրաստումը տեղի յե ունենում յերկու փուլով, որինակ՝ մալախիտ կանաչի պատրաստումը։

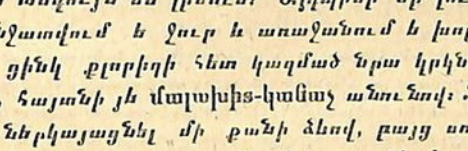
Բենզալդեհիդը և դիմեթիլանիլինը ցինկ քլորիդի հետ առաջացնելիս առաջ են տետրամեթիլդիամինօտրիֆենիլմեթան.



Այդ պրոդուկտը կոչվում է նաև լեյկոմալախիտ-կանաչ. Քլորաջրածնական թթվի լուծույթում նա կապար պերոքսիդով օքսիդանալով, փոխարկվում է համապատասխան կարբինոլի՝



,—մի անգույն բյուրեղային նյութ, որը նման է սկզբնական լեյկո-միացությանը։ Լինելով ամինո-հիմք՝ այդ նյութը կարող է լուծվել թթուների մեջ և աղեր կազմել։ Այդ աղերն անգույն են լինում։ Այդպիսի մի լուծույթ առաջացնելուց անջատվում է ջուր և առաջանում է խորը կանաչ ներկանյութ. ցինկ քլորիդի հետ կազմած նրա կրկնակի աղը, կամ օքսալատը, հայտնի է մալախիտ-կանաչ անունով։ Ջրի հեռացումը կարելի է ներկայացնել մի քանի ձևով, բայց սովորաբար յենթադրվում է, որ այդ կատարվում է ըստ հետևյալ հավասարության.



Լեյկոնոիդ ձև

Այս «լեյկոնոիդ ռեակցիան» անալոգ է անգույն լեյկոիլից խորը գույնի բենզոլինն առաջանալուն։

Ներկանյութերը պատրաստելու յերեք կարևոր ֆազերը կարելի է սահմանել հետևյալ ձևով.

1. Լեյկո-հիմքի կազմվելը (անգույն), որը

$$HC(C_6H_4NH_2)_3\text{-ի}$$

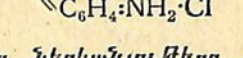
մի դերիվատն է։

2. Ներկի-հիմքի*) կազմվելը (անդուն),

$$HO{\cdot}C(C_6H_4NH_2)_3\text{-ի}$$

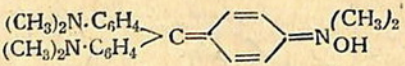
մի զերիվատ։

3. Ներկանյութի կազմվելը՝

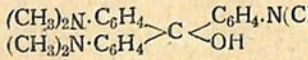


Ռեդուկցումն այդ ներկանյութերը վոխարկում է իրենց լեյկո-հիմքերին, ռեակցիայի ընթացքում միանում են յերկու ջրածին ատոմ։

Հեխա-մերիլ տրիամինոտրիֆենիլմեթանը ներկայացնում է մի սքանչելի որինակ մի յերևույթի, վորն արտահայտում է նաև այ անալոգ հիմքային նյութերի կողմից։ Այդ նյութի մի վորևե աղի վրա ակվիվալենտ քանակությամբ ալկալի ավելացնելիս հեղուկը դեռ դեղնավոր է մնում, ուժեղ ալկալիական ռեակցիա է ունենում և նեկտարական հոսանք է անցկացնում։ Ժամանակի ընթացքում լուծույթը դանդաղորեն դառնում է անդուն և այդ փոփոխության զուգընթաց անհետանում է ալկալիականությունը և ընկնում է ներկա յեղող ալկալի մեատոլ աղի նեկտարահաղորդականությունը։ Հեղուկն այժմ պարունակում է ներկահիմք։ Այս յերևույթներն անալոգ են թթուները պսեվդո-թթուների վոխարկվելուն (322), և այս պատճառով ներկահիմքը կարող է նկատվել վորպես պսեվդո-հիմք։ Հեքսամեթիլտրիամինոտրիֆենիլմեթանին ակվիվալենտ քանակությամբ նատրիում հիդրօքսիդ ավելացնելուց առաջացած գլխավոր պրոդուկտը մի իսկական հիմքի լուծույթ է՝



Մի քանի ժամ 25°-ում մնալուց հետո այս իսկական հիմքը պեռք է փոխված լինի ներկահիմքի կամ պսեվդո-հիմքի՝



Զատուզանիլինը ատացվում է պարա-տոլուիդինի (մեկ գրամ-մոլեկուլ) և անիլինի (յերկու գրամ-մոլեկուլ) խառնուրդն աբսենաթթվով կամ նիտրոբենզոլով սքսիդացնելով. տոլուիդինի

*) Վորևե հիմքային նյութ, վորի աղերը դունավոր են, իսկ ինքն անդույն։ Ռ. Ք.

մեթիլ-խումբը տալիս և տրիֆենիլմեթանի «մեթանային ածխածնային ատոմը».

$$CH_3\diagup\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_5\cdot NH_2\\C_6H_5\cdot NH_2\end{matrix}+3O=HO-C\diagdown\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}+2H_2O;$$

Այս ներկա հիմքը, լուծվելով թթուների մեջ, կազմում է կարմիր ներկանյութ և կարելի չէ ալկալիների միջոցով վերստին նատեցնել։ Ցինկի փոշու և քլորջրածնական թթվի միջոցով ռեդուկցնելիս նա փոխարկվում է պարալեյկոանիլինի՝ $HC(C_6H_4NH_2)_3$, մի անգույն բյուրեղային նյութ, որը հալչում է 148°-ում և օքսիդացման միջոցով վերափոխարկվում է ներկա հիմքի։ Պարալեյկոանիլինի կառուցվածքը հայտնի չէ։ Լինում դիազոտիզացիայի միջոցով՝ նրա ամինոխումբը հեռացնելով տրիֆենիլմեթանի առաջացումով։ Ընդհակառակը, տրիֆենիլմեթանը նիտրացնելիս և ալնուհետև ստացված տրինիտրո-ածրիլատը ռեդուկցելով ստացվում է պարալեյկոանիլին։ Պարալեյկոանիլինն օքսիդացման միջոցով փոխարկվում է տրիամինոնիտրոֆենիլ կարբոնիլի, և մանրախիտ-կանաչի նման այդ նյութը ներկանյութ է և կազմում թթուների ազդեցությամբ ջուրը հեռացնելով.

$$C\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2,HCl\\|\\OH\end{matrix}\qquad -H_2O=C\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4{:}NH_2\cdot Cl\end{matrix};$$

Գույնը ունի տրիֆենիլմեթանին ազդակից մի այլ կարևոր ներկանյութ. այդ ռոզանիլինն է։ Այդ նյութն ստանում են նույն ձևով՝ անիլինի, օրթո-տոլուիդինի և պարա-տոլուիդինի նկվիմոլեկուլային պրոպորցիաներով խառնուրդն արսենաթթվով, անդիկ նիտրատով կամ նիտրոբենզոլով օքսիդացնելով։ Այս ռեակցիայում մեթանային ածխածնային ատոմն ստացվում է պարա-տոլուիդինից՝ համաձայն հետևյալ հավասարության—

$$NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3+C_6H_4(CH_3)NH_2+C_6H_5\cdot NH_2+$$

Պարա-տոլուիդին — Օրթո-տոլուիդին

$$+3O=2H_2O+HO\cdot C\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\\C_6H_4NH\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\rightarrow C\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4{:}NH_2\cdot Cl\end{matrix};$$

Ներկահիմք — Մագենտա

Ռոզալինի ներկա-հիմքին մեկ եկվիվալենտ ջրածին քլորիդ միացնելով և ապա մեկ մոլեկուլ ջուր հեռացնելով՝ ստացվում է մի քլորիդ, որը կոչվում է ֆուկսին։ Այս նյութը մետաղական փայլով դեղնցիկ կանաչ բյուրեղներ է կազմում, ջրի հետ խորը-կարմիր գույնի լուծույթ է տալիս։

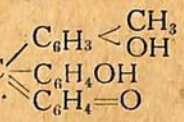
Ֆուկսինի լուծույթի գույնն արդյունք է միարժեք կատիոնի՝ $(C_{20}H_{20}N_3)^+$։ Այսպիսի լուծույթներն յոնականանում են դրեթե լրիվ կերպով, ինչպես այդ ցույց է տալիս հետագա նոսրացումից առաջացած նրանց մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականության քիչ բարձրացումը։ Բայի այդ, ֆուկսինի բոլոր աղերի լուծույթները, ինչպես որինակ, քլորիդը, բրոմիդը, սուլֆատը, եկվիմոլեկուլային կոնցենտրացիայի լուծույթների դեպքում ցուցադրում են միևնույն արտրբցիոն-սպեկտրը.- այս նշան է նրանց բոլորի համար ընդհանուր կոնստիտուենտի, կատիոնի ներկայության։

Հայտնի են պարառոզանիլինի և ռոզանիլինի բազմաթիվ դերիվատներ, որոնց ամինոխմբի ջրածին ատոմները տեղակալված են ալկիլ-ռադիկալներով։ Դրանք բոլորն էլ ներկանյութեր են։ Մանիշակագույն գույնը մեթիլ-խմբերի աճեցման հետ խորանում է (341)։ Պենտամեթիլպարա ռոզանիլիը կոչվում է նաև «մեթիլվիոլետ»։ Ռոզանիլինի յուրաքանչյուր ամինոխմբի մի ջրածին ատոմը ֆենիլով տեղակալելիս ստացվում է մի կապույտ ներկանյութ, որը կոչվում է «անիլին-բլյու»։

Մեթիլ-վիոլետն ստացվում է դիմեթիլանիլինը կալիում քլորիդով և պղինձ քլորիդով որսիդացնելով, որտեղ մեթիլ-խմբերից մեկը տալիս է մեթան ածխածնային ատոմը։

Անիլին-բլյուն կամ տրիֆենիլ ռոզանիլին հիդրոհալիդը կազմում է՝ տաքացնելով ռոզանիլինն անիլինի և մի թթվի հետ, ինչպես բենզոյաթթուն է. ռոզանիլինում ամինո-խմբերը տեղակալվում են անիլո-խմբերով, և արձակված ամոնիակը միանում է թթվի հետ։ Այս պրոցեսն անալոգ է անիլին հիդրոքլորիդից և անիլինից դեֆենիլամինի կազմվելուն (298)։

Հայտնի են նաև մի շարք ներկանյութեր, որոնք կազմվում են տրիֆենիլմեթանի հիդրոքսիլ-դերիվատներից։ Այս ներկանյութերից որպես որինակ այստեղ բերում են ռոզոլաթթուն՝



որն ստացվում է ռոզանիլինը դիազոտիզացիայի ենթարկելով։

Մալախիտ-դրեն, պարառողանիլին և ռոզանիլին ներկանյութերը բուրդը և մետաքսը ներկում են ուղղակիորեն, իսկ քամբակը՝ վորոշ ժամանակ հետո (374)։

Ֆտալեիննները ևս (348) արիֆենիլ մեթանին ազդակից ներկանյութեր են։

ԳՈՒՅՆԻ ՅԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՄԻՋԵՎ ՅԵՂԱԾ ՀԱՐԱԲԵՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

374. *Բազմաթիվ տարբեր միացություններից ցուցադրված գույներն ամենից առաջ պայմանավորված են մոլեկուլը կազմող ատոմներով։ Անգույն թթուների ալկալի մետաղական աղերը ևս անգույն են, մինչ պղնձի աղերը լինում են կապույտ կամ կանաչ, իսկ յերկաթի աղերը՝ դեղնավուն-կարմիր։ Քլորոֆորմն անգույն է, յոդոֆորմը՝ դեղին և այլն։*

Գույնը սերտ կերպով կապված է նաև մոլեկուլի կառուցվածքի հետ. հաճախ մի իզոմերը լինում է անգույն, իսկ մյուսը՝ խիստ գունավոր։ Ներկանյութերի տեխնիկական մեծ նշանակության շնորհիվ կատարվել են բազմաթիվ հետազոտություններ գույնի և կառուցվածքի միջև գոյություն ունեցող կապի մասին, նպատակ ունենալով գտնել ուղղություններ նոր ներկանյութեր վորոնելու համար։ Գունավոր կլինի չհագեցված միացությունը, թե չէ, և յերբ գունավոր է՝ ինչ գույն կունենա այն—այդ դեռ հնարավոր չէ կառուցվածքի վրա հիմնվելով ճիշտ նախատեսել, թեև ազդակից միացությունների սպեցիֆիկ խմբերի համար հիմնված են բազմաթիվ կանոններ։ Միայն Ուիտի որենքը, վորի մասին հետագայում կխոսենք, կարող է համարվել ընդհանուր որենք։

Գունավոր նյութի ջրածին ատոմներն այլ ատոմներով կամ խմբերով փոխարինելիս գույնը խորանում է. այդ յերևույթը կոչվում է պաթոխրոմային եֆեկտ։ Հակառակ ձևափոխության դեպքում գույնն ավելի պայծառանում է. այդ եֆեկտը կոչվում է հիպսոխրոմային։ Դրանից պետք է տարբերել գույնի ինտենսիվությունը։ Յերկու նյութ կարող են ունենալ միևնույն գույնը. սակայն, վորպեսզի ստացվի միևնույն ինտենսիվության լուծույթ, դրա համար կարող է պահանջվել, վոր մի նյութից շատ ավելի մեծ պրոպորցիայով վերցվի քան մյուսից։

Գույնի փոփոխության հետ զուգընթաց տեղի չի ունենում սպեկտրում աբսորբցիոն շերտերի փոփոխություն, գույնի խորացումն ար-

դյուրնք և կարմիր ծայրում տեղի ունեցող տեղակալմանը։ Ցերբ դիրքի փոփոխությունն այնքան մեծ է, որ աքսորբցիոն-շերտերը դադիս են ինֆրա-կարմիրի շրջանը, ապա նախապես ուլտրա-մանիշակագույն մասում գտնվող աքսոբցիոն շերտերը փոխադրվում են սպեկտրի տեսանելի մասը։ Այս յերևույթը բացատրում է դույնի առերևույթ աննորմալ փայլատակումը, որը կատարվում է միացության մեջ նոր քրոմոֆորներ ներածելով։

Դեռ 1868 թվին Գրեբեն և Լիբերմանը նկատել էին, որ դունավոր միացությունները մշտական լինում են չհագեցած, և հագեցումից դույնն անհետանում է։ Հակառակ այս դիտողության՝ գոյություն ունեն բազմաթիվ անդույն չհագեցած միացություններ։ Այս խնդրի համար ավելի լավ հեռանկար է բացում Ուիտի տեսությունը, որը հայտարարվել է 1876 թվին։ Սովորաբար անդույն ածխաջրածինները դունավոր են դառնում, յերբ նրանց մեջ ներածում են որոշ խմբեր, որինակ՝ ազո խումբ —N=N—ը, թեև այդ դունավորումը հաճախ շատ թույլ է լինում։ Նա այսպիսի խմբերն անվանել է **խրոմոֆորներ**։ Յերբ մոլեկուլի մեջ ներածում են թթվային կամ հիմքային բնույթի մի յերկրորդ խումբ, դույնը պարզորոշ և դառնում, այսպիսի խմբերը կոչվում են **աուքսոխրոմներ**։ Նիտրոբենզոլը պարունակում է քրոմոֆորիկ նիտրո-խումբ, բայց ունի բաց դեղին դույն։ Աուքսոքրոմիկ ամինո-խմբի ներածումից ստացվում է խորը-դեղին նիտրո անիլիններից մեկը։

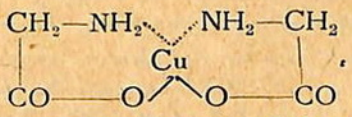
Աուքսոքրոմը կարող է առաջացնել բաթոքրոմիկ կամ հիպսոքրոմիկ ճիճեկտ, բայց բացի դրանից նա յերբեմն ցուցաբերում է մի այլ տեխնիկական նշանակություն ունեցող ազդեցություն, այն է՝ զուգավոր նյութը փոխարկում է ներկանյութի։ Այս կարգի միացություններ ունեն կենդանական թելիկները, որինակ՝ բուրդը և մետաքսը, ինչպես նաև բուսական թելիկները—բամբակը և կտավը ներկելու հատկություն և այնպես է ամրանում այդ դույնը, որը ջրով կամ ոճառով լվացվելով չի հեռանում։ Ուստի աուքսոքրոմները ևս **տինկտոֆորներ** են։

Ճանկալի չե ներկելու պրոցեսի վերաբերյալ ասել նաև հետևյալը։ Հաճախ բավական է մետաքսը, բուրդը կամ բամբակը սուզել ներկանյութի լուծույթի մեջ։ Թեև այդ ներկանյութն սկզբում լուծված է լինում ջրում, բայց այդ լուծույթով թելը կամ գործվածքը ներկելուց հետո այլևս ջրի միջոցով հնարավոր չե ներկանյութը հեռացնել։ Այս յերևույթը բացատրելու համար առաջադրվել են բազմաթիվ տեսություններ։ Ցերբեմն ներկանյութը թելի կամ գործվածքի հետ կազմում է պինդ լուծույթ, տարածված լինելով ջրի և մետաղիալի մեջև, ինչպես յերկու

իրար չխառնվող նյութերի միջև, ստացվում է հավասարակշռություն։ Այդ դեպքերում ներկելիս գլխավոր դեր է խաղում ադսորբցիան։

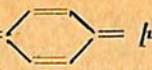
Հաճախ ներկվելու յենթակա մատերիալը սուզում են ներկանյութի լուծույթի մեջ, բայց նա պետք յեղած չափով չի դունավորվում։ Դրա համար անհրաժեշտ է լինում այդ մատերիալը յենթարկել «ներկարկիչ» պրոցեսի. լուծույթի մեջ լցնում են մի նյութ, որը «ֆիքսացիայի» յա յենթարկում ներկանյութը, որովհետև այդ ներկանյութն առանձին ի վիճակի չե ուղղակի միանալու թելիկների հետ։ Այս ավելացվող միացություններն կոչվում են «ատաչիչներ» և սովորաբար սրանք լինում են թուղթ հիմքերի և թթուների աղեր, որինակ՝ այլումինիումի ացետատը, յերկաթային աղերը և անագի միացություններըր։ Դոծվածքը լավ թրջում են այս աղերից մեկի լուծույթի մեջ, և լրիվ թափանցումից հետո բարձր ջերմաստիճանում այն յենթարկում են ջրային գոլորշու ազդեցության։ Աղը յենթարկվում է հիդրոլիտիկ դիսոցման, և հիմքը կամ թթուն, ինչպես որինակ, ալյումինիում հիդրօքսիդը կամ անագաթթուն, լավ ամրացրած վիճակում նստեցնում են գործվածքի վրա։ Ներկանյութը միանում է այս հիմքի կամ թթվի հետ՝ կազմելով մի անլուծելի, գունավոր միացություն, որը չի հեռանում ջրի միջոցով։ Ուղղակի ներկանյութեր կոչվում են այն ներկանյութերը, որոնք կարող են գործվածքը ներկել առանց նախապես արծնելու։

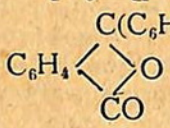
Վեռները ցույց է տվել, որ մի շարք արծնող ներկանյութերի կառուցվածքը բնորոշ է իր ազ կազմող խումբ ունենալովը, ինչպես նաև մի յերկրորդ խմբի ներկայությամբ, որը կարող է միանալ արծնիչի մետաղական ատոմի յերկրորդային վալենտականությունների հետ։ Այս յերկրորդային վալենտականություններն այնպիսի տեղում են դտնվում, որ հեշտացնում են ներմետաղական կոմպլեքս ազի առաջացումը, որոն ունի այնպիսի մի կառուցվածք, որը նման է գլիցինի ազնձի ազի համար ընդունված կառուցվածքին, և ֆորմուլում նշանակված են կետադծերով.



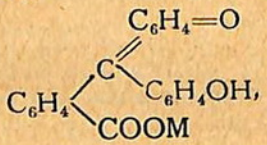
Ողակի կազմվելը ցույց է տալիս, որ յերկրորդային վալենտականությունները յենթակա յեն այն նույն որենքի ոպերացիային, ինչ որ առաջնային վալենտականությունները են, և ցույց է տալիս, որ ֆիքսացիայի համար ներկանյութերին անհրաժեշտ արծնիչն ընդհանրապես ունենալու յե այնպիսի մի կառուցվածք, որով մետաղական ատոմն ի վիճակի յե լինում հինգ կամ վեց անդամից կազմված ողակի մեջ իր տեղը գրավելու։

Ատեքսորքրոմները ներառում են հիդրօքսիլ՝ OH, ամինո՝ NH_2, կարբօքսիլ՝ COOH, սուլֆո՝ SO_3H և այլ խմբեր, իսկ քրոմոֆորների մեջ են մտնում նիտրո՝ NO_2, ազո՝ —N=N—,

նիտրոզո՝ NO և խինոնոիդ՝  խմբերը։ Խինոնոիդ-խումբ պարունակող դունավոր նյութերի թիվն այնքան մեծ է, որ առաջ կարծում էին, թե խինոնոիդը դանվում է այս կարգի բոլոր նյութերի մեջ։ Նկատվել են բենզոլի դերիվատները խինոնոիդ ձևի փոխարկվելու միջոցով դունավոր նյութեր կազմվելու բազմաթիվ դեպքեր։ Այդ օրինակներից մեկը նիտրոֆենոլի աղերի կազմվելն է (337)։ Մի այլ օրինակ ներկայացնում է անդույն ֆենոլֆտալեինի փոխարկումն իր մետաղական կարմիր դերիվատներին (348)։ Իր անդույն վիճակում այս ինդիկատորը



ֆորմուլի մի լակտոն է, բայց նրա կարմիր աղերը պարունակում են մեկ կարբոքսիլ-խումբ և մեկ խինոնոիդ-խումբ, և համապատասխանում են



ֆորմուլին. M-ը ներկայացնում է մի միաժեք մետաղական ատոմ։ Աննշանվելով այդ տեղից թթուների միջոցով ֆենոլֆտալեինը վայրկենապես ընդունում է անդույն լակտոն ձևը։ Նույն վերաբերմունքն ունեն նաև պռևդոթթուները, բայց այստեղ ձևափոխությունն անհամեմատ ավելի դանդաղ է կատարվում։

Ռոզանիլինների նշանավոր խորը գույնը չի կարելի սոսկ վերագրել խինոնոիդ-խմբի ներկայության, այլ այդ կախված է նույն մոլեկուլում միաժամանակ գոյություն ունեցող խինոնոիդ-խմբից և չփոխոխված բենզոլ-կորիղներից։ Խինհիդրոնը (338) տաքիս է նման մի օրինակ։ Հիդրոխինոնը անդույն է, խինոնը՝ դեղին, բայց խինհիդրոնը, որը կազմված է յուրաքանչյուրի մեկական մոլեկուլից, ունի չափազանց խորը մուգ գույն։ Ինչպես նկատել է Ֆոն Բեյերը, գույնի կազմվելը միշտ հետևանք չի խինոնոիդ-ձևի առաջացման։ Տրիանիսիլկարբինոլի՝ $(CH_3O{\cdot}C_6H_4)_3C{\cdot}OH$, ուժեղ գունավոր աղերի և նման այլ միացությունների մոտ անկասկած բացակայում են խինոնոիդական

հատկությունները։ Այս տիպի դույների կազմվելու բացատրությունը հավանորեն պետք է փնտռել դեռ անհայտ փոփոխությունների մեջ, որոնք կատարվում են մոլեկուլում ատոմների դիրքերի մեջ։ Այդ երևույթը կոչվում է հալոխրոմի։

Տրիֆենիլմեթիլ չեվ այլ միացություններ, որոնց ունեն ազատ կապեր

375. Դոմբերգը հետազոտել է ցինկի ազդեցությունը տրիֆենիլբրոմմեթանի բենզոլի լուծույթի վրա։ Նա նկատել է ցինկ քլորիդի անջատումը և լուծույթում մի նյութի ներկայությունը, որը նստում է ացետոնի կամ եթիլ ֆորմատի ավելացումից։ Նա այս միացությունը համարել է տրիֆենիլմեթիլ՝ $(C_6H_5)_3C—$, որն ունի մեկ ազատ արժեք։ Նա հայտնի չի իր միացման պրոդուկտ կազմելու կարողությամբ։ Վայրկենապես օքսիդանում է մթնոլորտային թթվածնով և տալիս է մի պերօքսիդ՝

$$(C_6H_5)_3C—O—O—C(C_6H_5)_3։$$

Անմիջապես օքսիդացնում է յոդի լուծույթը՝ կազմելով տրիֆենիլմեթիլյոդիդ։ Եթերի և մի շարք այլ միացությունների հետ տալիս է միացման պրոդուկտներ։

Տրիֆենիլմեթիլի խորն ուսումնասիրությունը պարզել է, որ նա դոյություն ունի երկու ձևով. մեկն անգույն է, իսկ մյուսը՝ դեղին։ Անգույն պինդ ածխաջրածինը լուծվելով փոխարկվում է դեղին իզոմերի, որը ներկայացնում է բարձր ռեակտիվ ձևը։ Լուծույթում երկու մոդիֆիկացիաների միջև առաջանում է հավասարակշռություն։ Այդ հավասարակշռությունը կախված է բարեխառնությունից և լուծիչի բնույթից։ Վորովհետև կրիոսկոպիկ չեզոնակով ստացված մոլեկուլային կշիռը համապատասխանում է եմպիրիկական ֆորմուլի մոտավորապես կրկնակիին, ուստի պետք է որ

$$\underset{\text{Տրիֆենիլ մեթիլ}}{2(C_6H_5)_3C} \rightleftarrows \underset{\text{Հեքսաֆենիլէթան}}{(C_6H_5)_3C\cdot C(C_6H_5)_3}$$

հավասարակշռությունը դեղին մոդիֆիկացիայից միայն մի փոքր ոտկոս պարունակի։

Անգույն իզոմերը հեշտաֆեն եթանն է, իսկ դեղին իզոմերը՝ արիֆենիլմեթիլը։ Տրիդիֆենիլմեթիլում՝ $(C_6H_5\cdot C_6H_4)_3C$, դերակշռողը մոնոմոլեկուլային ձևն է, լուծույթն ունի խորը մանիշակի գույն։

Այս միացությունները հիշեցնել են տալիս ազոտ պերօքսիդի զուգահեռ որինակը, որը հայտնի է իր անգույն ձևով՝ N_2O_4, և թուխ-դեղնավուն մոդիֆիկացիայով՝ NO_2։ Տրիֆենիլ մեթիլի նման ազոտ պերօքսիդի պարզ ձևը բնորոշ և իր չհագեցման աննորմալ վիճակով։

Հայտնի չեն հեքսաֆենիլէթանի մի քանի դերիվատներ, որոնք չունեն վորևե ուղղակի կապ լուծույթում մոնոմոլեկուլային ձևի խտության և գույնի միջև։ Բիս-2։5-դիմեթօքսիֆենիլֆենիլ-ցիկլոհեքսադիենիլէթանի լուծույթների համար՝

$$(CH_3O)_2C_6H_3\cdot(C_6H_5)_2C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_3(OCH_3)_2,$$

կրիոսկոպիկ չափումները ցույց են տվել, որ մոնոմոլեկուլային ձևի խտությունը 53°-ում, որը հանդիսանում է պարադիքլորոբենզոլի սառեցման կետը, միայն մի քանի տոկոսով է բարձր 5,8°-ում եղած խտությունից. վերջին ջերմաստիճանը նիտրոբենզոլի սառեցման կետն է։ Թեև կոնցենտրացիայի տարբերությունը մեծ չէ, բայց 53°-ում գույնի ինտենսիվությունը 5,8°-ում եղած գույնի ինտենսիվությունից մի քանի անգամ ուժեղ է։ Ցերը կոնստանտ ջերմաստիճանում այսպիսի հեքսաֆենիլէթանի դերիվատի լուծույթը նոսրացնում են, գույնի ինտենսիվությունը բարձրանում է և այդ կատարվում է ավելի արագ քան դիսոցումը։

Գոմբերգը ենթադրում է, որ այս դեպքերում գույնն արդյունք է խինոնոիդ ձևի ներկայության, լուծույթում երկու իզոմերների միջև հավասարակշռության և առաջանում՝

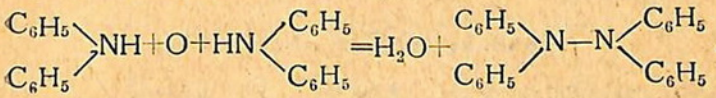
$$(C_6H_5)_2(CH_3O)_2C_6H_3\cdot C \rightleftarrows (CH_3O)_2C_6H_3\cdot C(=\text{C}_6\text{H}_4=\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5),$$

Բացի այս հավասարակշռություններից, մոնոմոլեկուլային ձևը նույնպես բիմոլեկուլային ձևի հետ դանվում է հավասարակշռության մեջ։

Այս հետազոտություններից հայտնաբերված մի ազոտ ածխածնային կապ պարունակող միացությունը հաջորդել է մի շարք այլ միացությունների հայտնաբերումը, որոնք ունեն նման բնույթ։ Մի արոմատիկ կետոն, ինչպիսին է բենզոֆենոնը, եթերային լուծույթում կալիումի հետ շփվելիս առաջանում է շատ խորը դունավորում։ Այդ փոփոխությունը հավանորեն առաջ է գալիս $R_2C(OK)$ ֆորմուլի

մի միացություն կազմվելու հետևանքով։ Կալիումի լուծվելուց հետո հեղուկի չեռման կետի անփոփոխելիությունը ցույց է տալիս միևնույն թվով մոլեկուլների ներկայությունը, որը ներկայացնում է մի պատ կրկնակի փորմուլների դեմ։ Այսպիսի միացությունները ևս վայրկենապես ոքսիդանում են ոդի հետ շփվելով։

Ստացվել են նաև միացությունները, որոնք պարունակում են մեկ ազատ վալենտականությամբ ազոտ ատոմ (կամ յերկարժեք ազոտ)։ Դիֆենիլամինի ոքսիդացումից ստացվում է տետրաֆենիլ հիդրազին.



90°-ում այս միացության լուծույթը տոլուոլում յենթարկվում է դիսոցման, թեև այդ դիսոցումը կատարվում է շատ փոքր չափով։

Ազատ դիֆենիլ-ազոտը՝ , շատ ավելի նվազ կայուն է քան տրիֆենիլ մեթիլը։ Նրա տաք լուծույթը քանակապես միանում է ազոտ ոքսիդի հետ և կազմում դիֆենիլնիտրոզոամին, և տրիֆենիլ մեթիլի հետ նա տալիս է $(C_6H_5)_3C—N(C_6H_5)_2$ փորմուլի մի միացություն։

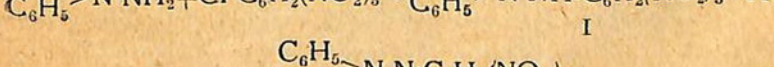
Տրիֆենիլ մեթիլի նման $R_2N—$ազատ միացություններն ունեն խորը գույն։ Տետրա-անիզիլհիդրազինի լուծույթը՝

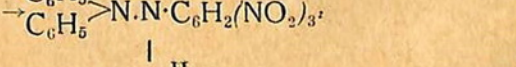
$$(CH_3O\cdot C_6H_4)_2N—N(C_6H_4\cdot OCH_3)_2,$$

վլուսաբանի այս հատկանշական կողմը։ Սովորական ջերմաստիճանում նա դրեթե անգույն է, տաքացնելիս դառնում է կանաչ, սառեցնելիս գույնն անհետանում է։

Համաձայն Բեևերի որենքի՝ միևնույն քանակությամբ դանդավորող նյութը տարբեր քանակությամբ լուծիչների մեջ լուծելիս հեղուկի ջերմի հաստությունը կոնցենտրացիային հակադարձ լինելու դեպքում լուծույթները ցուցաբերում են միատեսակ աքսորբցիա, որովհետև այս պայմաններում լույսն անցնելիս հանդիպում է դանդավորող նյութերի միևնույն թվի մոլեկուլների։ Այս որենքը չի վերաբերում դիսոցվող նյութերին, որովհետև նոսրացման հետ փոխվում է դիսոցման աստիճանը։ Այս փաստի վրա յի հիմնված դիսոցման աստիճանը որոշելու յեղանակներից մեկը։ Կիրառելով այդ յեղանակը տետրա-անիզիլհիդրազինի համար՝ ապացուցվել է, որ նրա 0,05 տոկոսանոց լուծույթը բենզոլում 3,2 անգամ ավելի շատ է դիսոցվում քան նույն լուծիչի մեջ լուծված 0,3 տոկոսանոց լուծույթը։

Ասիմետրիկ դիֆենիլհիդրազինն ազդելով պիկրիլ քլորիդի վրա կազմում է 1:1-դիֆենիլ-2-պիկրինհիդրազին (I).





Ցերբ 1:1—դիֆենիլ-2-արիլհարոֆենիլհիդրազինը ոքսիդացնում են կապար պերոքսիդով, NH-խմբի ջրածինը հեռանալով՝ կազմվում է 1:1-դիֆենիլ-2-տրինիտրոֆենիլհիդրազիլ (II),—մի նյութ, որն իր բնի մեջ ոչ մի տենդենց չի ցուցաբերում: Նա բաղկացած է մոլեկուլային պարամագնիսական բյուրեղներից, նման կալիումի պերմանգանատին: Տետրաֆենիլհիդրազինը չենթարկվում է միայն շատ չնչին դիսոցման, մինչդեռ այս նյութերը կարող է ներկայացնել միացության մի որևէ նման, որը միայն մոնոմոլեկուլային ձևով է ստացվում:

Դիբենզիլ չեվ նրա գերիվատները

376. Դիբենզիլը՝ $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, *ստացվում է բենզիլ քլորիդի վրա նատրիումով ազդելով.*

$$C_6H_5\cdot CH_2\boxed{Cl+Na_2+Cl}CH_2\cdot C_6H_5=C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5+2NaCl:$$

Ստանալու այս եղանակը ցույց է տալիս, որ դիբենզիլը սիմետրիկ դիֆենիլէթան է: Հալչում է 52°-ում:

Սիմետրիկ դիֆենիլէթիլենը՝ $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$, *հալչում է 125°-ում և կոչվում է սթիլբեն: Ստացվում է տարբեր եղանակներով: Այդ եղանակներից մեկը Ֆենիլնատրիոնիտրոմեթանի ջրային լուծույթը ջերմության միջոցով քայքայելն է, որից ստացվում է սթիլբեն և նատրիում նիտրիտ.*

$$2C_6H_5\cdot CH{:}NO\cdot ONa=C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5+2NaNO_2:$$

Բրոմի հետ սթիլբենը կազմում է միացման պրոդուկտ, որը կարող է փոխարկվել տոլանի $C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot C_6H_5$, եթե յուրաքանչյուր մոլեկուլից հեռացվի երկու մոլեկուլ ջրածին բրոմիդ: Տոլանը կարելի է նորից սթիլբենի փոխարկել՝ զգուշությամբ ռեդուկցելով:

Պարա-դիամինոստիլբենը՝ $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, *ստացվում է ալկոհոլային կալիում հիդրոքսիդի վրա պարանիտրոբենզիլ քլորիդով՝ $ClH_2C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, ազդելով և ապա պարա-դինիտրոստիլբենը ռեդուկցելով: Այս նյութը ծառայում է վորպես հիմք վորոշ ներկանյութեր պատրաստելու համար:*

Դիբենզիլի դերիվատներն ստացվում են բենզալդեհիդը կալիումի ցիանիդի ներկայությամբ կոնդենսացնելով. առաջանում է բենզոին, ըստ հետևյալ հավասարության.

$$C_6H_5\cdot C\overset{H\rightarrow O}{\underset{O\rightarrow H}{}}C\cdot C_6H_5=C_6H_5\cdot CO\cdot CHOH\cdot C_6H_5:$$

Բենզոին

Նա ունի կետո-ալկոհոլի հատկանիշները—ավելացնելով երկու ջրածին ատոմ՝ կազմում է երկատոմիք ալկոհոլ՝ հիդրոբենզոինը՝

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$: Նրա ոքսիդացիան տալիս է բենզիլ դիկետոնը՝ $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$: Բենզոինը պարունակում է —CHOH·CO— խումբը, վորը դանվում է ածխաջրատների մեջ (203): Նա ունի նաև ածխաջրատներին բնորոշ հատկություններ, վերականգնում է պղինձ ալկալիական լուծույթը և տալիս է ոզազոն:

Բենզիլը դեղին բյուրեղային նյութ է: Վորպես դիկետոն, միանալով յերկու մոլեկուլ հիդրոքսիլամինի հետ, կազմում է դիոքսիմ:

Ալկոհոլային կալիումի հիդրոքսիդի հետ տաքացնելիս բենզիլը միանում է մեկ մոլեկուլ ջրի հետ և յենթարկվում ներմոլեկուլային արանսֆորմացիայի՝ առաջացնելով բենզիլաթթու,— մի ռեակցիա, վորն անալոգ է պինակոլից պինակոլին առաջանալուն (150).

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O = \underset{\text{Բենզիլաթթու}}{\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{>}}C\overset{OH}{<_{COOH}}}.$$

ԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՅԻ ՅԵՆԹԱՐԿՎԱԾ ԲԵՆԶՈԼԱՅԻՆ ԿՈՐԻԶՆԵՐ

377. Կոնդենսացիայի յենթարկված ադակային միացությունները պարունակում են յերկու կամ ավելի փակ շղթաներ, վորոնք ունեն ընդհանուր ածխածնային ատոմներ: Այսպիսի նյութեր գտնվում են քարածխի-ձյութի բարձր ֆրակցիաներում (283): Ֆենոլներից հետո ևավթալինը յեր-կրորդ ֆրակցիայի կամ կարբոլայուղի և յերրորդ ֆրակցիայի կամ կրեոզոտայուղի դլխավոր մասն է կազմում: Անտրացեն-յուղը պարունակում է անտրացեն, ֆենանտրեն և այլ ածխաջրածիններ: Այստեղ կանգ ենք առնելու այս յերեք միացություններքի և նրանց դերիվատներից մի քանիսի վրա:

I. ՆԱՎԹԱԼԻՆ՝ $C_{10}H_8$

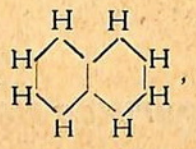
Նավթալինն զգալի քանակությամբ գտնվում է քարածխի-ձյութի մեջ և հեշտությամբ ստացվում է նրանից՝ մաքուր վիճակում: 170°-ից 230°-ում թորվող ֆրակցիայի սառեցումից նստում են նավթալինի հում բյուրեղները: Հեղուկ անմաքրությունների մի մասը հեռացնում են քամելով, մնացածը հեռացնում են նրանց չցնդվող սուլֆոթթուների փոխարկելու միջոցով, վորը կատարվում է հում պրոդուկտը վոքր պրոպորցիայով խիտ ծծմբական թթվի

հետ տաքացնելով և ապա շոգու հետ թորելով կամ սուբլիմացիայի յենթարկելով։ Ստացված պրոդուկտը լինում է մաքուր նավթալին։

Նավթալինը բյուրեղանում է շողացող թերթիկների ձևով, հալչում է 80°-ում և յեռում 218°-ում։ Ջրում չի լուծվում, բայց տաք ալկոհոլում կամ եթերում հեշտությամբ է լուծվում, իսկ սառն ալկոհոլում շատ քիչ է լուծվում։ Ունի շատ բնորոշ հոտ և շատ հեշտ է ցնդում։ Նա միշտ գտնվում է լուսագազի մեջ։ Լայն չափով կիրառվում է ներկանյութերի արդյունաբերության մեջ։

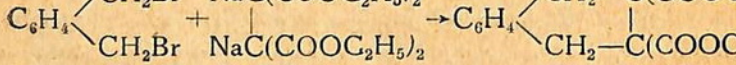
Նավթալինի ստացումը՝ մի շարք միացությունների գոլորշինները շիկացած խողովակի միջով անցկացնելով՝ նման է գազային գործարաններում ռետորտների մեջ տեղի ունեցող պրոցեսներին (283)։

Նավթալինի կառուցվածքը արվում է 355-ում՝



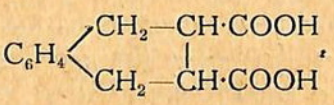
Այդ տեսակետը հաստատվում է յերկու սինթեզներով։

1. Որթո-քսիլոլ բրոմիդը տետրաեթիլ դինատրիումաեթան կարբոքսիլատի միջոցով փոխարկվում է tետրաեթիլ հիդրոնավթալին tետրակարբոսիլատի.



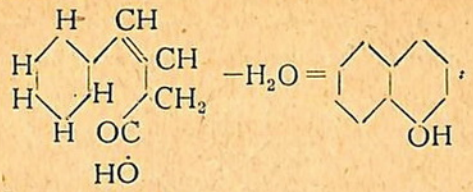
Որթո-քսիլեն բրոմիդ

Սապոնացումից այս միացության յուրաքանչյուր մոլեկուլից հեռանում է յերկու մոլեկուլ ածխաթթու գազ, կազմելով հիդրոնավթալին դիկարբոսիլաթթու.

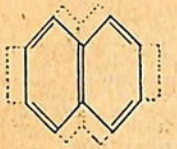


Այս թթվի աղը հեշտությամբ անջատում է յերկու մոլեկուլ ածխաթթու գազ և յերկու ատոմ ջրածին՝ ապով նավթալին։

2. Ֆենիլվինիլքացախաթթուն տաքացնելիս փոխարկվում է α-նավթոլի, որը նավթալինի մի ոքսի դերիվատն է.

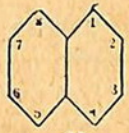


Ֆենիլվինիլքացախաթթու — α-Նավթոլ



I

Նկ. 76. Թիելեյի նավթալինի ֆորմուլը։



II

Նկ. 77. Նավթալինի պարզ ֆորմուլը։

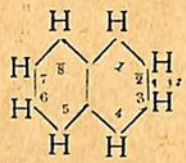
Նավթալինն ունի արոմատիկ ածխաջրածնի բոլոր հատկությունները։ Ադոտաթթվի հետ տալիս է նիտրո-դերիվատ, ծծմբաթթվի հետ՝ սուլֆոթթու։ Նրա հիդրոքսիլ դերիվատներն ունեն ֆենոլային հատկություն։ Ամինոմիացությունները յենթարկվում են դիազո-ռեակցիայի և այլն։

Նավթալինի, ինչպես և բենզոլի (287) համար, նրա ներքին կառուցվածքը և նրա հատկությունները գոհացուցիչ կերպով բացատրող ֆորմուլ չի առաջադրվել դեռ։

Թիելեն առաջադրել է I ֆորմուլը (նկ. 76), իր վոչ ակտիվ կապերով (287), և թվում է, թե առաջադրված ֆորմուլներից նավթալինի հատկություններն ամենից լավ այդ ֆորմուլն է արտահայտում։ Նավթալինի մոլեկուլի ներքին կառուցվածքը ճշգրտորեն ներկայացնող ֆորմուլի կառուցվածքը վորոշելն այնքան էլ դյուրնական նշանակություն չունի, վորովհետև թեև II պարզ ֆորմուլը (նկ. 77) խնդիրը լուծում է չափազանց, բայց լրիվ կերպով կարող է բացատրել նավթալինի դերիվատների իզոմերիզմը։

Ինչպես բենզոլի, նույնպես և նավթալինի մասնակի հիդրոգենացումը փոխում է նրա բնորոշ արոմատիկ խարակտերը, ճավթալին դիհիդրիդ՝ $C_{10}H_{10}$, վորն այնպես հեշտությամբ է միանում բրոմի հետ, ինչպես կրկնակի կապեր ունեցող միացությունները։

378. Նավթալինն ավելի մեծ թվով սուբստիտուցիոն-պրոդուկտներ է տալիս քան բենզոլը։ Այդ թիվը համապատասխանում է 377-ում տրված ֆորմուլի համար տեսականորեն հնարավոր թվին։ Այս փաստը նպաստում է տրված ֆորմուլն ընդունելուն։



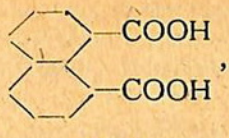
Ֆորմուլի միացությունը պետք է տա յերկու իզոմերիկ մոնոսուբստիտուցիոն-պրոդուկտ։ Սուբստիտուցիան կարող է լինել յերկու ողակների համար ընդհանուր՝ յերկու ածխածնային ատոմներին միացած ածխածնային ատոմներից մեկն ու մեկը վրա (1,4,5 կամ 8), ինչպես նաև մյուս իրար նման ածխածնային ատոմներից մեկի վրա (2,3,6 կամ 7)։ Հայտնի յե յերկու շարք մոնոսուբստիտուցիոն պրոդուկտ։ 1,4,5 և 8 ածխածնային ատոմների ջրածիններին տեղակալածները կոչվում են α-դերիվատներ, իսկ 2,3,6 կամ 7 ածխածինների ջրածիններին տեղակալվածները՝ β-դերիվատներ։

Դիսուբստիտուցիոն պրոդուկտների թիվը շատ մեծ է։ Յերկու նման սուբստիտուենտների դեպքում այդ հավասար է 10-ի, իսկ վոչ նման սուբստիտուենտների համար՝ 14-ի։ Նրանցից շատերն ստացվել են։ Տասն իզոմերներն իրարից տարբերվում են հետևյալ թվերով՝

1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7, 1 : 8, 2:3, 2 : 6, 2 : 7։

Վորևե դասավորումից կստացվի այս զույգերից մեկն ու մեկի դիրքը։ Վորպես որինակ կարելի յե բերել 2:5 և 1:6 3:6 և 2:7-ի համարժեքությունը։ Յերեք նման սուբստիտուենտների դեպքում հնարավոր իզոմերների թիվը շատ մեծ է, իսկ յերեք վոչ նման սուբստիտուենտների համար՝ էլ ավելի մեծ է։ Յերբ դիսուբստիտուցիոն-պրոդուկտների սուբստիտուենտները գտնվում են միևնույն ողակում, կոչվում են ortho, meta և para։ Իսկ յերբ տարբեր ողակներում են, սովորաբար այդ դերիվատներն իրարից տարբերվում են թվերով. կամ յերբեմն էլ տառերով։ 4 : 5 միացությունը կարող է նշանակվել նաև αα′, տառերով, իսկ 3 : 6-ը՝ ββ′-ով։ 1 : 8 և 4 : 5 դիրքերը կոչվում են նաև պերի-դիրքեր և մորշ

կողմերով նման են որթո-դիրքերին, պերի-նավթալինդիկարբոնաթթուն՝



հիշեցնում է որթո-ֆտալաթթուն իր անհիդրիդ կազմելու կարողությամբ։

Իզոմերների մեծ թիվը յերբեմն դժվարացնում է նավթալինի դերիվատների որիենտացիան և շատ միացություններում սուբստիտուենտների դիրքերը դեռ վորոշ չեն։ Կիրառվող որիենտացիոն յեղանակն այստեղ նման է բենզոլի դերիվատների համար կիրառվող յեղանակներին։ Այդ կատարվում է անհայտ դիրքերով կողքի շղթայի միացությունները սուբստիտուենտ պարունակող միացությունների փոխարկելով։

Նրանց որիենտացիայի համար մի այլ կարևոր յեղանակ էլ օքսիդացման յեղանակն է։ Այս յեղանակը կիրառվում է, վորպեսզի ստուգվի, թե սուբստիտուենտները միևնույն ողակում են գտնվում, թե տարբեր, ինչպես նաև նրանց հարաբերական դիրքերը վորոշելու համար։ Վորպես որինակ կարելի յե բերել դինիտրոնավթալինում նիտրո-խմբերի դիրքերի վորոշումը։ Յերե նա օքսիդացումից տալիս է ֆտալաթթու, այդ դեպքում յերկու նիտրո-խմբերը պետք է միացած լինեն միևնույն ողակին։ Դինիտրոֆտալաթթվի կազմելը ցույց է տալիս, վոր յերկու նիտրո-խմբերը պետք է միացած լինեն միևնույն ողակին, և այս թթվում այս խմբերի որիենտացիան պետք է ցույց տար նավթալինի դերիվատում նրանց հարաբերական դիրքերը։ Օքսիդացումից մոնոնիտրոֆտալաթթվի առացումը ցույց է տալիս մեկական նիտրո-խմբի ներկայությունը յուրաքանչյուր ողակում, և մոնոնիտրոֆտալաթթուների որիենտացիան կորոշի նիտրո-խմբերից մեկն ու մեկի դիրքը։

Սուբստիտուցիոն-պրոդուկտները

379. Նավթալինի հոմոլոգները, ինչպես որինակ, մեթիլդերիվատները, եթիլ-դերիվատները կարևոր միացություններ են։ Նրանք պատրաստվում են Վյուրց-Ֆիտիգի կամ Ֆրիդելի և Գրաֆտոյի յեղանակներով (284, 1 և 2)։

α-մեթիլնավթալինը հեղուկ է, եռում է 240°—242°-ում. β-մեթիլնավթալինը պինդ նյութ է և հալչում է 32°-ում։ Ցերկուսն էլ գտնվում են քարածխի ձյութի մեջ։ Նրանց օքսիդացման տալիս է α-նավթոյաթթու և β-նավթոյաթթու,—դերիվատներ, որոնք իրենց հատկություններով նման են բենզոյաթթվին։ Նավթոյաթթուները կրի հետ քորվելով փոխարկվում են նավթալինի։

α-քլորոնավթալինը ստացվում է եռացող նավթալինի վրա քլորով ազդելով. նույն ձևով և ստացվում նաև α-բրոմոնավթալինը։ Թեև նրանց հալոդեն ատոմն այնպես հաստատուն չի միացած, ինչպես միացած է մոնոքլորոբենզոլում և մոնոբրոմոբենզոլում (289), սակայն նրանք ալկալիների հետ եռացնելիս չեն քայքայվում։ Նման մի կայունություն բնորոշ և նաև համապատասխան β-միացություններին համար։ Նրանք չեն ստացվում նավթալինի վրա ուղղակի հալոգենով ազդելով, այլ պատրաստվում են այլ β-միացություններից, ինչպիսիք են ամինո-դերիվատները և սուլֆո-դերիվատները, բենզոլի համար նկարագրված եղանակով (292 և 307, 4)։

Նավթալինի վրա խիտ ծծմբական թթվով ազդելով ստացված պրոդուկտը շատ կարևոր է նավթալինի դերիվատների օրինաստացիայի համար։ Այդ α-նիտրոնավթալինն է, հալչում է 61°-ում, և α-շաքքրն պատկանելն ապացուցվում է նավթոլի փոխարկվելու իր հատկությամբ, որը նման է ֆենոլի վինիլ քացախաթթվից ստացվածին (377)։

Բազմաթիվ մոնոսուբստիտուցիոն-պրոդուկտներում սուբստիտուենտների դիրքը կարելի չի որոշել այս նիտրոնավթալինում նիտրո-խմբի դիրքն իմանալով, որովհետև նիտրո-խմբի տեղը կարելի չի նեռածել ամինո-խումբ, որը դիազո-ռեակցիայի միջոցով կարող է տեղակալվել բազմաթիվ ատոմների կամ խմբերի կողմից։ Եթե հայտնի չի, որ մի մոնոսուբստիտուցիոն նավթալինը α-միացություն է, ապա նրա իզոմերը պետք է պատկանի β-շաքքրին։

α-Նիտրո-նավթալինը դեղին, բյուրեղային միացություն է և հալչում է 61°-ում։ Նույն դույնի չի նաև համապատասխան β-միացությունը և հալչում է 79°-ում։ Նա ստացվում է 2-նիտրոα-նավթիլամինը դիազոտիզացիայի ենթարկելով։

Նավթալինը 80°-ից ցածր ջերմաստիճաններում, խիտ ծծմբական թթվի հետ տաքացնելով, կազմում է գլխավորապես α-նավթալինսուլֆոթթու։ 160°-ում գլխավոր պրոդուկտը β-թթուն է,

վորը արդյունք և α-միացությունը β-իզոմերի փոխարկվելուն։ Սրանցից յուրաքանչյուրը մի բյուրեղային նյութ և և վերին աստիճանի հիդրոսկոպիկ։

Նատրիում կամ կալիում հիդրոքսիդի հետ հալելիս նավթալին սուլֆոթթուն փոխարկվում և նավթոլների՝ $C_{10}H_7 \cdot OH$, վորոնք ունեն ֆենոլի հատկություններին շատ նման հատկություններ։ Սրանք դանվում են քարածխի ձյութի մեջ։ α-նավթոլը հալչում և 95°-ում և եռում 282°-ում. β-նավթոլը հալչում և 122°-ում և եռում 288°-ում։ Այս միացություններում հիդրոքսիլ խումբը կարելի յև ավելի հեշտությամբ տեղակալել քան ֆենոլում։ Սրանք լուծվում են ալկալիներում։ Ցերկաթքլորիդի հետ α-նավթոլը տալիս և փոխիլանման մանիշակագույն նատվածք. β-նավթոլը տալիս և կանաչ դունավորում և β-դինավթոլի՝ $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, նատվածք։ α-նավթոլով ստացված մանիշակագույն նատվածքը հավանորեն α-դինավթոլի յերկաթային մի դերիվատ և։

α-նավթիլամինը և β-նավթիլամինը՝ $C_{10}H_7NH_2$, կարելի յև ստանալ համապատասխան նիտրո-դերիվատները ռեդուկցիայով, բայց սովորաբար պատրաստում են համապատասխան նավթոլը քլորկալցիումանոնիակի կամ քլորցինկամոնիակի հետ տաքացնելով։ α-նավթիլամինը պինդ նյութ և և կազմվում և նաև նավթալինը նատրիումամիդի՝ NH_2Na, հետ 200°-ից բարձր տաքացնելով, անջատվում և ջրածին։ Նա հալչում և 50°-ում և ունի կղկղանքի հոտի նման հոտ. β-նավթիլամինը հալչում և 112°-ում և դրեթե անդույն և։ Այս իզոմերներն իրարից տարբերելու մի ձևը α-միացության աղերի կողմից յերկաթ քլորիդի և այլ օքսիդացնողների միջոցով կապույտ նատվածք տալն և, մինչդեռ β-միացությունն այդ հատկությունը չունի։

Այս հիմքերն ունեն տեխնիկական նշանակություն, կոնցոխմբի և բենզոպուրպուրին ներկանյութերը ստացվում են սրանցից և կարող են ներկել բամբակն առանց արծնիչի։

Կոնդո-կարմիրն ստացվում և բենզիդինը դիազոտացնելով և ստացված պրոդուկտը նավթիլամինի սուլֆոթթվի հետ շփման մեջ բերելով։ Այդ ներկանյութը կազմված թթվի նատրիումական աղն և՝

$$H_2N \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + 2C_{10}H_6 \begin{matrix} SO_3H \\ NH_2 \end{matrix} \rightarrow$$

Բենզիդին — Բենզիդինդիազոնիում քլորիդ — 1:4-նավթիլամին-սուլֆոնաթթու

$$\rightarrow \begin{matrix} NaO_3S \\ H_2N \end{matrix} > C_{10}H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 < \begin{matrix} SO_3Na \\ NH_2 \end{matrix} ;$$

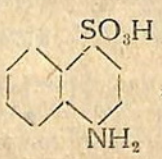
Կոնդո-կարմիր

Թթուն ինքը կապույտ և։

Բենզոլուրյուքինները կոնդո-կարմրից տարբերվում են միայն բենզիդին-խմբի յուրաքանչյուր բենզոլ-կորիզին մի մեթիլ-խումբ միացած լինելով։

380. *Պոլիսուլֆոթթուներ նավթալինի դերիվատներից և 2 : 4-դիսուլֆոթթու α-նավթոլը, որն առաջանում է աղոտաթթուն մոնոսուլֆոթթվի կամ α-նավթոլի դիսուլֆոթթվի վրա ազդելով։ Նրա նատրիումական աղը Մարցիսոի դեղինն է, և բուրդն ու մետաքսն ուղղակի վոսկեդեղին-դեղին գույնով է ներկում։ β-նավթոլ սուլֆոթթուն նիտրացնելիս ստանում է դինիտրոնավթոլ սուլֆոթթու, նրա կալիումական աղը նավթոլ-դեղինն է։ Նա ավելի լավ և դիմացկուն լույսի ներգործությանը քան Մարցիսոի դեղինը։*

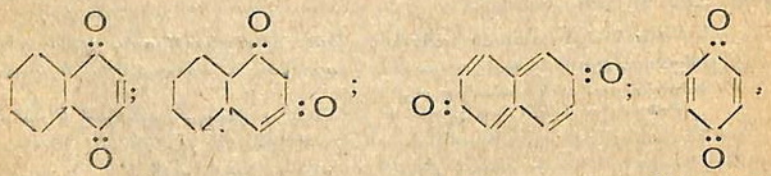
Նավթոնաթթուն նավթալինի ամենավաղ ճանաչված դերիվատներից մեկն է։ Նա 1 : 4-նավթիլամինսուլֆոթթու է՝



և առաջանում է α-նավթիլամինի և ծծմրաթթվի փոխազդեցությունից։ Նավթիոնաթթուն լինում է բյուրեղային վիճակում և ջրում շատ քիչ է լուծվում։

Արտադրվում է կոնդո-կարմիր և այլ ներկանյութեր պատրաստելու համար։ Նրա աղերի լուծույթները ցուցարկրում են խառը կարմրավուն-կապույտ ֆլուորեսցենցիա։

Հայտնի է նավթալինի յերկք խինոն՝



α β *ամֆի* *Բենզոխինոն*

α-նավթախինոնը՝ $C_{10}H_6O_2$, կազմվում է նավթալինի մի շարք α-դերիվատների և մի քանի դի-դերիվատների օքսիդացումից։ Սովորաբար ստացվում է նավթալինը ածուցային քացախթթվում յեռացող քրոմաթթվի լուծույթով օքսիդացնելով,—մի

ջեղանակ, որ անդուրսական և բենզոլի համապատասխան դերիվատների պատրաստման հեղանակների մեջ։ Նա բյուրեղանում է սպիտակավուն՝ կազմելով խորը դեղին ասեղնաձև բյուրեղներ, հալչում է 125°-ում։ Որսիդացումից վոխարկվում է ֆտալաթթվի, որը ցույց է տալիս յերկու ԹՄվածնային ատոմները մինչև այդ միացած լինելը։ Հիդրօքսիլամինի հետ նա օքսիմ է տալիս α-նավթախինոնի կառուցվածքն իմանալով հեշտանում է մյուս դի-դերիվատների կառուցվածքի վորոշումը։ Յերեք օքսիդացիան ատ այս խինոնը՝ ատրատիտունների հետացումից, այդ դեպքում նրանք պետք է լինեն 1 : 4-դերիվատներ։ β-նավթախինոնը՝ $C_{10}H_6O_2$, կազմվում է 1 : 2-ամինոնավթոլի օքսիդացումից։

Ամֆի-նավթախինոններ կամ 2 : 6 նավթախինոններ ատացվում են համապատասխան դիոքսի նավթալինի բենզոլի լուծույթը կապար դիօքսիդով օքսիդացնելով։

Կառուցվածքային փորմուլները ցույց են տվել, որ միայն ամֆի-իզոմերի կարբոնիլ խմբերն են, որ կրկնակի կապերի նկատմամբ այնպիսի հարաբերական դիրք ունեն, ինչպես բենզոխինոնում և այդ և այս յերկու խինոններն իրենց քիմիական հատկություններով շատ նման են իրար։ Սրանցից յուրաքանչյուրը կարող է վայրկենապես օքսիդացնել ջրածին յոդիդի սառը ջուրը լուծույթը, յերկաթային փերոցիանիդը դարձնել կապույտ դույնի, օքսիդացնել ծծմբային ԹՓուն։

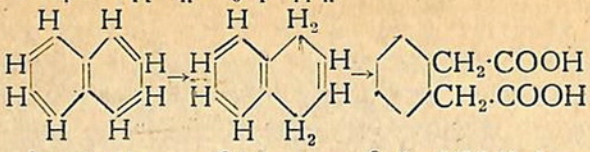
α-նավթախինոնն այս հատկանշական կողմերից վոչ մեկը չի ցուցաբերում, բայց բենզոխինոնին նմանվում է իր հոտով և ցնդականությամբ։ β-նավթախինոնը չի օքսիդացնում նոսր ջրածին յոդիդը, բայց կապտացնում է յերկաթային փերոցիանիդը և օքսիդացնում է ծծմբային ԹՓուն։ Ամֆի-դերիվատի նման, նա էլ չցնդվող է, ուստի և առանց հոտի։ Այս յերկը նավթախինոններն էլ կոչվում դույն ունեն։

Նավթալինի միացման պրոդուկտները

381. Նավթալինը և իր դերիվատներն ավելի հեշտությամբ են միացման արդյունքներ տալիս, քան բենզոլի դերիվատները։

Հայտնի չեն հիդրոնավթալինի բոլոր մի ջ անկյալ պրոդուկտները, սկսած դիհիդրոնավթալինից՝ $C_{10}H_{10}$, մինչև դեկահիդրոնավթալինը՝ $C_{10}H_{18}$, յուրաքանչյուր անդամն ունի յերկու ջրածին ատոմ ավելի քան իր անմիջական նախորդը։ Դիհիդրոնավթալինն ատացվում է նավ-

թալինի վրա նատրիումով և ալկոհոլով ազդելով։ Օքսիդացումից վոխարկվում է որթո-ֆենիլենդի-քացախաթթվի։



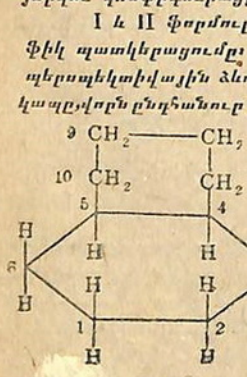
Նավթալին Դիհիդրիդ Որթո-ֆենիլենդիքացախաթթու

Ընդունելով, վոր դրած փորմուլը ներկայացնում է նավթալինը, ջրածինը միանում է 1:4 դիրքում դանվող ղուգակից կապին։

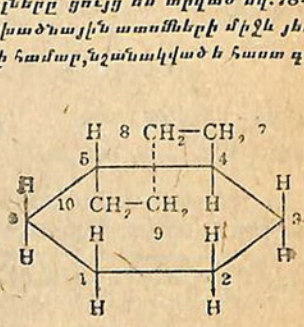
Տետրահիդրոնավթալինը *եռում է 206°-ում։ Նաև դեկահիդրոնավթալինն արտադրվում են նավթալինը տասից-տասնհինգ մթնոլորտ ճնշման տակ հիդրոգենացնելով. վորպես կատալիզատոր վերցնում են լավ մանրացրած նիկել։ Սրանց վաճառքի անունը «տետրալին» և «դեկալին» են։ Սրանք լավ լուծիչներ են և գործածվում են նաև վորպես մոտորային վառելիքներ, վորպես ակիսլիդարի փոխարինողներ։*

Հում հիդրոգենացիոն-արդյունքի մեջ գտնվում են դեկահիդրոնավթալինի երկու իզոմերիկ մոդիֆիկացիաները։ Վերջիններս կարելի է իրարից բաժանել փրակցիոն թորումով։ Ցիս-ձևը եռում է 193°-ում և ունի $D_4^{20}=0{,}898$ խտություն, իսկ տրանս-ձևն ունի 185° եռման կետ և $D_4^{20}=0{,}872$ խտություն։ Այս երկու մասնավոր իզոմերներն ստերեոիզոմերներ են։ Նկատի ունենալով Մորլ՝ առանց լարվածության ողակների մոդելներ կառուցելու հեղինակը, վորոնց յուրաքանչյուր ցիկլոհեքսանողակի ածխածնային ատոմները միևնույն հարթության վրա չեն գտնվում, հնարավոր կլինի կառուցել երկու տարածական մոդելներ։ Ցիս-ձևի մոդելում 4-րդ և 5-րդ ընդհանուր ածխածնային ատոմներին միացած երկու ջրածին ատոմները գտնվում են միևնույն տարածական սեգմենտներում։ 1-ինից մինչև 6-րդ և 5-րդ, 4-րդ, 7-րդ, 8-րդ, 9-րդ և 10-րդ ածխածնային ատոմներից կազմված ցիկլոհեքսան ողակների հարաբերական դիրքը երկու կոնֆիգուրացիաներում էլ միևնույնը չէ։

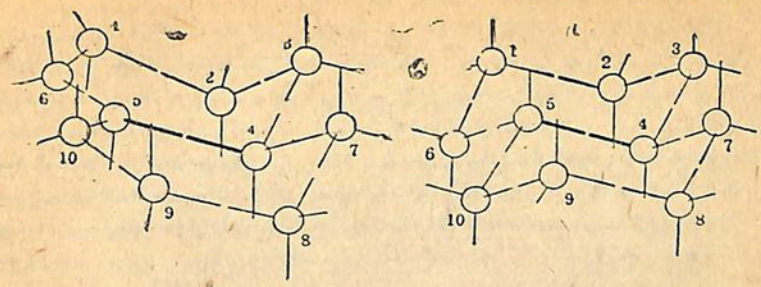
I և II փորմուլները ներկայացնում են այս երկու ձևերի գրաֆիկ պատկերացումը։ Այդ երկու մոդելները ցույց են տրված նկ. 78-ում պերսպեկտիվային ձևով. 4-րդ և 5-րդ ածխածնային ատոմների միջև եղած կապը, վորն ընդհանուր է երկու ողակների համար, նշանակված է հաստ գծով։



I. Ցիս

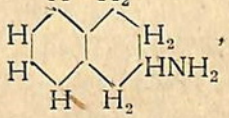


II. Տրանս



Նկ. 78. Նեկահիդրոնավթալինի իզոմերիզմը

β-Նավթիլամինը ռեդուկցելով նատրիումով և յեռացնելով ամիլ ալկոհոլով, փոխարկվում է tետրահիդրիդի՝ $C_{10}H_{11}\cdot NH_2$,—մի միացություն, որն ունի ալիֆատիկ ամիններին հատկություններին մեծ մասը։ Նա ուժեղ ալկալիական է, ողից կլանում է ածխաթթու գազ, ունի ամոնիակային հոտ և չի դիազոտացվում։ β-տետրահիդրոնավթիլամինում չորս ջրածին ատոմները միացած են այն միևնույն ողակին, որին ամինոխումբն է միացած՝



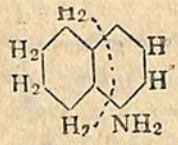
որովհետև կալիում պերմանգանատով օքսիդացնելիս այս միացությունը փոխարկվում է դիհիդրոցինամաթթվի որթո-կարբոքսիլաթթվի՝

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\\COOH\end{matrix},$$

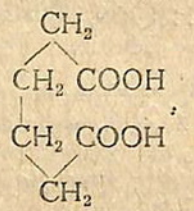
մի դերիվատ, որը կազմվում է վերևում բերված կառուցվածքի տետրահիդրատի ամինոխմբին միացած ածխածնի օքսիդացումից։ Բացի այդ, ջրածնական միացման արդյունքը չի կլանում բրոմ, որը մի հավելյալ ապացույց է միևնույն բենզոլ-կորիզին չորս ջրածին ատոմներ միացած լինելուն։ Յերեք յուրաքանչյուրը ողակում լինելը յերկու ջրածին ատոմ, այդ դեպքում կատացվեր կրկնակի կապով միացություն, որը բրոմի հետ կատ միացման-արդյունք։

Ուստի այդ ռեդուկցիոն-պրոդուկտը կարող է համարվել կողքի հազեցած շղթա ունեցող բենզոլ,—$CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2$—, որը միացած է հազեցած շղթային յերկու որթո-ածխածնային ատոմների միջոցով։

α-նավթիլամինը կարելի է ռեդուկցիայով նաև ամիլ սպիրտի և նատրիումի միջոցով, բայց առաջված սնարահիդրիդը β-նավթիլամինից առաջվածից բոլորովին տարբերվում է իր հատկություններով, վորովհետև նա ունի արոմատիկ ամինների բնորոշ բոլոր հատկությունները, չի ենթարկվում և դիազոտիպացիայի և ամինակային հոտ չունի։ Վորովհետև նա միացման արդյունքները կազմել չկարողանալու տեսակետից նման է β-նավթիլամինին, սակայն նրա կառուցվածքը՝



ցույց է տալիս, վոր այստեղ ևս չորս ջրածին ատոմները միացած են միևնույն կորիզին, բայց վոչ այն կորիզին, վորը կրում է ամինո-խումբը։ Այս տեսակետը հնդվում է նրա լրիվ արոմատիկ հատկություններ ունենալու և կալիում պերմանգանատով օքսիդացնելիս ամինոխումբը կրող ազակի բաժանման վրա, վորի ժամանակ կազմվում է պիրկինաթթու՝



α-նավթիլամին տետրահիդրիդը պետք է նկատել վորպես անիլին, վորն ունի կողքի հատկացած շղթա՝ $—CH_2·CH_2·CH_2·CH_2—$, վորը միացած է բնրկու որթո-ածխածնային ատոմներին։

Բենզիլամինի մոլեկուլային ռեֆրակցիան ստացված փորձից 34,12 է հաշված արժեքը՝ 34 40։ Անիլինի համար համապատասխան արժեքները 30,27 է 29,72 են։ Այս փաստերն ապացուցում են, վոր բենզիլամինի ռեֆրակցիան նորմալ է, իսկ անիլինը՝ անորմալ տալով 0,55-ի բարձրացում։ Այդպիսի մի անհամաձայնության հատկանշական է նաև α-նավթիլամինի և β-նավթիլամինի ռեդուկցիոն-պրոդուկտների համար։ Ցիկլոհեքսանի համար էլ հաշվված մոլեկուլային ռեֆրակցիան 45,80 է, ա-սիստեյնի համար, վորը պարունակում է արոմատիկ ամինո-խումբ, փորձնական արժեքը 46,66 է, իսկ β-միացության համար, վորն ունի ալիֆատիկ ամինոխումբ՝ 45,88 է։ Միայն արոմատիկ բնույթի ամինն է

ցուցաբերում բարձրացած մոլեկուլային ռեֆրակցիա։ Այս որինակը տալիս և հետագա ասպարեզները մոլեկուլային բեկման արժեքի մասին կառուցվածքի հարցերը լուծելու համար։

II. ԱՆՏՐԱՑԵՆ՝ $C_{14}H_{10}$

382. Անtրացենը *վորը քանակություններով գտնվում է քարածխի ձյութի մեջ. այդ քանակությունը լինում է 0,25-ից 0,45 տոկոս։ Չնայած այդ չնչին տոկոսին՝ նա կազմում է կարևոր ներկանյութի՝ ալիզարինի արդյունաբերության հիմքը* (385)։

«50 տոկոսանոց անտրացենը», վորն ստացվում է անտրացենի յուղից (283), *թորում են յերկաթի ռետորտից իր կշռի մեկ յերրորդի չափ կալիում կարբոնատի հետ։ Անջատվող անմաքրությունների մեջ գտնվում է կարբազոլ՝* $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>NH$, *վորը հում անտրացենի մեջ կազմում է բավականին մեծ քանակություն։ Նա փոխարկվում է կալիումի չղնդվող դերիվատի՝* $(C_6H_4)_2N{\cdot}K$։ *Դիսախտատը դրենն ամրողջովին բազկացած է անտրացենից և ֆենանտրենից։ Այդ յերկու նյութերն իրարից բաժանվում են ֆենանտրենը ծծմբածխածնի մեջ լուծելով։ Բյուրեղացումը կատարելով՝ բենզոլից ստացվում է մաքուր անտրացեն։*

Նա բյուրեղանում է դիհեդրիկ կապույտ ֆլուորեսցենցիայով, անգույն, շողացող թերթիկների ձևով, հալչում է 213°-ում և յեռում 351°-ում։ Նա հեշտությամբ լուծվում է յեռացող բենզոլի մեջ, իսկ ալկոհոլում և եթերում դժվար է լուծվում։ Պիկրինաթթվի հետ տալիս է

$$C_{14}H_{10}{\cdot}C_6H_2(NO_2)_3OH$$

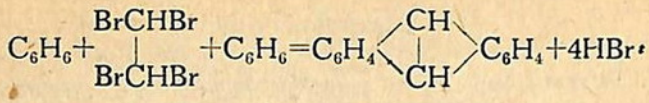
ֆորմուլի մի միացություն, վորը հալչում է 138°-ում։

Լույսի տակ անտրացենը ձևափոխվում է դիանտրացենի, իսկ մթության մեջ այս նյութը պոլիմերիզացիայի չի ենթարկվում և նորից տալիս անտրացեն։ Այս փոխոխությունը հանդիսանում է փոտոքիմիական հակադարձելի ռեակցիայի սակավաթիվ որինակներից մեկը՝

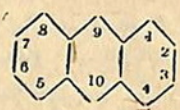
$$2C_{14}H_{10} \underset{\text{Մութ}}{\overset{\text{Լույս}}{\rightleftarrows}} C_{28}H_{20}։$$

Հայտնի չեն անտրացեն պատրաստելու մի քանի յեղանակներ, վորոնք պարզաբանում են նրա կառուցվածքը։ Այդ յեղա-

նակներից մեկը (Անշյուցի յեղանակ)՝ նրա սինթեզն և քննդուից, ալյումինիում քլորիդից և տետրաբրոմոեթանից.



Այս սինթեզը ցույց է տալիս, որ անտրացենը պարունակում է յերկու բենզոլ-կորիզ, որոնք C_2H_2 խմբով իրար հետ միացած են յուրաքանչյուր կորիզի յերկու orթո-ածխածնային ատոմների միջոցով։ Այդ ապացուցվում է 383-ում անտրախենոնի կառուցվածքի մասին խոսելիս։ Այսպիսով անտրացենը պետք է ունենա հետևյալ կառուցվածքը՝



Անտրացեն

Ակներևաբար նա պետք է առաջացնի մեծ թվով իզոմերիկ սուբստիտուցիոն-պրոդուկտներ։ Հնարավոր է յերեք մոնոսուբստիտուցիոն պրոդուկտ։ Համապատասխանելով ածխածնային ատոմները՝ կստանանք 1=4=5=8, 2=3=6=7 և 9=10։ Յերկու նման խմբերով հնարավոր է տասնհինգ դիսուբստիտուցիոն- պրոդուկտ։ Հայտնի յեն անտրացենի բազմաթիվ դերիվատներ, թեև դրանց թիվը, համեմատած տեսականորեն հնարավոր թվի հետ, փոքր է։

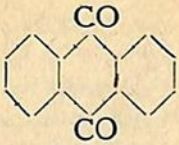
Անտրացենի դերիվատների որինակ կատարվում է այնպես, ինչպես նավթալինի դերիվատների մոտ (378)։ Նրա պրոդուկտների ուսումնասիրությանը հետ մեկտեղ որսիդացնելը կարևոր նշանակություն ունի։

Սուբստիտուցիոն-պրոդուկտներ

383. Անտրացենի ամենակարևոր դերիվատներից մեկը անտրախինոնն է՝ $C_{14}H_8O_2$, որն ստացվում է անտրացենն ազոտաթթվի կամ քրոմաթթվի միջոցով որսիդացնելով։ Ազոտական թթվով այդ որսիդացիան այնպես արագ է կատարվում, որ

Նիտրացում բոլորովին տեղի չի ունենում, այլ միայն օքսիդանալով անտրացեն և առաջացնում։

Անտրախինոնն ունի



կառուցվածքը, որն ապացուցվում է իր առացման յեղանակից։ Այդ կատարվում է ֆտալական անհիդրիդով բենզոլի վրա ազդելով, որպես դիհիդրատոր վերցնելով ալյումինիում քլորիդ.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>\boxed{O+H_2}C_6H_4=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4+H_2O\ ;$$

Ֆտալական անհիդրիդ

Ռեակցիան կատարվում է յերկու ֆազայով, որպես սկզբնական պրոդուկտ առացվում է որթո-բենզոիլ-բենզոյաթթու՝

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C_6H_5\\COOH\end{matrix}$, և կորցնելով յուրաքանչյուր մոլեկուլից մեկ մոլեկուլ ջուր՝ կազմում է անտրախինոն.

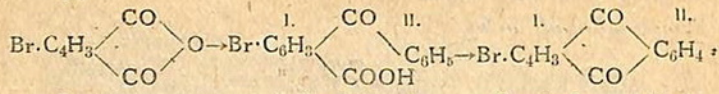
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\COOH\end{matrix}C_6H_5-H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\ ;$$

Անտրախինոնի կառուցվածքային ֆորմուլը ցույց է տալիս, որ հնարավոր և միայն յերկու իզոմերիկ մոնոնուբստիտուցիոն-պրոդուկտ,—մի յեղրակացություն, որը հաստատվում է փորձով։ Այս փաստը ևս ապացուցում է տրված ֆորմուլի ճիշտ լինելը։

Անտրախինոնում կենտրոնական, որից և անտրացենի կենտրոնական խմբերը, կարելի յե ցույց տալ, որ միացած են յուրաքանչյուր բենզոլ կորիզի յերկու որթո-ածխածնային ատոմների հետ։ Կառուցվածքի ապացուցման յեղանակը նման է նավթալինի համար կիրառվող յեղանակին (355), կորիզներից մեկում վորևե տեղակատուհետ ներածելով հնարավորություն կտա պարզելու թե օքսիդացման ընթացքում կորիզներից վերն է վերացել։

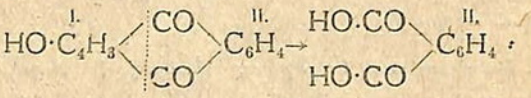
Բրոմֆտալական անհիդրիդը ֆտալական անհիդրիդի նման բենզոլով և ալյումինիում քլորիդով ազդելիս՝ առաջացած բրոմոբենզոիլ

բենզոյաթթվից հեռանում է մեկ մոլեկուլ ջուր և առաջվում է բրոմանեստրախինոն.



Բրոմֆտալական անհիդրիդ *Բրոմբենզոիլ բենզոյաթթու* *Բրոմանտրախինոն*

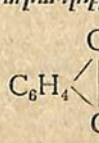
Բրոմանտրախինոնը լինելով ֆտալաթթվի մի ջրբլիսատը, նրա յերկու կարբոնիլ խմբերը պետք է միացած լինեն I կորիզի յերկու orթո-ածխածնային առոմներին. Կալիում կարբոնատով 160°-ում տաքացնելիս նրա բոմի առոմը տեղակալվում է հիդրոքսիլով, և կազմված ոքսիանեստրախինոնն oքսիդացնելով պղտատական թթվով տալիս է ֆտալաթթու. Այս ձևափոխությունները ցույց են տալիս, որ II կորիզը վոչ մի ազդեցության չի յենթարկվում, և իր կարբոնիլ խմբերը միացած են orթո-ածխածնային առոմներին.



Հիդրոքսի անտրախինոն *Ֆտալաթթու*

384. *Անտրախինոնը բյուրեղանում է առանձին քացախաթթվից՝ կազմելով դեղին ասեղնաձև բյուրեղներ, վորոնք հալչում են 277°-ում: Ավելի բարձր ջերմաստիճանում հեշտությամբ սուբլիմացվում է, կազմելով յերկար, դեղնավուն պրիզմաներ: Նա շատ կայուն է և հեշտությամբ չի յենթարկվում oքսիդացնողների, կամ խիտ պղտատական և ծծմբական թթվի ազդեցությանը:*

Վորոշ նկատառումներով այս միացության անտրախինոն անունն տալը ճիշտ չէ, վորովհետև այս նյութի մոտ բացակայում են խինոններին բնորոշ մի շարք հատկություններ, ինչպիսիքն են հեշտությամբ ռեդուկցվելը, մեծ ցնդականությունը, սուր հոտը և այլն: Ավելի շուտ նա նման է դիկետոնի: Հալված կալիում հիդրոքսիդի հետ տալիս է բենզոյաթթու և հիդրոքսիլամինի հետ՝ oքսիմ: Յերկկի փոշու և նատրիում հիդրոքսիդի լուծույթի հետ տաքացնելիս տալիս է անտրահիդրոխինոնի դինատրիումի դերիվատը

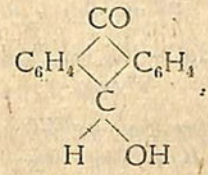


Անտրահիդրոխինոնը կազմում է թուխ բյուրեղներ, վորոնք հալչում են 180°-ում, նրա լուծույթները ցուցաբերում են խորը

կանաչ ֆլուորեսցենցիա։ Նրա ալկալիական լուծույթին արյան դուլն ունի և այս վիճակում ոքսիդանալով ողի թթվածնով վերածվում է անտրախինոնի։

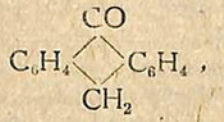
Անտրահիդրոխինոնի այս հատկությունը համարվում է մի նուրբ ռեակցիա անտրախինոնի համար։ Այդ նպատակի համար քննության ենթակա նյութը տաքացնում են ցինկի փոշու և նատրիումի հիդրոքսիդի լուծույթի հետ։ Անտրախինոնի ներկայությամբ առաջանում է արնակարմիր գունավորում, որն անհետանում է խառնուրդն ողի հետ թափահարելով։

Անտրահիդրոխինոնն իզոմերիկ է կետոնական միացության հետ։

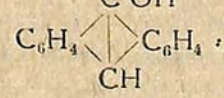


Ջրածնիպերօքսիդի ալկոհոլային սառը լուծույթը միջոցով օքսանտրոնը փոխարկվում է անտրահիդրոխինոնի և փոխարկումը կատարվում է մինչև 97%։ Միևնույն ռեագենտն ունի նաև հակառակ ազդեցություն. անտրահիդրոխինոնը փոխարկում է օքսանտրոնի, բայց այս փոխարկումը 3%-ից չի անցնում։ Օքսանտրոնը հալչում է 167°-ում։ Նա անգույն նյութ է և լուծույթում ֆլուորեսցենցիա չի ցուցաբերում։ Անտրահիդրոխինոլը և օքսանտրոնը դեհամատրոպիայի օրինակներն են, որոնք բնորոշ են մեծ կայունությամբ։

Անտրախինոնն անագով և քլորաջրածնական թթվով ոսկեդուկցվում է ստացվում և անտրոն՝



մի նյութ, որը կեսացնելով ալկալիներով փոխարկվում է տավտոմերիկ անտրանոլի՝



Լուծույթում անտրանոլը ցուցաբերում է թաց-կապտավուն ֆլուորեսցենցիա։ Նա հեշտությամբ վերափոխարկվում է անտրոնի, իսկ անտրոնը նոսր քացախաթթվի հետ կեսացնելով՝ որոշ չափով

առաջանում և անտրանոլ։ Անտրոնը պետք և նկատել վորպես պսևդո-թթու, անտրանոլը՝ նրա ացի-ձևը։

Անտրախինոնի ուժեղ ռեդուկցումը, վորը կատարվում և ցինկի փոշու հետ տաքացնելով, տալիս և անտրացեն։

385. Անտրախինոնի ամենակարևոր դերիվատը ալիզարինը կամ դիոքսի անտրախինոնն և՝ $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, վորը դեղեցիկ կարմիր դույնի մի ներկանյութ և։ Առաջ նա արտադրվում եր տորոնի (Rybiaceae) արմատներից, վորի մեջ գտնվում և գլիկոզիդ ռուբերիտրինաթթու՝ $C_{26}H_{28}O_{14}$։ Նոսր ծծմբական թթվի կամ քլորջրածնական թթվի հետ յեռացնելով այս գլիկոզիդը փոխարկվում և դեքստրոզի և ալիզարինի.

$$C_{26}H_{28}O_{14}+2H_2O=2C_6H_{12}O_6+C_{14}H_6O_2(OH)_2.$$

Ռուբերիտրինաթթու *Դեքստրոզ* *Ալիզարին*

Այժմ այդ ներկանյութը դրեթե ամբողջովին ստացվում և սինթետիկ յեղանակով։ Այս ներկանյութը հին ժամանակներում ճանապարհած ներկանյութերից մեկն և։

Ալիզարին պատրաստելու համար նախ ստանում են անտրախինոն անտրացենն օքսիդացնելով նատրիում դիքրոմատով և ծծմբական թթվով։ Այնուհետև խիտ ծծմբական թթվի հետ 100° տաքացնելով՝ մի շարք անմաքրություններ փոխարկվում են սուլֆոթթուների, անտրախինոնը մնում և անփոփոխ։ Նոսրացումից այս սուլֆոթթուները լուծվում են, և ֆիլտրելով ստացվում և մաքուր անտրախինոն, վորը տաքացնում են 160° 50% ծծմբական թթվի անհիդրիդ պարունակող ծխացող ծծմբական թթվով, գլխավոր պրոդուկտը լինում և մոնոսուլֆոթթու։

Մնդիկի մի վորևե աղի ներկայությունից կազմվում և α-սուլֆոթթու, բայց նրա բացակայության դեպքում 156°-ում կազմվում և 98-ից 100%-ով β-սուլֆոնաթթու։ Մինչև անդամ մի չնչին քանակությամբ մնդիկի աղ, որինակ՝ 0,035% մնդիկ սուլֆատի ավելացումից այդ թթվի ընկնում և մինչև 61 տոկոսի. իսկ յեթե ավելացվի այս աղից մեկ տոկոս, կստացվի 16,3 տոկոս β-թթու և 83,7 տոկոս α-միացություններ կատալիզատորները շատ քիչ դեպքերում են այս տիպի նշանակալի ազդեցություն թողնում։

Սուլֆոնաթթվի նատրիումական աղը ջրում շատ քիչ և լուծվում, և թթուն նատրիում կարբոնատով չեզոքացման յենթարկվելուց հետո անջատվում և։ Նատրիում հիդրոքսիդի հետ հալեցնելիս սուլֆոխումբը տեղակալվում և հիդրոքսիլով։ Միաժամանակ կազմվում և մի յերկրորդ հիդրոքսիլ խումբ, նրա ա-

ռեակցիայի դժվարին հեշտանում է՝ ռեակցիոն խառնուրդին վորպես օքսիդացնող կալիում քլորատ ավելացնելով.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot SO_3Na+3NaOH+O=$$

նատրիում անտրախինոն ժոնոսոնուլֆոնատ

$$=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2(ONa)_2+2H_2O+Na_2SO_3:$$

Ներկանյութը նատրիումական աղից անջատվում է մի վորևե թթու ավելացնելով:

Անտրախինոնի օքսիդացումից ուղղակի կարելի չէ ստանալ ալիզարին: Այդ կատարվում է անտրախինոնը ալկալիական ջրային շատ խիտ լուծույթի հետ սնդիկ օքսիդի կամ կալիում քլորատի ներկայությամբ տաքացնելով: Ալիզարինը բյուրեղանում է կարմիր պրիզմանների ձևով, հալչում է 289°-ում: Ջրում գրեթե չի լուծվում, իսկ ալկոհոլում շատ քիչ է լուծվում: Շնորհիվ իր ֆենոլական հատկությանն՝ նա լուծվում է ալկալիներում: Տալիս է դիացետատ: Ցինկի փոշու հետ թորվելիս փոխարկվում է անտրացենի: Այս միջոցով Գրեբեն և Լիբերմանն առաջին անգամ պարզել են ալիզարինի կառուցվածքը:

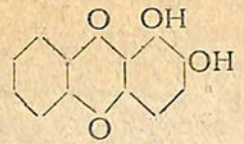
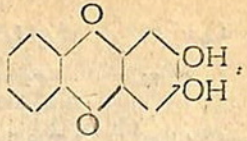
Մի շարք մետաղ օքսիդների հետ ալիզարինը կազմում է դեղնցիկ գույներով անլուծելի միացություններ, վորոնք կոչվում են «ալիզարինի» lakեր: Ցերը գործվածքն ստծնում են այս օքսիդներից մեկն ու մեկով, նա կարող է ներկվել ալիզարինով, թե ինչ գույն կստացվի՝ այդ կախված է գործածված օքսիդից: Ալիզարինի յերկաթ-օքսիդային միացությունն ունի մանիշակագույն-սև գույն, կալցիումի օքսիդինը՝ կապույտ, ալյումինիումի և անագ օքսիդներինը՝ կարմիր նուրբ յերանգներ, և այլն:

Ալիզարին պատրաստելու յեղանակը ցույց է տալիս, վոր նա անտրախինոնի մի դերիվատ է, բայց այդ միջոցով հնարավոր չէ վորոշել հիդրոքսիլ խմբերի դիրքերը: Ֆտալաթթվային անհիդրիդը մինչև 150° պերոկատեխինի և ծծմբաթթվի հետ տաքացնելու միջոցով ալիզարին ստանալը ցույց է տալիս, վոր հիդրոքսիլ խմբերը գտնվում են միևնույն բենզոլ-կորիզում, և վորովհետև պերոկատեխինի մեջ նրանք բռնում են orթո-դիրքը, նույնը պիտի լինի նաև ալիզարինի մեջ.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+C_6H_4<\begin{matrix}OH\ 1\\OH\ 2\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}OH\ 1\\OH\ 2\end{matrix}+H_2O$$

Ֆտալաթթվային անհիդրիդ — Կատեխոլ — Ալիզարին

Այս փաստերից հետո ենթադրվում է, որ կարող են առաջանալ հետևյալ ֆորմուլները՝

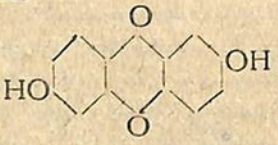
I.  և II.  ;

Նիտրացման արդյունքները ցույց են տալիս, որ ճիշտն I ֆորմուլն է։ Նիտրացումից առաջանում է յոդում լուծվող մոնոնիտրոդերիվատ, որտեղից յուրաքանչյուրի նիտրո խումբը դանդազում է այն կարիզում, որտեղ դանդազում են հիդրոքսիլ խմբերը, որոշ հետևաբար էլ ոքսիդանալով տալիս են ֆտալաթթու։ Միայն I ֆորմուլը կարող է կապվել յոդում այնպիսի մոնոնիտրոդերիվատ, ուստի և ճիշտն այդ ֆորմուլն է։

Անտրախինոնի մյուս ոքսի դերիվատները նույնպես ներկանյութեր են, որինակ պուրպուրին կամ 5 : 6 : 8-տրիոքսիանտրախինոնը՝

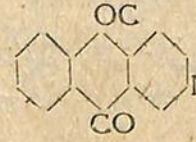
$$C_6H_4<(CO)_2>C_6H(OH)_3,$$

որը դանդազում է տորոնի աղժատներում։ Ածխնիչների հետ ներկանյութեր կազմելու՝ ոքսիանտրախինոնների կարողությունը զորշվում է մեկը մյուսի նկատմամբ որո-դիրք գրավող յոդում հիդրոքսիլ խմբերի ներկայությամբ, որոշհետև միայն այսպիսի պայմաններում ածխնիչի մետաղական ատոմը կկարողանար իր յոդկորդական կապերի միջոցով միանալ հիդրոքսիլ-խմբերի հետ՝ հինդ կամ վեց անդամից կազմված ողակ կազմելիս (374)։ Հակառակ այս տեսակետի ճշտության՝ ոքսիանտրախինոնների հիդրոքսիլ խմբերը որո-դիրքում չեն դանդազում, որինակ անտրաֆլավոնաթթուն՝

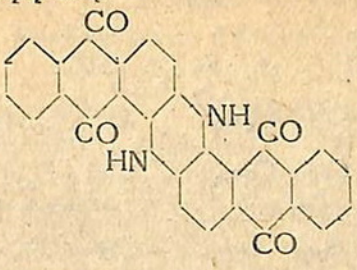
 ;

Այս դեղնավուն-կարմիր նյութը զուրկ է ներկելու ունակությունից, թեև ունի քրոմոֆորիկ կարբոնիլ-խմբեր և աինհոոփորիկ ոքսոքրոմիկ հիդրոքսիլ խմբեր։ Անտրախինոնի մյուս դերիվատները, որոնք ունեն հիդրոքսիլ և ամինոխմբեր կամ միայն ամինոխմբեր նույնպես արժեքավոր ներկանյութեր են։

Ինդանտրեն-խմբի փայլուն դույները 2-ամինոանտրախինոնի դերիվատներ են՝

 ,

վարդնք սահմանում են ալիզարինի միջոցով։ Ինդանտրեն-կապույտը, կենթադրվում է, վոր ունի



Ֆորմուլը։

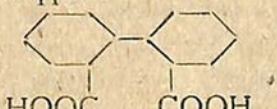
Պատրաստվում է 2 ամինոանտրախինոնն ալկալու հետ հալեցնելով։

Ալքի անտրախինոնները, մասնավորապես նրանք, վորոնք մետա դիրքում կերկու հիդրոքսիլ խումբ ունեն, գործածվում են վորպես լուծողական դեղեր։

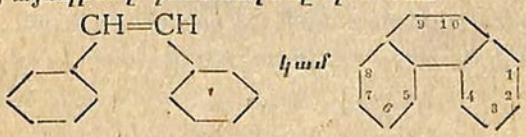
III. ՖԵՆԱՆՏՐԵՆ՝ $C_{14}H_{10}$

386. *Անտրացենին իդումելիկ այդ ածխաջրածինը նրա հետ զանվում են «անտրացենի յուղի» մեջ։ Նրանք իրարից բաժանվում են 382-ում նկարագրված կեղտանափով։ Ֆենանտրենը բյուրեղանում է անգույն, փայլուն թերթիկների ձևով, ալկոհոլում ավելի շատ և լուծվում քան անտրացենը՝ տալով կապույտ ֆլուորեսցենտ լուծույթ։ Հալչում է 96°-ում և եռում 340°-ում։*

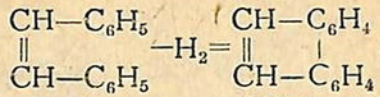
Բրոմաթթվի հետ օքսիդացնելիս տալիս և նախ ֆենանտրենխինոն և ապա դիֆենաթթու.



Այս ռեակցիան ցույց և տալիս, վոր ֆենանտրենը ուղղակի իրար միացած կերկու բենզոլ-կորիզ ունի, ուստի նա դիֆենիլդերիվատ և, հատկապես դի-orpo-միացություն։ Ձերկու ջրածին ատոմները տեղակալված դիֆենիլը՝ պարունակում—$C_6H_4.C_6H_4$—, կամ—$C_{12}H_8$—, ատոմների կոմպլեքս, վորով տարբերվում և ֆանանտրենից C_2H_2-ով։ Այս խումբը պետք և միացնի կերկու orpo-դիրքեր, այսպիսով ֆենանտրենը կունենա

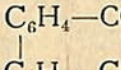


կառուցվածքը։ Այս կառուցվածքը հենվում է ստիլբենի դոլորշին շիկացած խողովակի միջով անցկացնելով ֆենանտրենի փոխարկվելու փաստի վրա։ Ստացման այդ եղանակն անալոգ է բենզոլից դիֆենիլ ստանալու եղանակին (371).

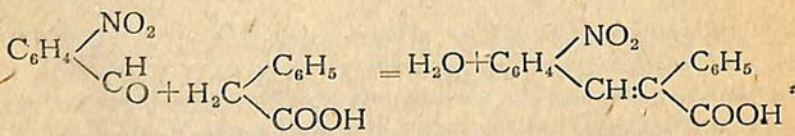


Ստիլբեն — Ֆենանտրեն

Ֆենանտրենի ֆորմուլում —CH=CH— խումբը և դիֆենիլի չորս ածխածնային ատոմները տալիս են վեց ածխածնային ատոմներից կազմված մի կոորդինատային ցիկլ։ Այս կոորդինատային ցիկլն իսկական բենզոլի ցիկլից տարբերվում է իր C_2H_2 խմբով, որը հեշտությամբ բրոմ և կլանում է, և օքսիդացման նկատմամբ իր ցուցաբերած սովորական կողքի շղթայի վերաբերմունքով։

Ֆենանտրեն խինոնը՝  , նարնջադույն բյուրեղային նյութ է, հալչում է 200°-ում և չեռում, առանց քայքայման, 360°-ից բարձր։ Նրա դեկոռոնական բնույթը պարզվում է նատրիում թթու սուլֆիտի և հիդրոքսիլամինի հետ դի-դերիվատներ կազմելու փաստից։ Նա անհոտ նյութ է և ջրային դոլորշու հետ չի ցնդում։

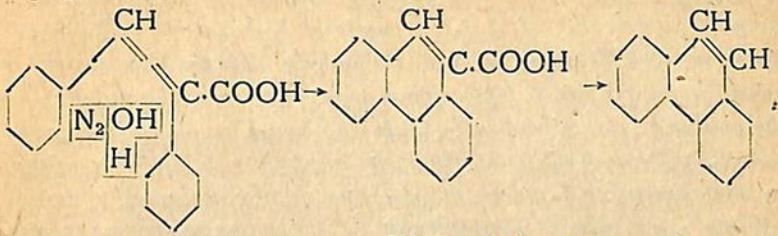
Ֆենանտրենի և նրա դերիվատների կարևոր սինթեզը հայտնաբերել է Պշորը։ Նա Պերկինի ռեակցիայի միջոցով (328), նախկոնդենսացիայի չենթարկել օրթոնիտրոբենզալդեհիդը ֆենիլքացախաթթվի հետ.



Օրթո-նիտրոբենզալդեհիդ — Ֆենիլքացախաթթու — α-ֆենիլ-օրթո-նիտրոցինամաթթու

Ռեդուկցումից ստացված համապատասխան ամինոթթուն դիազոտիզացիայի ենթարկելիս և դիազոմիացության ձմռթթվային լուծույթի վրա պղնձի փոշով ազդելիս անջատվում են ազոտ

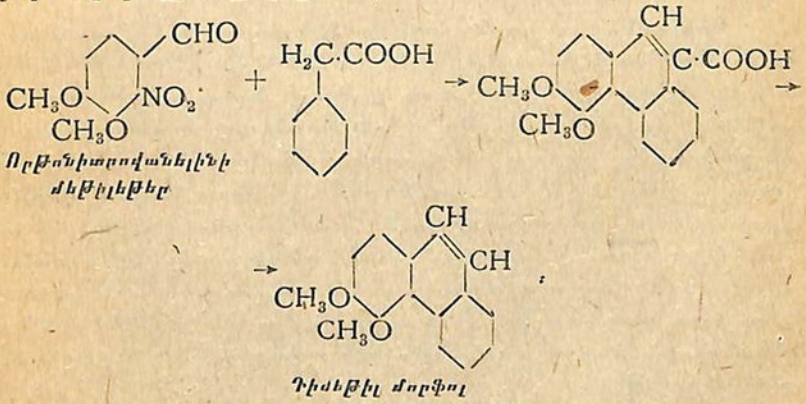
և ջուր և առաջանում է β-ֆենացետրենկարբոնթիլաթթվի գրեթե քանակական չելք.



α-ֆենիլ-օ-ամինոցինաթթու Ֆենանտրենկարբոնաթթու Ֆենանտրեն

Այս թթվի թորումից դուրս է գալիս ածխաթթու գազ և կազմվում է ֆենանտրեն։

Այս ռեակցիայում արթո-նիտրո-բենզալդեհիդը փոխարինելով արթո-նիտրո վանիլինի մեթիլ եթերով առաջանում է դիմեթոքսի ֆենանտրեն (դիմեթիլմորֆոլ), որը կարելի չի առանձնացնել մորֆինի մելանուլը ճեղքելով (413).



Որթոնիտրովանելինի մեթիլեթեր

Դիմեթիլ մորֆոլ

B. ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

ԱԶՈՏ, ԹԹՎԱԾԻՆ ՑԵՎ ԾԾՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿՈՐԻԶՆԵՐ

I. ՊԻՐԻԴԻՆ C_5H_5N

387. Պիրիդինը և իր հոմոլոգներից մի քանիսը գտնվում են քարածխի ձյութի մեջ։ Հավանորեն նրանք կազմվում են գազե

արտադրության ժամանակ ացետիլենից և ցիան ջրածնից, որովհետև, երբ այս երկու նյութերի խառնուրդն անցկացնում են շիկացած խողովակի միջով, առացվում և փոքր քանակությամբ պիրիդին՝ «թևեռ յուղը» (283) ածմրական թթվի հետ խառնելիս նրանք կլանվում են և նատրիում կարբոնատի ավելացումից բաժանվում են որպես մութ-թուխ հիմքային յուղ։ Այդ յուղից ֆրակցիոն թորումով առացվում են պիրիդինը և իր հոմոլոգները։ Այս ձևանակով առացված պիրիդինը երբեք բոլորովին մաքուր չի լինում, այլ միշտ պարունակում է մի փոքր պրոպորցիայով իր հոմոլոգները։

Պիրիդինի մի այլ աղբյուր հանդիսանում է «Դիպելի յուղը»։ Այս մի վերին աստիճանի անախորժ հոտով հեղուկ է, որն առացվում է հում փոսկրային յուղի թորումից։ Այդ յուղը շատ բարդ նյութ է. նրա կոնստիտուենտների շարքի մեջ մտնում են ոչ միայն պիրիդինի հիմքերը և խինոլինը, այլ նաև մի շարք այլ նյութեր. որինակ՝ նիտրիլները, ամիններբը, ածխաջրածիններբը։

Պիրիդինն անգույն հեղուկ է, յեռում է 115°-ում, սառչում—38,3°-ում, խտությունը 0°-ում 1,0033 է։ Ջրում խառնվում է բոլոր պրոպորցիաներով և ունի թույլ ալկալիական ռեակցիա, լակմուսի ջրային լուծույթը միայն ծիրանագույն է ներկում։ Ունի չափազանց բնորոշ հոտ, որը հիշեցնում է ծխախոտի ծխի հոտը, և գոնվում է հում ամոնիակի մեջ։ Շատ կայուն նյութ է. քրոմաթթուն կամ ազոտաթթուն նրա հետ յեռացնելիս չեն ազդում նրա վրա։ Ծծմբաթթվի հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում միայն բարձր ջերմաստիճաններում՝ տալով սուլֆոթթու։ Հալոգենները նրա վրա շատ թույլ են ազդում։ Ջրածին յոդիդով 300°-ում յեռանդուն կերպով օքսիդացնելուց առացվում են նորմալ պեներան և ամոնիակ։

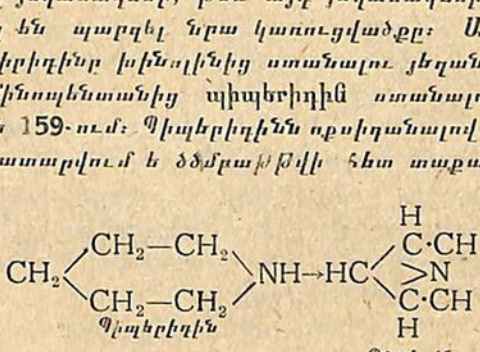
Որպես հիմք՝ թթուների հետ կազմում է աղեր, որոնց մեծ մասը ջրում հեշտ է լուծվում։

Պիրիդին ֆերոցիանիդը դժվարությամբ է լուծվում և գործածվում է հիմքը մաքրելու համար։ Պլատին քլորիդի հետ նրա հիդրոքլորիդը տալիս է կրկնակի աղ՝ $(C_5H_5N)_2H_2PtCl_6$, որը ջրում ապատ լուծվում է։ Լուծույթը յեռացնելիս հեռանում է յերկու մոլեկուլ ջրածին քլորիդ և առաջանում մի դեղին միացություն՝ $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, որը ջրում քիչ է լուծվում։

Այս մի զգայուն ռեակցիա է պիրիդինի համար։ Հեռացալ ռեակցիան նույնպես շատ նուրբ է։ Հիմքը մեթիլ յոդիդի հետ առաջացնե-

լիս առաջանում և մի ներդիկ ռեակցիա և կազմվում մի միացման արդյունք՝ $C_6H_5N<^{CH_3}_{I}$, Տաքացնելով պինդ կալիում կարբոնատի հետ այս միացությունն արձակում է չափազանց սուր և անախորժ հոտ:

388. Հայտնի չեն պիրիդինը և նրա հոմոլոգները սինթեզելու բազմաթիվ եղանակները, թեև այդ եղանակներից միայն մի քանիսը կարող են պարզել նրա կառուցվածքը: Այդ եղանակներից մեկը պիրիդինը խինոլինից ստանալու եղանակն է (400), իսկ 1:5-դիամինոպենտանից պիպերիդին ստանալու եղանակը հիշատակված է 159-ում: Պիպերիդինն օքսիդանալով տալիս է պիրիդին, որը կատարվում է ծծմբաթթվի հետ տաքացնելով.



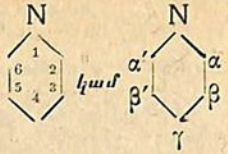
Պիպերիդին Պիրիդին

Պիրոլից β-բրոմպիրիդին ստանալու եղանակը նկարագրված է 395-ում:

Վորովհետև ճնշման տակ, կալիումային պլատինի ներկայությամբ, քացախաթթվում լուծված պիրիդինը ջրածին վերականգնվում է պիպերիդինի և պիպերիդինն էլ օքսիդանալով փոխարկվում է պիրիդինի, ուստի կարելի չէ ենթադրել, որ պիրիդինն ունի պիպերիդինին բնորոշ փակ շղթա՝ կազմված հինգ ածխածնային և մեկ ազոտային ատոմներից: Պետք է ավելացնել և այն, որ կարելի չէ ապացուցել, թե պիրիդինի ազոտ ատոմը միացած չէ ջրածնի հետ, վորովհետև ինչպես վոր պիպերիդինի կերկրորդային ամինային հատկությունները չեռևան են գալիս նիտրոզո-ածանցյալներ և այլ ռեակցիաներ առաջացնելու կարողությամբ, պիրիդինն էլ մեթիլ յոդիդի հետ միացման-արդյունք կազմելով ապացուցվում է, որ նա կերրորդային ամին է: Այս միացության մեջ յոդ ատոմը նման է այլ ամոնիումի յոդիդների յոդ ատոմին, վորովհետև խոնավ արծաթ օքսիդի միջոցով նա տեղակալվում է հիդրոքսիլով:

Իզոմերիկ սուբստիտուցիոն-պրոդուկտների թիվը, ինչպես տեսանք բենզոլում (286), ցույց է տալիս, որ յուրաքանչյուր

ածխածնային ատոմ միացած է մեկ ջրածնի ատոմի։ Հետևյալ ֆորմուլի մի նյութ՝



կտար յերեք մոնոսուբստիտուցիոն-պրոդուկտ՝ 2(α)=6(α′), 3(β)==5(β′) և 4(γ)։ Նման սուբստիտուենտների համար հնարավոր է վեց դիսուբստիտուցիոն-պրոդուկտ 2:3=6:5, 3:4=5:4, 2:4==6:4, 2:6, 3:5 և 2:5=6:3։ Այս տեսակետը համապատասխանում է փորձի արդյունքներին։ Հաստատելով յուրաքանչյուր ածխածնի չորս արժեքից յերեքի և ազոտի յերեք արժեքից յերկուսի միացման ձևը, ենում և միայն վորոշել մոլեկուլում յուրաքանչյուր ածխածնային ատոմի չորրորդ արժեքի և ազոտային ատոմի յերրորդ արժեքի դիրքը։

Պիրիդինի և բենզոլի միջև յեղած նշանավոր անալոգիան յենթադրել է տալիս մեզ, վոր նրանք անալոգ փորմուլներ ունեն (287)։ Պիրիդինի մեծ կայունությունը դեպի յերանդուն քիմիական ռեագենտները՝ ապացուցում է, վոր նա չունի կրկնակի կապեր։ Այս միացություններից յուրաքանչյուրի միայն կողքի շղթաներն են յենթարկվում օքսիդացնողների ազդեցության։ Ծծմբաթթվի հետ սրանցից յուրաքանչյուրը տալիս է սուլֆոթթուներ, վորոնք կալիում հիդրօքսիդի հետ շիկացնելիս փոխարկվում են հիդրօքսիլ դերիվատի, իսկ կալիում ցիանիդի հետ տաքացնելիս՝ ցիանիդների։ 330°-ում պիրիդինը ծխացող ծծմբաթթվի և ազոտաթթվի խառնուրդի կողմից փոխարկվում է β-նիտրո-պիրիդինի, վորը կազմում է անգույն ասեղներ և հալչում է 41°-ում և յեռում 216°-ում։ Պիրիդինի հիդրօքսիլ դերիվատներն ունեն ֆենոլային հատկություն, յերկաթ քլորիդի հետ տալիս են բնորոշ գունավորում։ Ուստի պիրիդինը պետք է համարել բենզոլ, վորի մի CH-խումբը տեղակալված է ազոտային ատոմով։

Ամինոխմբի ներածումը պիրիդինի մեջ հանդիսանում է մի աքսանչելի ռեակցիա, վորը կատարել է Չիչիբաբինը՝ պիրիդինը տոլուոլում լուծելով և լուծույթը նատրիումամիդով տաքացնելով։ Անջատվում է ջրածին, և ռեակցիոն պրոդուկտը պարունակում է ամինոպիրոդինի նատրիումական դերիվատը։

$$C_5H_5N+NaNH_2\rightarrow C_5H_4N\cdot NHNa+H_2,$$

Այս նյութի քայքայումից, վորը կատարվում է ջրի միջոցով, առացվում է 2-ամինո պիրիդինի լավ լուծը,—մի նյութ, վորը հալչում է 57°-ում։

Պիրիդինի և բենզոլի մեջ գոյություն ունեցող անալոգիան արտահայտվում է նաև ջրածնի տեղակալումով, որինակ, նիտրո և սուլֆո խմբերը մտնում են β-դիրքը, α կամ γ դիրքերում գտնվող քլոր ատոմն ավելի մեծ շարժունություն է ունենում քան β դիրքում գտնվողը։ Այս տեսակետից ողակային ազոտը կարող է համեմատվել բենզոլի կորիզի ուժեղ բացասական սուբստիտուենտի հետ։

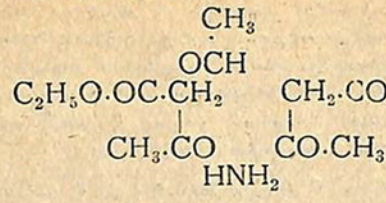
Պիրիդինի որիենտացիայի սկզբունքը նման է բենզոլի որիենտացիայի սկզբունքին, այն է՝ անհայտ կառուցվածք ունեցող միացությունը փոխարկում են այնպիսի մի միացության, վորի կողքի շղթաների դիրքը հայտնի է։ Նրա որիենտացման համար վարպես գլխավոր միջոց ոգտագործում են մոնոկարբոքսիլաթթուներ և դիկարբոքսիլաթթուներ։ Այս միացություններում կարբոքսիլ խմբերի բռնած դիրքը վորոշելու եղանակը նկարագրված է 391-ում։

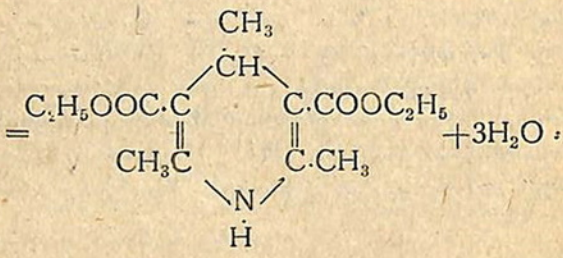
Պիրիդինի հոմոլոգները

389. *Պիրիդինի հոմոլոգներն են* մեթիլպիրիդինները *կամ* պիկոլինները, դիմեթիլպիրիդինները *կամ* լուտիդինները *և* տրիմեթիլպիրիդինները *կամ* կոլիդինները։ *Սրանցից շատերն* ստացվում են ավելի կամ պակաս բարդ եղանակներով, β-պիկոլինը կազմվում է ակրոլեյին ամոնիակի թորումից (141), իսկ կոլիդինը՝ կրոտոնալդեհիդ ամոնիակի թորումից։ Վոսկրի չոր թորումից պիրիդին և նրա հոմոլոգներն ստանալը կախված է այս ռեակցիաներից։ Ջերմության աղեցությամբ վոսկրի մեջ եղած ճարպը տալիս է ակրոլեյին, վորը ռեակցիայի մեջ մտնելով սպիտակուցների տաքացումից ստացված ամոնիակի հետ՝ տալիս է պիրիդին հիմքեր։

Ալյումինիում օքսիդի, յերկաթ օքսիդի կամ քրոմ սեսկվիօքսիդի վրայով 300°-ում ացետիլենի և ամոնիակի խառնուրդ անցկացնելիս ստացվում են α-պիկոլին և γ-պիկոլին ու մի քանի բարձր հոմոլոգները։ Մի չնչին քանակությամբ խոնավության ներկայության հետևանքով վորպես սկզբնական պրոդուկտ ստացվում է ացետալդեհիդ և միանալով ամոնիակի հետ կազմում է ացետալդեհիդ ամոնիակ։

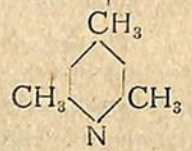
Հանչը հայտնաբերել է պիրիդինի դերիվատները սինթեզելու մի կարևոր եղանակ։ Այդ սինթեզը կատարվում է մեկ մոլեկուլ ացետալդեհիդ ամոնիակը յոթկու մոլեկուլ եթիլ-ացետոացետատ հետ կոնդենսացիայի ենթարկելով՝





Դիհիդրոկոլիդինկարբոնաթթվի դիեթիլ եփերը

Այդ պրոդուկտը ազոտական թթվով օքսիդացնելիս հեռանում է յոթկու ջրածին ատոմ՝ մեկը CH խմբից, մյուսը՝ իմինո-խմբից, կազմելով կոլիդինի դիկարբոնաթթվի դիեթիլ եսթերը։ Այս եսթերը կալելով հիդրոքսիդով սապոնացնելիս և ապա կալիումական աղը կրով տաքացնելիս՝ անջատվում են կարբոքսիլ խմբերը և թողվում են կոլիդինի՝



Այս սինթեզում ացետալդեհիդի փոխարեն կարելի է վերցնել այլ ալդեհիդներ և ացետոքացախաթթվական եթիլ եթերի փոխարեն՝ այլ β-կետոնաթթուների եսթերները, և ատանալ պիրիդինի բազմաթիվ այլ դերիվատներ։

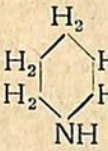
Պիրիդինի համոլոգներից մի քանիսը կարելի է ատանալ պիրիդինի վրա ալկիլ յոդիդով ազդելով. կազմվում է միացման պրոդուկտ։ Տաքացնելով այս միացությունը 300°—ալկիլ խումբը բաժանվում է ազոտ ատոմից և միանում մի ածխածնային ատոմի,—մի ռեակցիա, որը անալոգ է պարա-տոլուիդինի կազմվելուն, որը կատարվում է մեթիլ-անիլին հիդրոքլորիդը բարձր ջերմաստիճաններում տաքացնելով (299)։

390. α-պրոպենիլպիրիդինն ունի տեսական նշանակություն։ Լադենբուրգը այդ նյութն ստացել է α-պիկոլինն ացետալդեհիդի հետ տաքացնելով.

$$NC_5H_4\cdot CH_3+OCH\cdot CH_3=NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot CH_3+H_2O\ ;$$

α-պիկոլին Ացետալդեհիդ α-Պրոպենիլ-պիրիդին

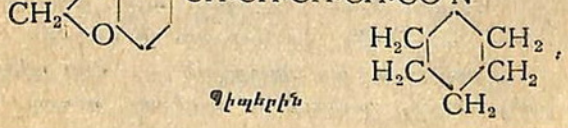
Այդ նյութի ռնուբյամբ նա կատարել է բնական ալկալոիդի առաջին սինթեզը, այդ ալկալոիդը կոնիինն է՝ $C_8H_{17}N$ (409)։ α-պրոպենիլ պիրիդինը ենթարկվել է նատրիումով և յեռացող ալկոհոլով՝ տալով α-պրոպիլ պիրիդին.



վոչ ակտիվ մատերիալից պատրաստված բոլոր սինթետիկ նյութերի նման՝ այս նյութն ոպտիկապես վոչ ակտիվ է։ Իր տարտրատի ֆրակցիոն բյուրեղացման միջոցով բաժանվել և աջադարձ և ձախադարձ մոդիֆիկացիաների, աջադարձ իզոմերը նուլյատիպ և բնական կոնիինն։

α-պրոպիլ պիպերիդինի կառուցվածքային ֆորմուլը ցույց է տալիս, վոր պրոպիլ խմբին միացած ածխածնային ատոմն ասիմետրիկ է։ γ-պրոպիլ-պիպերիդինը ասիմետրիկ ածխածնային ատոմ չի պարունակում, ուստի ոպտիկապես վոչ ակտիվ պետք է լինի։ Կողքի շղթան չի կարող β-դիրքում լինել, վորովհետև կոնիինը ջրածին յոդիդի հետ ուժեղ տաքացնելիս փոխարկվում է ամոնիակի և նորմալ ոկտանի։ Նման պայմաններում մի β-պրոպիլ պիպերիդին կամ γ-պրոպիլ պիպերիդին պետք է տա ճյուղավորված ածխածնային շղթայով ոկտան։

Պիպերիդինը գոնվում է պղպեղի մեջ, մտնելով պիպերինի՝ $C_{17}H_{19}O_3N$, կազմության մեջ, Պիպերինն ալկալիների հետ յեռացնելիս միանում է մեկ մոլեկուլ ջրի հետ և ատացվում է պիպերինաթթու (353)՝ $C_{12}H_{10}O_4$, և պիպերիդին, վորը ցույց է տալիս, վոր պիպերինը պիպերինաթթվի սուբստիտուցված ամիդն է, վորն ամինոխմբի փոխարեն պարունակում է պիպերիդին-մնացորդ՝ $C_5H_{10}N$—.

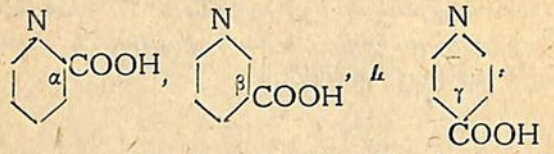


Պիպերին

Պիպերիդինն անգույն հեղուկ է, յեռում է 106°-ում, պղպեղի հոտի նման հոտ ունի և ուժեղ հիմքային հատկություններ (159)։ Ամենից լավ նա ստացվում է պիպերիդինի ելևէջաոռեդուկցումից։

Պիրիդինի կարբոնաթթուներ

391. Հայտնի են երեք պիրիդինմոնոկարբոնաթթու՝



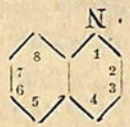
Պիկոլինաթթու (α) հալման կետ 135°

Նիկոտինաթթու (β) հալման կետ 231°

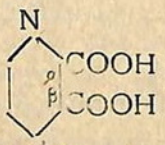
Իզոնիկոտինաթթու (γ) հալման կետ 309°

Այս թթուներում կարբոքսիլ-խմբի օրթոնատացիան կարելի է կատարել հետևյալ կերպ։ 390-ում ասված է, որ կոնիինի կողքի շղթան բռնում է α-դիրքը։ Այս նյութի օքսիդացումից ստացվում է պիկոլինաթթու, որը կատարվում է պրոպիլ խումբը կարբոքսիլ-խմբի փոխարկելով և ավելացված վեց ջրածին ատոմները հեռացնելով։ Ուստի պիկոլինաթթուն α-կարբոքսիլաթթուն է։

Հետևյալ տվյալները հաստատում են նիկոտինաթթվի β-կառուցվածքը։ Խինոլինն (400) ունի



կառուցվածքը, որը ներկայացնում է նավթալինի կառուցվածքը, որտեղ α-CH խմբերից մեկը տեղակալված է ազոտով։ Խինոլինի օքսիդացումից ստացվում է պիրիդին դիկարբոքսիլաթթու, խինոլինաթթու, և այդ նյութը պետք է ունենա



կառուցվածքը։ Ջերմությամբ մի ջուր պոկվելով այս թթվից հեռանում է մեկ մոլեկուլ ածխածին երկօքսիդ, և կազմվում է նիկոտինաթթու։ Վերոհիշյալ ապացուցված է, որ պիկոլինաթթվի մեջ կարբոքսիլ խումբը բռնում է α-դիրքը, ուստի նիկոտինա-

թթուն պետք է լինի β-թթուն։ Այժմ իզոնիկոտինաթթվի համար ձեռք է միայն γ-կառուցվածքը։

Կողքի շղթա պարունակող պիրիդինի հոմոլոգների oքսիդացումից կազմվում են պիրիդին մոնոկարբոքսիլաթթուներ։ Նիկոտինաթթուն իր անունն ստացել է նիկոտինի oքսիդացումից ստացվելու պատճառով։ Այդ հոմոլոգները բյուրեղային նյութեր են և ունեն թե հիմքային և թե թթվային հատկություն։ Վորպես հիմքեր նրանք թթուների հետ տալիս են աղեր և պլատինում քլորիդի ու անդիկ քլորիդի նման ռեագենտների հետ տալիս են կրկնակի աղեր։ Վորպես թթուներ նրանք հիմքերի հետ կազմում են աղեր. նրանց անջատման համար հաճախ կիրառվում է պղնձի աղը։

Պիկոլինաթթուն իր իզոմերներից տարբերվում է իր յերկու հատկություններով. տաքացնելիս նա համեմատաբար հեշտությամբ ածխաթթու գազ է արձակում, կազմելով պիրիդին և նա յերկաթային սուլֆատի հետ դեղնավուն կարմիր գունավորում է տալիս։ Նույն հատկություններն ունի նաև խինոլինաթթուն. այստեղից կարելի չի յեզրակացնել, վոր այդ հատկությունները ընդհանրապես բնորոշ են α-դիրքում գտնվող կարբոքսիլ-խումբ պարունակող թթուների համար։

II. ՖՈՒՐԱՆ C_4H_4O

392. Ֆուրանը՝ C_4H_4O, յեռում է 36°-ում։ Այնքան մեծ նշանակություն ունեցող միացություն չե, բայց նրա սուբստիտուցիոն պրոդուկտներից յերկուսը պետք է նկարագրել ավելի մանրամասնորեն։

Ֆուրանի համար տրված է հետևյալ ողակային ֆորմուլը.

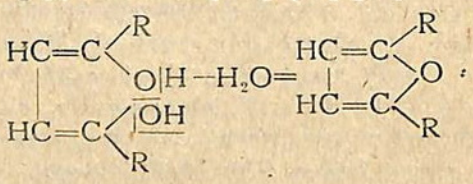
Այս ֆորմուլը հենվում է նրա դերիվատներից մի քանիսի և բենզոլի համապատասխան դերիվատների միջև գոյություն ունեցող հատկությունների նմանության վրա. որինակ՝ ֆուրֆուրալը (ֆուրֆուրալդեհիդ)—$C_4H_3O\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}}$, և համապատասխան բեն-

զոլ դերիվատը։ Բացի այդ, կարելի է ապացուցել, որ թթվածնային ատոմն այստեղ միացած է այնպես, ինչպես եթիլեն օքսիդում (150), որովհետև նատրիումի հետ ֆուրանը ջրածին չի անջատում՝ այդպիսով ապացուցելով հիդրոքսիլ-խմբի բացակայությունը. նա չի մանում ռեակցիայի մեջ նաև հիդրոքսիլամինի կամ ֆենիլ հիդրազինի հետ՝ այդպիսով ապացուցելով կարբոնիլ-խմբի բացակայությունը։

Ֆուրանի դերիվատներն ստացվում են 1 : 4-դիկետոններից՝ $R{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}R$, դեհիդրատորներ, որինակ՝ ացետիլ քլորիդ, ազդելով։ Այս ռեակցիան կարելի է ներկայացնել նախ որպես դիկետոնի փոխարկումն անկայուն տաւտոմերիկ ձևի՝

$$R{\cdot}C(OH) : CH{\cdot}CH : C(OH){\cdot}R,$$

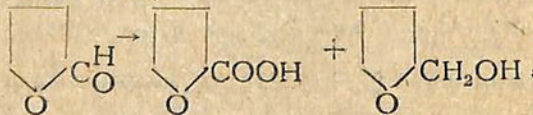
որն այնուհետև կորցնում է մեկ մոլեկուլ ջուր՝



Այս եղանակը տալիս է 2 : 5-ֆուրան դերիվատներ. ֆուրանի ածխածնային ատոմները նշանակվում են տրված ֆորմուլի համաձայն։ Ֆուրանի դերիվատների այս սինթեզը ևս ապացուցում է այդ միացությունների կառուցվածքը։

393. Ֆուրանի ամենակարևոր դերիվատներն են ֆուրֆուրալը՝ $C_4H_3O{\cdot}C\overset{H}{\underset{O}{}}$, և պիրոլորձաթթուն՝ $C_4H_3O{\cdot}COOH$։ Օրանք կերկուսն էլ հայտնի են վաղուց։

Ֆուրֆուրալը պատրաստում են պենտոզներից՝ 207-ում հիշատակված եղանակով։ Ունի արոմատիկ այդեհիդի հատկություն։ Ալկոհոլային կալիում հիդրոքսիդով համապատասխան թթվի՝ պիրոլորձաթթվի և համապատասխան ալկոհոլի՝ ֆուրֆուրիլ ալկոհոլի՝ $C_4H_3O{\cdot}CH_2OH$, փոխարկվելու հատկությամբ նման է բենզալդեհիդին (314)։



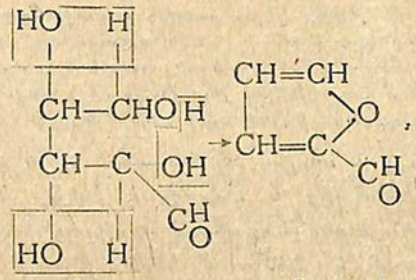
Ֆուրֆուրալ Պիրոլորձաթթու Ֆուրֆուրիլ ալկոհոլ

Ամոնիակի հետ տալիս է ֆուրֆուրամիդ՝ $(C_5H_4O)_3N_2$, որն իր կառուցվածքով անալոգ է հիդրոբենզամիդին (315)։ Ինչպես որ բենզալդեհիդը կալիում ցիանիդի ներկայությամբ կոնդենսացիայի չենթարկվելով կազմում է բենզոին (376), այնպես էլ ֆուրֆուրալը մեկնուն պայմաններում տալիս է նման կառուցվածք ունեցող ֆուրֆուրոին՝

$$C_4H_3O\cdot\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{C}}\cdot CO\cdot C_4H_3O\ ;$$

Ուսում ուշադրավ է այս յերկու միացությունների հատկությունների նմանությունը։

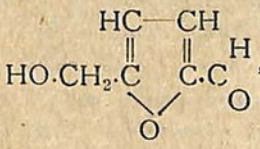
Որը ֆուրֆուրալն ունի 2-կառուցվածքը, այդ ապացուցվում է մի շարք յեղանակներով, որինակ՝ նրա կազմվելը պենտոզներից (207),—մի ռեակցիա, որը համապատասխանում է հետևյալ սխեմային՝



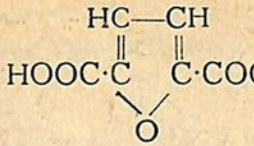
Պենտոզ Ֆուրֆուրալ

Այս պրոցեսում ֆուրֆուրալը զոյանում է ծծմբաթթվի կամ ջրածնի քլորիդի ազդեցությամբ յերեք մոլեկուլ ջուր հեռանալով։ Նա անգույն յուղանման հեղուկ է, ունի դուրեկան հոտ և լեռում է 162°-ում։ Նրա յերկու ռեակցիաները նկարագրված են 207-ում։

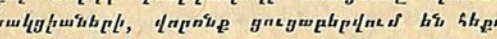
Պենտոզների փոխարկումը ֆուրֆուրալի՝ նման է կետոհեքսոզները ոսխի մերիլ ֆուրֆուրալի փոխարկվելուն՝



վորը կատարվում է նոսր թթվի հետ տաքացնելով։ Այս նյութի կառուցվածքն ապացուցվում է այն փաստով, վոր նա օքսիդացման միջոցով փոխարկվում է դիհիդրոլորձաթթվի.



Քլորջրածնական թթվի կամ նոսր ծծմբաթթվի հետ տաքացնելիս օքսիմեթիլ ֆուրֆուրալը դրեթե քանակապես վոխարկվում է մրջնաթթվի և լեվուլինաթթվի.



$$C_6H_6O_3+2H_2O=H\cdot COOH+C_5H_8O_3$$

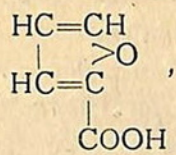
Հիդրոքսիմեթիլ ֆուրֆուրալ — Լեվուլինաթթու

Օքսի մեթիլ ֆուրֆուրալի առացումը պատճառ է դառնում վորոշ ռեակցիաների, վորոնք ցուցաբերվում են հեքսոզների կողմից։ Ցերբ օքսի մեթիլֆուրֆուրալը տաքացնում են ռեզորցինի և խիտ քլորջրածնական թթվի հետ, տալիս է մուգ-կարմիր նստվածք։ Այս ռեակցիան հանդիսանում է ինվերտ-շաքարից (209) պատրաստած արհեստական մեղրը բնական մեղրից տարբերելու մի միջոց, վորովհետև նոսր թթվի հետ տաքացնելով յեղեգնաշաքարը ինվերտային յենթարկելու՝ մի փոքր պրոպորցիայով օքսի մեթիլ ֆուրֆուրալ է կազմվում։

Ինչպես ցույց է տալիս իր անունը՝ պիրոլորձաթթուն լորձաթթվի չոր թորուածից է կազմվում (210)։ Նա ստացվում է նաև ֆուրֆուրալն արծաթ օքսիդով օքսիդացնելով։ Բյուրեղային նյութ է, հալչում է 132°-ում, հեշտությամբ յենթարկվում է սուբլիմացիայի և տաք ջրում լավ է լուծվում։ Տաքացնելով մինչև իր յեռման կետը՝ 200°, ստացվում է ածխաթթու և ֆուրան։

Ֆիզիկական հատկություններով պիրոլորձաթթուն նման է բենզոյաթթվին, վորը նույնպես սուբլիմացվում է հեշտությամբ և բյուրեղանում՝ նման անգույն թերթիկների ձևով։ Քիմիական հատկություններով նա արոմատիկ միացություններին միայն մի քանի ռեակցիաներով է նման, որինակ՝ ծխացող ծծմբաթթվի միջոցով փոխարկվում է սուլֆոթթվի։ Իր քիմիական հատկությունների մեծ մասում նրա վերաբերմունքը շատ ավելի մոտենում է չհագեցած ալիֆատիկ թթվի վերաբերմունքին՝ օքսիդանում է հեշտությամբ, դրեթե վայրկենապես գունաթափվում է ֆոն Բեյերի ռեագենտը (113) և հեշտությամբ միա-

նում է չորս բրոմ ատոմների հետ։ Այս փաստերը ցույց են տալիս, որ նրա մոտ բացակայում են բենզոլ-կորիզին բնորոշ հատկանիշները։ այդ պատճառով էլ պիրոլոթաթվին տալիս են



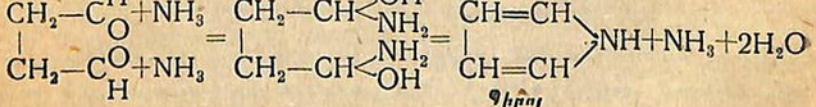
ֆորմուլը, վորտեղ գոյությունն ունի չերկու կրկնակի կապ։

III. ՊԻՐՈԼ C_4H_5N

394. Պիրոլը հինգ ատոմանի ողակային հետերոցիկլիկ միացություններից ամենակարևորն է։ Հայտնի չեն մի շարք բնական պրոդուկտներ, վորոնք պարունակում են պիրոլ-կորիզ, որինակ՝ արյունը դունավորող պիգմենտը՝ քլորոֆիլը և մի շարք ալկալոիդներ, ինչպես նիկոտինն է։ Պիրոլ ղերիվատներ գտնվել են նաև սպիտակուցների քայքայման պրոդուկտների մեջ։ Պիրոլը գտնվում է «Դիպելի յուղի» մեջ (387)։ Այդ յուղի 120°-ից 131° ֆրակցիան զատածվում է պիրոլ պատրաստելու համար։ Պիրիդինի հիմքերը նոսր ծծմբաթթվով և նիտրիլներով նատրիումով կարբոնատով հեռացնելուց հետո այդ ֆրակցիան չորացնում են և շիմանի մեջ դնում նատրիումի հետ։ Կաղմվում է կալիում պիրոլ՝ C_4H_4NK, վոր կարելի չի մաքրել եթերով լվանալով։ Նա ջրի ազդեցության տակ վերափոխարկվում է պիրոլի։

Պիրոլն անգույն հեղուկ է, ջրում անլուծելի։ 20°-ում նրա խտությունը 0,948 է և չհասում է 131°-ում։ Լույսի տակ սևանում է թուխ չերանգ։ Պիրոլի և նրա ղերիվատների գոլորշիները աղաթթվով խոնավացրած փայտի տաշեղը ներկում են կարմիր գույնի. այդ գույնն ամորֆ «պիրոլ-կարմիր» կազմվելու արդյունք է։ Այս հանդիսանում է մի նուրբ ռեակցիա պիրոլի և նրա ղերիվատների համար։

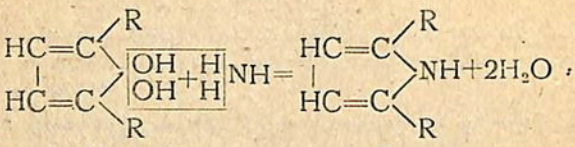
Պիրոլը կարելի չի սինթեզել մի քանի չեղանակներով, որինակ՝ սաթաթթվի դիալդեհիդի և ամոնիակի փոխազդեցությամբ.



Պիրոլ

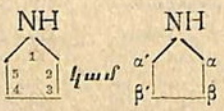
Ընդհակառակը, սաթաթթվական ալդեհիդի դիոքսիմն սառցվում և պիրոլից՝ հիդրոքսիլամինով ազդելով, վերի ժամանակ անջատվում է ամոնիակ։

Պիրոլի հոմոլոգներն սառցվում են ամոնիակի և 1 : 4-դիկետոններից փոխազդեցությունից.



1 : 4-Դիկետոն (ավելոմերիկ ձև) *αα′-Պիրոլ*

Պիրոլի դերիվատների նոմենկլատուրան ցույց և տրված հետևյալ սքեմում։



Այս կառուցվածքը հետևցնում են վերը տրված նրա սինթեզից։ Հիմքային հատկությունները, որոնք սովորաբար հատկանշական են պիրոլի փոխարեն նյութերի համար, բացարկվում են թթուների խեղացնող ազդեցությամբ, սուլֆոթթուներ չեն առցվում, իսկ նիտրոդերիվատներն առացվում են միայն անուղղակի յեղանակով։

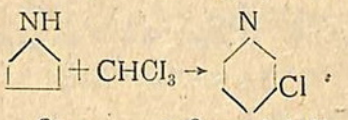
395. *Պիրոլի ազդակցությունը արոմատիկ միացությունների հետ՝ յերևան և դալիս հալոգենների նկատմամբ նրա ունեցած վերաբերմունքի մեջ, որովհետև նա հակառակ ալիֆատիկ չհագեցած միացությունների, հալոգենների հետ տալիս է սուբստիտուցիոն պրոդուկտներ և վոչ միացման արդյունքներ։ Ուշագրավ է հատկությունների անալոգիան պիրոլի, անիլինի և հատկապես ֆենոլի մեջ։ 1-մեթիլ պիրոլի փոխարկումը 2-մեթիլ-պիրոլի, ջերմության ազդեցությամբ, նման է մեթիլանիլինը պարա-տոլուիդինի փոխարկվելուն (299)։*

$$\underset{\text{1-Մեթիլպիրոլ}}{C_4H_4N\cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{2-Մեթիլպիրոլ}}{C_4H_3(CH_3)\cdot NH}\ ;$$

Ինչպես նատրիում ֆենոքսիդն և փոխարկվում ածխաթթու գազի մեջոցով սալիցիլաթթվի (344), այնպես էլ կալիում պիրոլը և

ածխաթթու գազը տալիս են 2-պիրոլ-կարբոնիլաթթու։ Ցինկի նման պիրոլը միանում է բենզոլդիազոնիումի քլորիդի հետ՝ ազատ արձակելով ջրածին քլորիդ (309)։

Պիրոլը նատրիումի ալկոհոլատի ներկայությամբ քլորոֆորմի հետ շփման մեջ դնելիս առաջացնում է մի նշանակալի ռեակցիա։ Քլորոֆորմի ածխածնային ատոմը բռնում է պիրոլի կորիզի չորս ածխածնային ատոմների մեջտեղը՝ կազմելով β-քլորպիրիդին։



Պիրոլ 3-Քլորպիրիդին

Ցինկի փոշով և սառն ազոթթվով ռեդուկցելիս պիրոլ մոլեկուլին ավելանում է չորս ջրածին ատոմ և կազմում 2 : 3-պիրոլին՝ C_4H_7N, որը յեռում է 91°-ում։ Արոմատիկ միացություններն պարզիալ ռեդուկցիոն-պրոդուկտների նման պիրոլինը հանդես է գալիս վորպես չհագեցած միացություն, վորը մի այլ ապացույց է պիրոլի արոմատիկ բնույթի։ Հետագա ռեդուկցումից ավելանում է զարձյալ չորս ջրածին ատոմ և կազմվում պիրոլիդին՝ C_4H_8NH, վորը կազմում է պրոլինի և օքսիպրոլինի յելանյութը (252,5)։

Վելշտաեդը և Շտոլը հլորոֆիլի վերաբերյալ կարևոր հետազոտություններ են կատարել։ Այս նյութը մի անփոխարինելի միացություն է ասիմիլյացիոն պրոցեսների համար և կազմում է չոր տերևի 0,6-ից 1,2 տոկոսը։ Նրա մոլեկուլը պարունակում է մագնեզիում, վորը դանվում է կոմպլեքս միացության մեջ։ Այս մագնեզիում-կոմպլեքսը շատ կայուն է դեպի ալկալինները, բայց այդ մետաղը թթուների միջոցով հեշտությամբ հեռանում է մոլեկուլից։

Քլորոֆիլին ալկալի-մետաղ հիդրոքսիդների կողմից չհագեցած ալկոհոլ Ֆիտոլ՝ $C_{20}H_{39}OH$։ Ռեակցիայի ընթացքում ալկալին միանում է բազմահիմ թթուների՝ քլորոֆիլինների հետ, նյութեր, վորոնք փոխարկվում են թթվածնազուրկ պրոդուկտի եհիոֆիլինի՝ $C_{31}H_{34}N_4Mg$, հետ, վորը կատարվում է կարբոքսիլ խմբերի հեռացումով։ Թթուներն այս միացության մագնեզիում ատոմը փոխարինում են յերկու ջրածնով, կազմելով եհիոպորֆորին, $C_{31}H_{36}N_4$։ Այս դերիվատն ստացվում է նաև հեմինից (250), այդ ցույց է տալիս քլորոֆիլի առնչությունը հեմոգլոբինի հետ, վորը կազմում է արյան գունավորող նյութը։ Հեմինի մեջ մագնեզիումի փոխարեն յերկաթ է դանվում։

Եհիոպորֆիրինի ռեդուկցումից ստացվում է պիրոլի հոմոլոգների մի խառնուրդ, վորտեղ յուրաքանչյուր ազոտ ատոմ միացած է լինում մեկ պիրոլ-կորիզի հետ։

Բոլոր բույսերի քլորոֆիլը նույնանման և և նեբկայացնում է յերկու ազգակից միացություններից—քլորոֆիլ-a-ի և քլորոֆիլ-b-ի—մի խառնուրդ, վորտեղ a մոլեկուլները b մոլեկուլներից յերեք անդամ շատ են թվով: Նրանց ֆորմուլները հետևյալներն են՝

a. $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg=(MgN_4C_{32}H_{30}O)\begin{matrix}COOCH_3\\COOC_{20}H_{39}\end{matrix}$, *կամ*

b. $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg=(MgN_4C_{32}H_{28}O_2)\begin{matrix}COOCH_3\\COOC_{20}H_{39}\end{matrix}$;

IV. ԹԻՈՖԵՆ՝ C_4H_4S

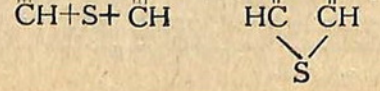
396. Թիոֆենն *ավելի շատ արոմատիկ հատկություններ ունի քան ֆուրանը կամ պիրոլը: Գտնվում է քարածխի ձյութից ստացված հում բենզոլի մեջ՝ կազմելով նրա մինչև 0,5 տոկոսը (283): Նրա հոմոլոգները՝ թիոտոլինը կամ մեթիլթիոֆենը և թիոքսենը կամ դիմեթիլթիոֆենը գտնվում են տոլուոլի և քսիլոլի մեջ, վորոնք ստացվում են մինուշի աղբյուրից: Թիոֆենն ամենից առաջ ստացել և վիկտոր Մեյերը՝ քարածխի ձյութի բենզոլը վոքը պրոպորցիաներով խիտ ծծմբաթթվով թափահարելով, մինչև բենզոլը դադարել է ինդոֆենոն-ռեակցիա տալ. վերջինս մի կապույտ գունավորում է, վորն ստացվում է իզատինից և չնչին քանակությամբ ազոտաթթու պարունակող ծծմբաթթվից: Թիոֆենը վոխարկվում է սուլֆոթթվի և կարելի յե վերստանալ զերստաքացած գոլորշիով թորելով:*

Բենզոլը և թիոֆենն իրարից բաժանելու համար գոյություն ունի մի ավելի հարմար յեղանակ. այդ՝ հում բենզոլը սնդիկ օքսիդի և քացախաթթվի հետ յեռացնելն է: Թիոֆենը նստում է վորպես թիոֆեն սնդիկ ոսի-ացետատ՝

$$C_4H_2S(HgOOC\cdot CH_3)\cdot HgOH,$$

մի նյութ, վորը թիոֆենի յե վերափոխարկվում՝ չափավոր խտության աղաթթվի հետ թորելով: Նա ստացվում է ացետիլենը 300°-ում պիրիդինի վրայով անցկացնելով:

Թիոֆենը կարելի յե սինթեզել զանազան յեղանակներով: Ացետիլենը 300°-ում պիրիտի՝ FeS_2, վրայով անցկացնելիս ստացվում է մի հեղուկ, վորը պարունակում է հիսուն տոկոս թիոֆեն.

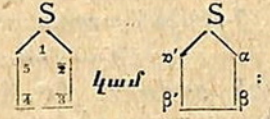


Սաթաթթվային նատրիումը ֆոսֆոր պենտասուլֆիդի հետ տաքացնելիս առաջանում է մի յուղանման ռեակցիա, և այդ ժամանակ առաջանում է ծծումբածխածին ու թորվում է մի հեղուկ, որը դիսավորապես բաղկացած է թիոֆենից։

Նա անգույն հեղուկ է, եռում է 84°-ում,—մի չերմաստիճան, որը մոտիկ է բենզոլի եռման կետին (80,4°)։ Ունի թուլ, սուչ բնորոշ հոտ։ Ջրից ծանր է, 23°-ում նրա խտությունը 1,062 է։

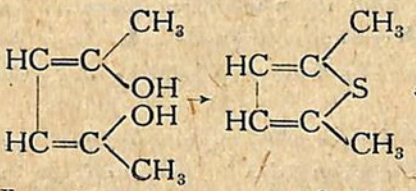
Բրոմը յեռանդուն կերպով ռեակցիայի մեջ է մտնում թիոֆենի հետ, կազմելով դիսավորապես դիբրոմո թիոֆեն՝ $C_4H_2Br_2S$, պարունակելով մի փոքր քանակությամբ մոնոբրոմո դերիվատ։

Թիոֆենի դերիվատների նշանակությունները ներկայացված են հետևյալ սխեմաներում՝



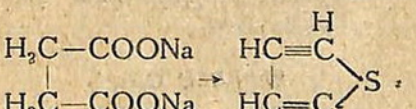
կամ

Թիոֆենի հոմոլոգները ստացվում են Վյուրց-Ֆիտիգի սինթեզով (284) և այլ յեղանակներով, որինակ՝ 1 : 4-դիկետոնները ֆոսֆոր պենտասուլֆիդի հետ տաքացնելով։ Սինթեզելու այս վերջին յեղանակը պարզում է թիոֆենի հոմոլոգների կառուցվածքը։ Այս պրոցեսով ացետոնիլացետոնը տալիս է դիմեթիլ թիոֆեն՝



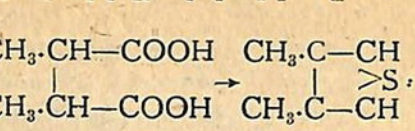
Ացետոնիլ ացետոն (տավոտմերիկ ձև) 2 : 5-Դիմեթիլ թիոֆեն

2 : 5-դիալկիլ թիոֆենները ստացվում են 1 : 4-դիկետոններից, իսկ 3:4-ալկիլ-միացությունները կարելի է պատրաստել այլ յեղանակով։ Ինչպես նկարագրված է վերևում, թիոֆենն ստացվում է սաթաթթվային նատրիումի և ֆոսֆոր պենտասուլֆիդի փոխազդեցությունից։



Սաթաթթվային նատրիում Թիոֆեն

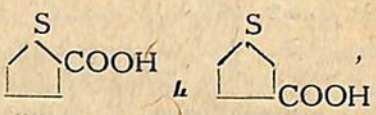
Մոնոալկիլ սաթաթթվի վոխարկումը 3-ալկիլ թիոֆենի և ախմեարիկ դիալկիլսաթաթթվի վոխարկումը 3 : 4-ալկիլ թիոֆենի՝ անալոգ են.



Սիմեարիկ դիմեթիլ սաթաթթու — 3 : 4-դիմեթիլ թիոֆեն

Այս միացություններուի հայտնի կառուցվածքը կարելի յե օգտագործել վորպես հիմք թիոֆենի դերիվատների որիենտացիայի համար։

397. *Յերբ յերկու մոնոկարբոքսիլային թթուների՝ 2-թիոֆենկարբոնիլաթթվի և 3-թիոֆենկարբոնիլաթթվի ջրային սառը լուծույթները դանդաղ բյուրեղացնում են, կազմվում է մի խառնուրդ, վորը չի կարելի բաժանել իր կոմպոնենտներից։ Այս յերևույթն արդյունք է խառը բյուրեղների առաջման, վորը պոլիմորֆ-իզոմերների հետ շատ քիչ է պատահում։*



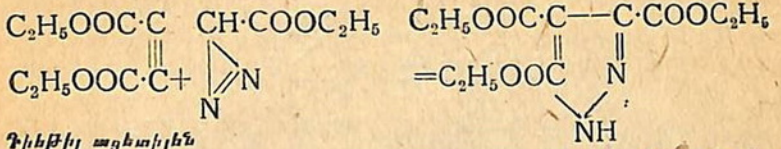
Հայտնի յե նաև մի թիոֆենսուլֆաթթու։ Նա շատ ավելի հեշտ է առացվում քան բենզոլսուլֆոթթուն, այս փաստը կազմում է Վիկտոր Մեյերի յեղանակով թիոֆենը և բենզոլը բաժանելու հիմքը։

Ֆտալաթթվային անհիդրիդով և խիտ ազոթթվի խառնուրդով ազդելով թիոֆենի վրա՝ կազմում են մոնոնիտրոթիոֆեն։ Մոնոնիտրոթիոֆենը պինդ նյութ է, հալչում է 44°-ում, եռում 224°-ում և նիտրոբենզոլի հոտի նման հոտ ունի։ Նրա ռեդուկցումից առացվում է ամինոթիոֆեն կամ թիոֆենին,—մի նյութ, վորն անիլինից տարբերվում է իր անկայունությամբ։ Նա արագ փոխվում և լաքանման զանգվածի, բայց նրա հիդրոքլորիդը կայուն է։ Դիազոմիացույունները չի տալիս, բայց ազդելով բենզոլդիազոնիումի քլորիդի վրա՝ կազմում է նարնջագույն բյուրեղային ներկանյութ։

V. ՊԻՐԱԶՈԼ՝ $C_3H_4N_2$

398. *Պիրազոլ դերիվատներն առացվում են չհագեցած թթուների եստերների և եթիլ դիազոացետատի փոխազդեցությունից։*

Որինակ՝ դիէթիլ ացետիլէն դիկարբոքսիլատը և էթիլ դիազոացետատը պայմանով իրար հետ միանալով կազմում են տրիէթիլ պիրազոլ տրիկարբոնիլատ.

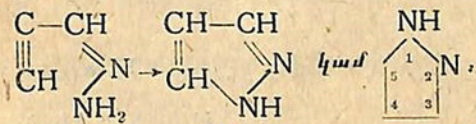


Դիէթիլ ացետիլէն դիկարբոքսիլատ

Տրիէթիլ պիրազոլ տրիկարբոքսիլատ

Պիրազոլն ստացվում է մի քանի ռեակցիաներով, որինակ՝ հիդրազինը պրոպարգելացետալի (142) հետ միացնելով՝

Պրոպարգելացետալ



Միջանկյալ պրոդուկտ

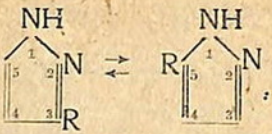
Պիրազոլ

Այս ռեակցիան ապացուցում է, որ պիրազոլն ունի վերոհիշյալ ֆորմուլը և ներկայացնում է պիրոլը, որի CH-խմբերից մեկը փոխարինվել է ազոտ ատոմով։ Այս բյուրեղային նյութը հալչում է 70°-ում, եռում 185°-ում և շատ կայուն միացություն է։ Որպես հիմք նա թույլ է, որովհետև նրա ջրային լուծույթը չեզոք ռեակցիա է տալիս։

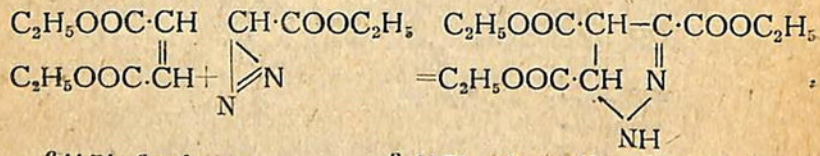
Պիրազոլն ավելի շատ արոմատային բնույթ ունի քան պիրոլը։ Շատ կայուն է դեպի օքսիդացումը, սուլֆոցման ու նիտրացման է չենթարկվում այնպես, ինչպես բենզոլը։ Նրա մոնոհալոգեն դերիվատների հալոգեն ատոմը դժվարությամբ է հեռանում։

Պիրազոլի 3-դերիվատների և 5-դերիվատների նույնությունը տեսական հետաքրքրություն ունի, որովհետև, ըստ նրանց տրված կառուցվածքային ֆորմուլի, նրանք պետք է լինեն իրար վոչ նման։ Իմինո-խմբի ջրածին ատոմը ֆենոլով կամ ալկիլով տեղակալելուց հետո այս դերիվատները 3-րդ և 5-րդ դիրքի սուբստիտուենտներով դադարում են նույնը լինելուց։ Վորովհետև ջրածին ատոմի փոխադրվելը մեկ ազոտ ատոմից մյուսը, միաժամանակ փոխադրվելով նաև կրկնակի կապը, 3-րդ

դիրքը եկվիվալենտ և դարձնում 5-րդ դիրքը. ուստի պետք է յենթադրել, որ ատոմ պիրազոլը հեշտությամբ յենթարկվում է այս տիպի տավտոմերիզմի.

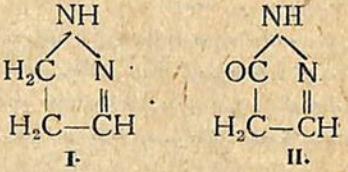


399. Պիրազոլի դերիվատները կարևոր միացություններ չեն, բայց դոյություն ունեն մի քանի արժեքավոր պրոդուկտներ, որոնք հարակից են նրա դիհիդրո՝ պիրազոլինին՝ $C_3H_6N_2$: Այս տիպի միացությունները պատրաստում են եթիլդիազոացետատը՝ կրկնակի կապ պարունակող եստերների հետ կոնդենսացիայի յենթարկելով.



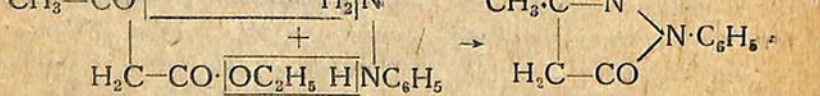
Դիեթիլ ֆումարատ — Տրիեթիլ պիրազոլին արիկարբոքսիլատ

Պիրազոլինը (I) կազմվում է հիդրազին հիդրատի և ակրոլեյինի փոխազդեցությունից: Բրոմը պիրազոլինը փոխարկում է պիրազոլի: Պիրազոլոնը (II) պիրազոլինի մի կետոնական դերիվատ է.



I. II.

Պիրազոլոնի սուբստիտուցիոն-պրոդուկտներն ստացվում են ացետոքացախաթթվական եթիլ եստերի և ֆենիլ հիդրազինի փոխազդեցությունից:



Մեթիլֆենիլ պիրազոլոնը կազմվում է այս կոնդենսացիայից։ Նման մի պրոցես մեթիլֆենիլհիդրազինը՝ $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$, և ացետոքացախաթթվական էթիլեսթերը փոխարկում է

$$CH_3 \cdot C(=N(CH_3)) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$$

ֆորմուլի մի դիմեթիլ ֆենիլ պիրազոլոնի։ Այս նյութը կոչվում է «անտիպիրին» և այդ հայտնաբերել է Կնորը։ Նա բյուրեղանում է սպիտակ թերթիկների ձևով, հալչում է 113°։ Դործածվում է բժշկության մեջ վորպես ջերմությունն իջեցնող միջոց։ Նա չի թրվում առանց քայքայվելու։ Ջրում և ալկոհոլում լավ է լուծվում. ջրային լուծույթը յերկաթ քլորիդի հետ տալիս է կարմիր գունավորում, իսկ ազոտային թթվի հետ՝ կապտավուն-կանաչ գունավորում։

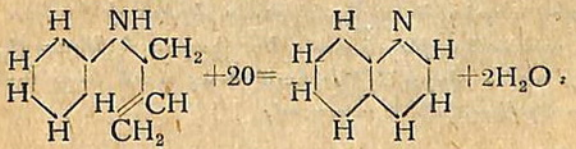
«Սալիպիրինը» «անտիպիրինի» և սալիցիլաթթվի մի միացություն է հանդիսանում։

ԲԵՆԶՈԼԻ ՅԵՎ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ԿՈՐԻԶՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԸ

I. ԽԻՆՈԼԻՆ C_9H_7N

400. *Խինոլինը գտնվում է քարածխի ձյութի և վոսկրի յուղի մեջ, բայց այս աղբյուրներից այնքան հեշտությամբ չի ստացվում։ Նա ստացվում է Սկրաուպի սինթեզի միջոցով, վորի նկարագրությունը տրված է ստորև։ Խինոլինը անգույն, բարձր բեկումով հեղուկ է, ունի յուբրահատուկ հոտ, սառչում է —22,6°-ում, յեռում 236°-ում և 0°-ում խտությունը 1,1081 է։ Նա ունի յերբորդային հիմքի հատկանիշներ, այսինքն ազոտի հետ միացած ջրածին չունի։ Թթուների հետ տալիս է աղեր, բիքրոմատը ջրում դժվարությամբ է լուծվում։*

Խինոլինը կարելի յե սինթեզել գանազան յեղանակներով, վորոնք ցույց են տալիս նրա կառուցվածքը։ Նրա սինթեզն առաջին անգամ կատարել է Դյոնիզոը՝ ալիլանիլինի զոլորշին շիկացած կապար օքսիդի վրայով անցկացնելով.



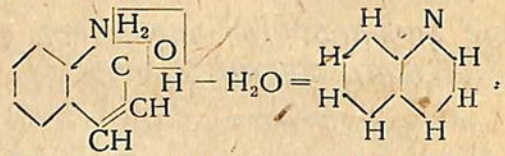
Ալիլանիլին

Սկրաուպի սինթեզը կատարվում է անիլինի, գլիցերինի, ծծմբաթթվի և նիտրոբենզոլի խառնուրդը տաքացնելով։ Վորպես դիհիդրատոր ծծմբաթթվի ներկայությամբ գլիցերինը ջուր է կորցնում և ակրոլեյին կազմում, վորը միանալով անիլինի հետ՝ կազմում է միացման-պրոդուկտ՝

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}};$$

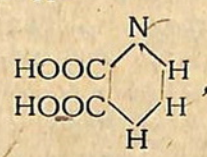
Ջրանիգի սինթեզի մեջ ոքսիդացնողը կապար օքսիդն է, իսկ այս ռեակցիայում՝ նիտրոբենզոլը։ Նիտրոբենզոլը կարելի է փոխարինել արսենաթթվով։

Ջոն Բեյերը և Դրեվդենը հայտնաբերել են խինոլինի սինթեզի մի այլ եղանակ, վորը ցույց է տալիս նրա կառուցվածքը և ներառում է որթո-նիտրո-դարչնալդեհիդ ռեդուկցումը։ Այս միացությունն սկզբում փոխարկվում է համապատասխան ամինո-դեքիվատի, այս նյութի ամինո-խմբի ջրածին ատոմը հետագայում ալդեհիդ-խմբի թթվածնային ատոմի հետ հեռանում է.



Որթո-ամինո դարչնալդեհիդ — Խինոլին

Վերջին սինթեզը ցույց է տալիս, վոր խինոլինն որթո-սուբստիտուցիոն բենզոլ է, բայց ազոտ պարունակող ողակի կառուցվածքն անորոշ է մնում։ Խինոլինի ոքսիդացումից կազմվում է յերկհիմ խինոլինաթթու՝



վորը կրի հետ թորելով փոխարկվում է պիրիդինի։ Այս փաստերը ցույց են տալիս, վոր խինոլինը պարունակում է մեկ բենզոլկորիզ և մեկ պիրիդին-կորիզ, վորտեղ յերկուսի համար ընդհանուր է յերկու ածխածնային ատոմ։ Նա կարող է նկատվել նաև վորպես նավթալին, վորի 1-ին կամ 4-րդ կամ 5-րդ կամ 8-րդ CH խումբը տեղակալված է ազոտով։

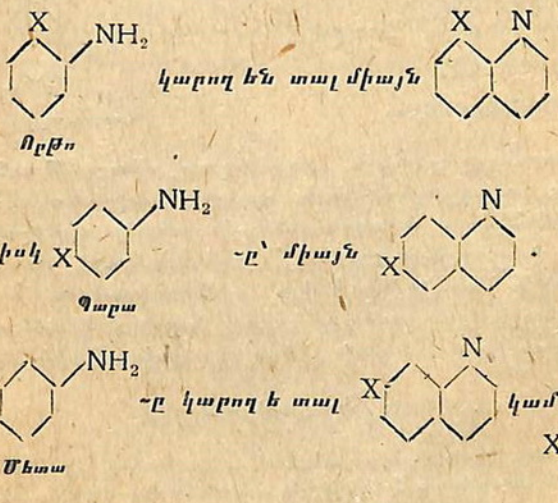
Իզոմերիկ սուբստիտուցիոն-պրոդուկտների թիվը շատ մեծ է։ Ադոտի նկատմամբ յոթ ջրածին ատոմները բռնում են տարբեր դիրքեր, հետևաբար հնարավոր է յոթ մոնոսուբստիտուցիոն-պրոդուկտ։ Նման սուբստիտուենտների դեպքում հնարավոր է քսանմեկ դիսուբստիտուցիոն-պրոդուկտ, իսկ տրի-դերիվատների և ավելի բարձր դերիվատների թիվը շատ ավելի բարձր է։

401. Խինոլինի դերիվատների օրիենտացիայի համար գոյություն ունի յերեք յեղանակ.

Առաջին՝ հարաբերական յեղանակը (354,1)։

Յերկրորդ՝ ոքսիդացիան։ Սովորաբար այս յեղանակով հեռանում է բենզոլ-կորիզը՝ թողնելով պիրիդին-կորիզն անեղծ, վորով հնարավոր է դարձնում յուրաքանչյուրի մեջ գտնվող սուբստիտուենտի վորոշումը։

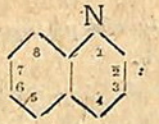
Յերրորդ՝ Սկրաուպի սինթեզը։ Այս պրոցեսը հանդիսանում է մի կարևոր ոժանդակ միջոց օրիենտացիայի համար։ Կիրառելի յե վոչ միայն անիլինի, այլ նաև նրա մի շարք սուբստիտուցիոն-պրոդուկտների համար, ինչպես նրա հոմոլոգների, նիտրոանիլինների, ամինոֆենոլների և այլ դերիվատների։ Ստացված խինոլինի միացությունների սուբստիտուենտները գտնվում են բենզոլ-կորիզում, և այս սինթեզը հնարավորություն է տալիս վորոշելու ստացված խինոլինի ածանցյալներում կողք շղթաների դիրքերը՝



Մետա

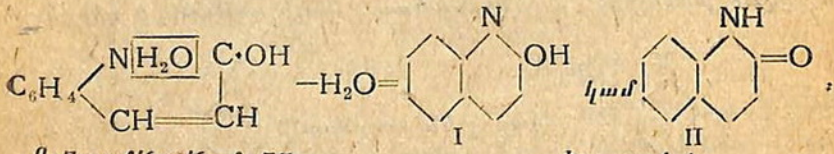
Սկզբնական բենզոլի կորիզում տեղաբաշխությունը պարզելու հետ հնարավոր խինոլինի դերիվատներից յուրաքանչյուրը կարելի է պատրաստել Սկրաուպի սինթեզով։

Խինոլինի դերիվատների նշանակումը ցույց է տրված հետևյալ սխեմայում՝



Խինոլինի հայտնի դերիվատներից շատերը պատրաստում են Սկրաուպի եղանակով, իսկ միքանիսն էլ՝ ուղղակի խինոլինից։ Տեղակալությունները ավելի լավ ստացվում են երկրորդ եղանակով։ Կալիում հիդրօքսիդի հետ հալեցնելիս սրանք փոխարկվում են օքսիխինոլիններին, իսկ կալիում ցիանիդների հետ տաքացնելիս տալիս են ցիանոխինոլիններ, վորոնք հիդրոլիզի միջոցով առաջացնում են կարբոքսիլաթթուներ։

Կարբոստիրիլը կամ 2-ոքսիխինոլինը կարելի է սինթեզել օրթո-ամինոդարչնաթթվից ջուր հեռացնելով՝



Օրթո-ամինոցինամաթթու — I — II — Կարբոստիրիլ

II ֆորմուլը պետք է լինի ազատ միացությունը, վորովհետև նրա աբսորբցիոն-կորն ուլտրամանիշակադույն գոտում դրեթե համընկնում է ազոտ ատոմի շուրջը մեթիլացված (337) դերիվատի աբսորբցիոն կորին։ Վորովհետև կարբոստիրիլն էլ ունի ֆենոլային հատկություններ, որինակ լուծվում է ալկալիներում և ալկալիական լուծույթներից նստում է ածխաթթվի միջոցով, ուստի կարող է փոխարկվել I տավտոմերիկ ձևի։

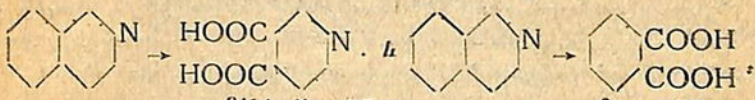
II. ԻԶՈԽԻՆՈԼԻՆ C_9H_7N

402. Իզոխինոլինը գտնվում է քարածխի ձյութի մեջ, և այդ ձյութն ստացել են Հուգեվերֆը և վան-Դորպը վորպես սուլֆատ, վորը

դժվարությամբ և լուծվում։ Այս անգույն նյութ է, ունի խինոլինի հոտի նման հոտ։ Հալչում է 21°-ում, եռում 237°-ում, ունի

Իզոխինոլին

ֆորմուլը։ Այս կառուցվածքն ապացուցվում է օքսիդացման միջոցով ցինկոմերոնաթթվի և ֆտալաթթվի փոխարկվելու նրա հատկությամբ, որը կատարվում է ըստ հետևյալ սխեմայի՝



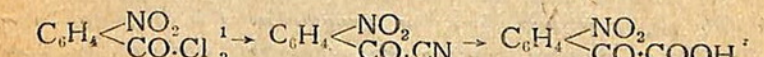
Ցինկոմերնաթթու Ֆտալաթթու

խոխինոլինի ալինթեզը նույնպես ապացուցում է վերը տրված կառուցվածքը։

III. ԻՆԴՈԼ՝ C_8H_7N

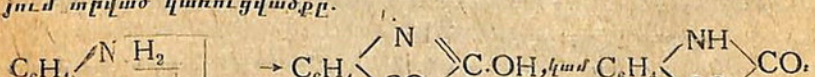
403. Ինդիգոյի և ինդոլի մոտիկ հարաբերությունները պարզվում են հետևյալ մի շարք փոխանցումների միջոցով, որը հայտնաբերել և գլխավորապես ֆոն Բեյերը։

Ազոտաթթվի հետ ինդիգոն՝ $C_{16}H_{10}O_2N_2$, տալիս է իզատին՝ $C_8H_5O_2N$, կոչված օքսիդացիոն պրոդուկտը, որը սինթեզվում է նաև արծաթ ցիանիդի վրա օրթո-նիտրոբենզոիլ քլորիդով ազդելով։ Առաջացած կարբոնիտրիլի հիդրոլիզից ստացվում և օրթո-նիտրոբենզոիլ մրջնաթթու.



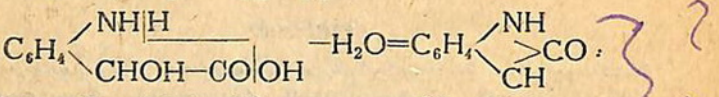
Օրթո-նիտրոբենզոիլ քլորիդ Օրթո-նիտրոբենզոիլ ցիանիդ Օրթո-նիտրոբենզոիլ մրջնաթթու

Այս թթվի նիտրոխումբը ռեդուկցումից փոխարկվում է ամինոխմբի և միաժամանակ ջուր և անջատվում՝ կազմելով իզատին, ցույց տալով, որ այս դեղիվատան ունի հետևյալ սխեմայում տրված կառուցվածքը.



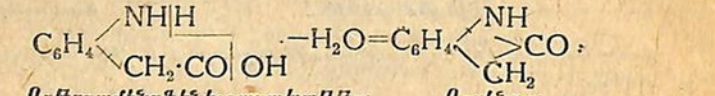
Օրթո-ամինոբենզոիլ մրջնաթթու Իզատին

Ցինկի փոշով և ադաթթվով ռեդուկցելիս իզատինի վրա ավելանում է յերկու ջրածին ատոմ, կազմելով դիոքսինդոլ՝ $C_8H_7O_2N$: Այս միացությունն ստացվում և նաև անկայուն որթո-ամինո մանդելաթթվից ջուր հեռացվելով,—մի ռեակցիա, որը ցույց է տալիս նրա կառուցվածքը.



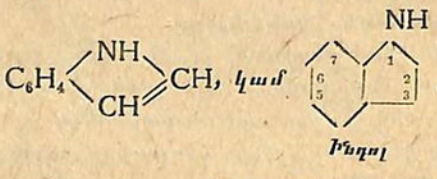
Որթո-ամինո մանդելաթթու — Դիոքսինդոլ

Դիոքսինդոլն անագով և ադաթթվով ռեդուկցելիս տալիս է ոեսինդոլ՝ C_8H_7ON, որն ստացվում և նաև որթո-նիտրոֆենիլ քացախաթթուն ռեդուկցելով և ապա նրանից ջուր հեռացնելով.



Որթո-ամինոֆենիլքացախաթթու — Որսինդոլ

Ցինկի փոշու հետ թորելիս որսինդոլը փոխարկվում է ինդոլի՝ C_8H_7N, ապացուցելով ինդոլի կառուցվածքը.



Ինդոլ

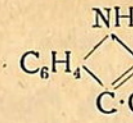
Այսպիսով ինդոլը պարունակում է մեկ բենզոլ-կորիզ՝ միացած մեկ պիրոլ-կորիզի հետ: Նա ցուցաբերում է մի շարք հատկություններ, որոնք բնորոշ են պիրոլին, որինակ՝ նա շատ թույլ հիմք է և ջրածին քլորիդի հետ տալիս է կարմիր դունավորում:

Ինդոլը փոքր պրոպորցիայով գտնվում է քարածխի ձյութի մեջ, ինչպես նաև հասմիկ ծաղկի մեջ: Նա անջատվում է վորպես կալիումի դերիվատ, վորտեղ մետաղը միացած և ազոտին, տաքացնելով 240°-ից 260°-ում ստացված քարածխի ձյութի ֆրակցիան կալիում հիդրոքսիդի հետ:

Ջնայած իր հատկանշական և անախորժ հոտին՝ գործածվում է պարֆյումերիայի արդյունաբերության մեջ: Նա կազմում է սպիտակ թերթիկներ, որոնք հալչում են 52°-ում, և ջրային

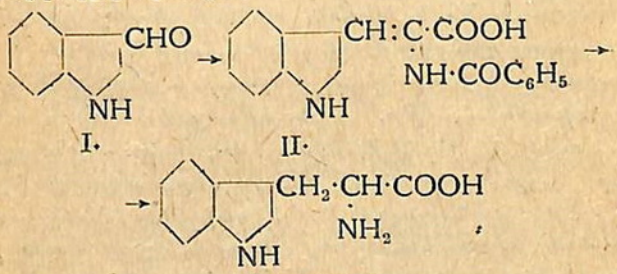
շոգու հետ հեշտ ցնդում. նրա պիկրատը բյուրեղանում է վորոշակի, կարմիր ասեղնաձև բյուրեղների ձևով։

3-մեթիլ ինդոլը կամ սկատոլը՝



պահվում է կղկղանքի մեջ, և վերջինիս անախորժ հոտը մեծ մասամբ մեթիլ ինդոլինն է։ Նա գտնվում է նաև ծաղի մի տեսակի մեջ, վորն ածում է հնդկատառնուտ։ Նա կազմվում է նեխումից քայքայվող սպիտակուցներից, կամ սպիտակուցները կալիումի հիդրոքսիդի հետ շիկացնելով։

Տրիպտոֆանը կամ ինդոլալանինը՝ $C_{11}H_{12}O_2N_2$, հալչում է 289°-ում։ Նա հանդիսանում է սպիտակուցների մի կարևոր քայքայման-պրոդուկտ (252,5) և ինդոլի դերիվատներից մեկը։ Նա սինթեզվում է՝ ինդոլը, քլորոֆորմը և կալիումի հիդրոքսիդը ալկոհոլային լուծույթում փոխազդելով։ 3-ինդոլալդեհիդը (I) կազմվում է վորպես միջանկյալ պրոդուկտ և հիպուբենզոիլի հետ կոնդենսացիայի ենթարկվելով տալիս է ինդոլի բենզոիլ ամինո ակրիլաթթու (II)։ Նատրիումի և ալկոհոլի ազդեցությամբ այս միացության կրկնակի կապերն ավելանում են յերկու ջրածնի ատոմ, միաժամանակ հեռանում է բենզոիլ խումբը, և կազմվում է ռացեմիկ տրիպտոֆան (III).



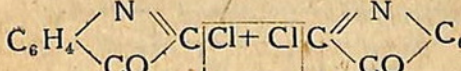
I. II.

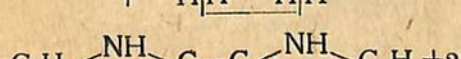
Տրիպտոֆան

III

Ինդիգո

404. Ինդիգոյի կառուցվածքը հետևցնում են նրա սինթեզի յեղանակից, վորը կատարվում է իզատին քլորիդը ցինկի փոշով և քացախաթթվով վերականգնելով.

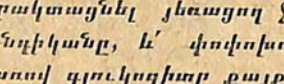




Իզատին քլորիդն առացվում է իզատինի վրա ֆոսֆորպենտաքլորիդով աղդելով։

Վորովհետև ծծմբաթթվի ներգործությունից և հետագա ռեդուկցումից օ-դինիտրոդիֆենիլդիացետիլենը՝ $C_6H_4(NO_2)\cdot C\equiv C-C\equiv C\cdot C_6H_4(NO_2)$, փոխարկվում է ինդիգոյի, ուստի ինդիգոյի մեջ կերկու իզատին խմբերը պետք է միացած լինեն ածխածնային կապով։

Ինդիգոն հայտնի է վորպես ամենահավ կապույտ ներկանյութերից մեկը։ Նա շատ դիմացկուն ներկ է և չի ազդվում լուսից, թթուներից կամ ալկալիներից։ Առացվում է մի շարք բույսերից, որինակ՝ Indigofera sumatrana և I. arrecta բույսերից։ Առաջ այս բույսերը մշակվում էին Բենգալիայում (Հնդկաստան), վորից և առաջացել է այդ ներկանյութի անունը։ Այդ բույսերը մշակվում են նաև Յավայում, Չինաստանում, Ճապոնիայում և Հարավային Ամերիկայում։ Այժմ սինթետիկ ինդիգոն զգալի չափով փոխարինում է բնական ինդիգոյին։ Մինչև անդամ այն յերկրներում, վորտեղ աճում են այդ բույսերը, բնական և արհեստական ինդիգոների մրցումն այնքան է ուժեղացել, վոր բազմաթիվ ինդիգոյի պլանտացիաներ, չկարողանալով մրցման դիմանալ, ամայացել են և նրանց տերերը սնանկացել։ Բուսական ինդիգոն ազատ վիճակում չի լինում, այլ գտնվում է տերևներում միացության ձևով, վորը կոչվում է ինդիկանի գլուկոզիդ։ Այդ բյուրեղային ձյութը, վորն եքստրակտացվում է տաք ջրի միջոցով, ունի $C_{14}H_{17}O_6N,3H_2O$ ֆորմուլը։ Գլուկոզիդի հետ տերևները պարունակում են ինդիմ, նրա ակտիվությունը յեռացած ջրով վոչնչանում է։ Ուստի ինդիկանն առանձին անհրաժեշտ է եքստրակտացնել յեռացող ջրով։ Սառը ջուրն իր մեջ լուծում է և՛ ինդիկանը, և՛ փոխոխության չենթարկված ինդիմը, վորի պատճառով գլուկոզիտը քայքայվում է դիքստրոզի և ինդոքսիլի՝ C_8H_7ON կամ



Այս նյութը թթվային լուծույթում չափավոր կայունություն ունի, բայց նոսր ալկալիական լուծույթում կարճ ժամանակում ոքսիդանալով ոդի թթվածնի կողմից փոխարկվում է ինդիգոյի։

Ինդիգոտինը մութ-կապույտ փոշի է, մանրացնելիս ստանում է պղնձի փայլի նման փայլ։ Վակուումում նա սուբլիմացվում է, վորով հնարավոր է լինում նրա զոլորշու խտությունը վորոշել։ Լուծիչների մեծ մասի մեջ նա չի լուծվում, բայց կարելի է բյուրեղացնել նիտրոբենզոլից և անիլինից։ Լուծվելով ծխացող ծծմբաթթվի մեջ՝ կազմում է սուլֆոթթուներ։

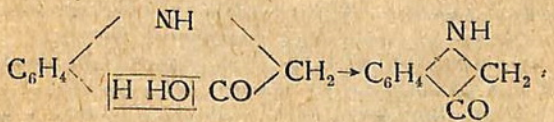
405. Արդյունաբերական մեծ նշանակության պատճառով կատարվել են բազմաթիվ փորձեր՝ ինդիգոն սինթեզելու համար։

Այդ սինթեզներից մեկն այնպիսի հաջողություններ է գտել առևտրի մեջ, վոր շատ տեղերում շուկայից հանել է բնական ինդիգոն, վորովհետև նրանից անհամեմատ եժան և ձախվում։ Նա տալիս է մաքուր ինդիգոտին, վորը նույնպես մի առավելություն է բնականի նկատմամբ։ Այդ սինթեզը կատարվում է այսպես — անտրանիլաթթուն կամ օրթոամինոբենզոյաթթուն (347)՝ $C_6H_4<^{NH_2}_{COOH}$, միանալով մոնոքլորքացախաթթվի հետ կազմում է ֆենիլ գլիցին-օրթո-կարբոքսիլաթթու.

Ֆենիլ գլիցին-օրթոկարբոքսիլաթթու

Նատրիում հիդրոքսիդի հետ հալվելով՝ այս թթուն վոխարկվում է ինդոքսիլի՝ $C_6H_4<^{NH}_{C(OH)}>CH$, վորն ալկալիական լուծույթում մթնոլորտի թթվածնի միջոցով oքսիդանալով վոխարկվում է ինդիգոյի։

Ինդիգոն կարելի է սինթեզել նաև մոնոքլոր քացախաթթվի վրա անիլինով ազդելով. ստացվում է ֆենիլ գլիցին՝ $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, վորը նատրիում ամիդի՝ NH_2Na, հետ հալելիս վոխարկվում է



Ինդոքսիլ տավտոմերիկ ձևը

Ալկալիական լուծույթում ինդիգոն ռեդուկցվելիս ավելանում է ջրածին և կազմվում ինդիգո-սպիտակ՝ $C_{16}H_{12}O_2N_2$։ Այս մի սպիտակ բյուրեղային նյութ է։ Նրա ֆենոլային բնույթը ցեւան է գալիս ալկալիներում լուծվելու հատկությամբ։ Ալկալիական լուծույթում նա ոդի թթվածնի միջոցով արագորեն վերածոխարկվում է ինդիգոյի։ Ներկանյութը նախ վերականգնում են բերև ինդիգո-սպիտակի և գործվածքն ամբողջովին թրջում այդ միացության ալկալիական լուծույթի մեջ, այնուհետև թրջված գործվածքն ոդի ազդեցությունից առանում է ինդիգո-կապույտ գույնը։ Տեխնիկայում այս պրոցեսը կոչվում է «ինդիգո տալ առանձին»։

Ինդիգոն ինդիգո-սպիտակի վերածելը միշտ միևնույն չեզանակով չի կատարվում. այդ կախված է ներկվող նյութի բնույթից։ Բրդի և մետաքսի դեպքում ամենալավ ռեդուկցողը կլինի հիդրոսուլֆիտի՝ $H_2S_2O_4$, մի աղը։ Լուծույթը խառնում են ցինկի հիդրոսուլֆիտի հետ և ավելացնում են կրակաթի ավելցուկ, նատուր և ցինկ հիդրոքսիդ։ Ինդիգոն խառնվում է ջրի հետ, վորը կալցիում հիդրոսուլֆիտի լուծույթի հետ 60° տաքացնելիս կարճ ժամանակից հետո առացվում և ինդիգո-սպիտակի խիտ ալկալիական լուծույթ։ Ներկի առչտի մեջ լուծույթին բավարար քանակությամբ ջուր ավելացնելուց հետո ներկելու համար կարելի չի համարել բոլորովին պատրաստ։ Հիդրոսուլֆիտի ռեդուկցիոն պրոցեսի առավելությունն այն է, վոր առհմանափակում է ռեդուկցումից ինդիգո-սպիտակի առացումը։

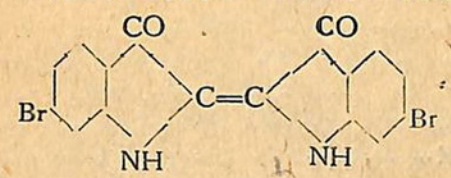
Ինդիգոն տատի ներկանյութերի (vat-dyestuffs) շարքի ամենահին և ամենակարևոր անդամն է։ Սրանք պարունակում են այնպիսի պիգմենտներ, վորոնք ջրում անլուծելի չեն, բայց վերականգնվելով՝ հեշտությամբ դառնում են լուծելի նոսր ալկալիների մեջ։ Այս վիճակում նրանց խնամակալությունը բուսական և կենդանական թելիկների նկատմամբ ուժեղանում է։ Թելիկների ներկվելուց հետո նրանք նորից օքսիդանալով՝ առանում են սկզբնական անլուծելի վիճակը։

Տաշտի միջոցով ներկելու յեղանակն այլ պրոցեսների նկատմամբ մեծ առավելություններ ունի. գործվածքն այստեղ չի պահանջում սկզբնական ածխնում (mordanting), բացի այդ՝ ներկելու գործողությունը կատարվում է սովորական ջերմաստիճանում։ Ծերբորդ առավելությունն այն է, վոր այս ներկանյութերը հաստատուն են։

Տաշտի-ներկանյութերից, բացի ինդիգոյի զերիվատներից, հայտնի յեն նաև անթրախինոնին ազդակից մի շարք ներկանյութեր։ Առաջին տիպի ներկանյութերը կոչվում են ինդիգոիդներ և պարունակում են —CO·C:C·CO— քրոմաֆորիկ խումբ։

Ինդիգոյի բենզոլ-կորիզի ջրածնի ատոմները հալոգենով փոխարինելիս գույնի զգալի փոփոխություն կառաջվում է միայն կարբոնիլ խմբերի նկատմամբ պարա-դիրքերի ջրածինները անդակալելու դեպքում։

Հնչակավոր հին ներկանյութ, որը ստացվում էր տյուրոսյան ծիրանին ներկելու համար, սիմետրիկ դիբրոմոինդիգոն է՝



Ստացվում է Murex brandaris մոլուսկի գույն արտադրող գեղձերից՝ որոնք սառնալու ժամանակ անգույն են, բայց լույսի տակ փոխարկվում են ներկանյութի։

Թիոինդիգոն կարմրավուն-կապույտ մի դերիվատ է, որի յերկու իմինո խմբերը տեղակալված են ծծումբի ատոմներով։

ԱԼԿԱԼՈԻԴՆԵՐ

406. Վորոշ ընտանիքի բույսեր պարունակում են մի շարք նյութեր, որոնք ընդհանուր անունով կոչվում են ալկալոիդներ։ Սրանք սովորաբար ունենում են բարդ կազմություն և հիմքային հատկություններ։ Այս նյութերից այժմ հայտնի չեն ավելի քան 200 միացություններ։ Նրանց դասակարգումը վորպես մի խումբ կատարվել է այն ժամանակ, յերբ նրանց կառուցվածքը վորոշված չի յեղել. նման ձևով է կատարվել նաև բուսական թթուների դասակարգումը։ Այս թթուները ստորաբաժանվում են զանազան տիպերի, որինակ՝ միահիմ, բազմահիմ, ալիֆատիկ և արոմատիկ թթուների։ Նույն ձևով ալկալոիդներն առանձին վերցրած կարելի չե բաժանել տարբեր խմբերի։ Ալկալոիդների մեծ մասն ազդակից է պիրիդինին, խինոլինին կամ իզոխինոլինին, իսկ մի քանիսն էլ պատկանում են ալիֆատիկ շարքին։ Ալիֆատիկ ներկայացուցիչներից մի քանիսը նկարագրված են նման քիմիական հատկություն ունեցող միացությունների հետ։ Այդ նյութերից են բետաինը (242), քոլինը (160), կաֆեինը և թեոբրոմինը (272)։ Այս դլխում նկարագրված են միայն պիրիդինի ալկալոիդ դերիվատները. ալկալոիդ անունը նեղ առումով պատկանում է այս միացություններին։ Մյուս նյութերը հայտնի չեն վորպես բուսական հիմքեր։

407. Ալկալոիդներից միայն մի քանիսը, որինակ՝ կոնիինը և նիկոտինը են հեղուկներ. նրանք մեծ մասամբ պինդ նյութեր են: Նրանցից շատերն ոպտիկապես ակտիվ են և ձախադարձ, շատ բացառիկ դեպքերում են պատահում աջադարձներ: Նրանք ունեն ալկալիական ռեակցիա և կծու համ: Նրանց մեծ մասը չրում չեն լուծվում, եթերում լուծվում են ավելի կամ պակաս չափով, իսկ ալկոհոլում լավ են լուծվում: Ալկալիներում նույնպես մեծ մասամբ անլուծելի չեն, մինչդեռ թթուների մեջ լուծվելով կազմում են աղեր: Այդ աղերից մի քանիսը կազմում են լավ, վորոշակի բյուրեղներ:

Մի քանի միացություններ ալկալոիդներից մի քանիսին նատեցնում են նրանց թթվային կամ չրային լուծույթներից: Այսպիսի ընդհանուր ալկալոիդ ռեակտիվներից են տանինը (347), ֆոսֆորամոլիբդենաթթուն և սնդիկ կալիում յոդիդը՝ KI,HgI_2:

Ալկալոիդներից մի քանիսը վերին աստիճանի թունավոր են:

Վորպես հակաթույն յերբեմն կարելի չե գործածել ուժեղ թեյ. տանինը նատեցնում է ալկալոիդը և վերջինս անվնաս դարձնում

Ալկալոիդներից մի քանիսը, որինակ՝ խինինը և ատրոպինը, տալիս են շատ բնորոշ գույնի ռեակցիաներ: Չնայած այս սրոգեհների չլուսաբանված բնույթին, դրանք հանդիսանում են վստահելի միջոցներ՝ այսպիսի ալկալոիդների ամենաչնչին քանակությունները անգամ հայտնաբերելու:

Մի շարք ալկալոիդների բարդ կառուցվածքը նրանց ուսումնասիրությունը վերին աստիճանի դժվար գործ և դարձրել, և չնայած մի գարի անդուլ աշխատանքին, այս բոլոր միացությունների կառուցվածքի լուսաբանումը դեռ շատ թեթև չե: Այդ հետազոտությունները սահմանափակվում են մոլեկուլում գտնվող լավ հայտնի, որինակ՝ OH, OCH_3, C=C, CO և CH_3 խմբերի վորոշումներով, ինչպես և այս խմբերին միացած մասնակի ողակ ածխածին- ատոմ կորիդի վորոշումով: Ինչ վերաբերում է առաջին խնդրին, ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, վոր ալկալոիդները մեծ մասամբ յերրորդային ամիններ են, վորոնք մեթիլ յոդիդի հետ տալիս են միացման-արդյունքներ: Ալկալոիդներից շատերը պարունակում են թթվի միացորդներ կամ մեթոքսիլ խմբեր՝ OCH_3: Թթվի միացորդները կարելի չե հեռացնել տաք հիմքերով կամ թթուներով սապոնացնելով, իսկ մեթոքսիլ

խմբերը հեռացվում են՝ վորպես մեթիլ յոդիդներ ծուխղեի յեղանակով ջրածին յոդիդի հետ տաքացնելով (220)։ Հիդրոքսիլ խմբերը սովորական յեղանակով հայտնաբերվում են թթվի քլորիդների կամ քացախաթթվային անհիդրիդի միջոցով։

Կարիզը հեռացնելու համար կատարվել են այն ճեղքելու փորձեր։ Յերբեմն ուժեղ ոքսիդացնողների դեպքում, ինչպես կալիում պերմանգանատը, քրոմական անհիդրիդը և ազոտաթթուն են, սակայն ստացվում են լավ արդյունքներ։

Յինկի փոշու հետ թորելը և կալիում հիդրոքսիդի հետ հալելն ել դրական արդյունքներ են տալիս։ Ալկալոիդները տարածված են ամբողջ բուսական թագավորության մեջ, բայց այդ տարածումը բոլոր տեսակի բույսերի մեջ միատեսակ չե։ Ընդունք դլխավորապես դանվում են յերկշաքիլ բույսերի մեջ։ Այս դասի մի քանի կարգերում, ինչպես Papaveracex, Solanacex և Ranunculacex են, պարունակում են մեծ քանակությամբ ալկալոիդներ։ Հազվադեպ է պատահում, վոր բույսը պարունակում է միայն մի տեսակ ալկալոիդ, բայց ընդհանրապես միևնույն բույսի մեջ դանվող մի քանի ալկալոիդներն իրար խիստ մոտիկ կառուցվածք են ունենում։ Ալկալոիդները դանվում են բույսի բոլոր մասերում, բայց դլխավորապես առատ են լինում այն հյուսվածքներում, վորոնք արագ են աճում, վորտեղից տարածվում են բույսի մնացած մասերում և կուտակվում այնտեղ։ Նրանք բույսի մեջ յերբեք ազատ վիճակում չեն լինում, այլ միացած են լինում թթուների, որինակ՝ ոքսալաթթվի, խնձորաթթվի, սաթաթթվի և այլ թթուների հետ։

Բույսերից ալկալոիդներ ընդհարապես հեռացնել ձևով են ստանում. բույսի լավ մանրացրած մասերը տեղավորում են ձադարաձև ամանի մեջ, վորի իջնող խողովակը թուլլ կերպով փակում են ապակե բամբակով և քաթանով. այնուհետև ավելացնում են թթվեցրած ջուր, վորը դանդաղ կերպով անցնում է եքստրակտացվող նյութի հատ շերտի միջով և կաթիլներով թափվում է ընդունարանը։ Սովորաբար ալկալոիդների հետ միասին լուծույթի մեջ են անցնում ներկանյութեր, ածխաջրատներ, անորդանական աղեր և այլն։ Յեթե ալկալոիդը ցնդող է կամ դժվար լուծվող, այդ դեպքում թթու եքստրակցիոն հեղուկին կծու չեն ավելացնում և ալկալոիդը թորում են ջրային գոլորշիներով։ Համեմատաբար անլուծելի ալկալոիդը կարելի է ստանալ ֆիլտրե-

լով։ Հետագա մաքրումը կատարվում է ազատ ալկալոիդը կամ նրա ադր մի քանի անգամ վերարյուրեզայնելով։

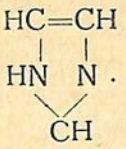
408. Ալկալոիդների դասակարգման ամենալավ հիմքը նրանց կառուցվածքն է։ Ըստ Պիկտեյի նրանք բաժանվում են տասնմեկ խմբի.

I. **Ալիքաձիկ հիմքեր.** *մկնիլամին, խոլին, բետային և մուսկարին (դտնվում են* Agaricus muscarius*-ի մեջ)։*

II. **Պիրոլիդինային հիմքեր** *(395). պիրոլիդինը՝* C_4H_9N, *հայտնաբերվել է ծխախոտի և ոսկրամի մեջ։*

III. **Պիրիդին զերիվատներ.** *պիսկերին (390) և կոնիին (409)։*

IV. **Իմիդազոլ զերիվատներ.** *Իմիդազոլն ունի*



ֆորմուլը։ Այս դասի մեջ մտնում են պիլոկարպինը (271), վորը դտնվում է շաքարի ճակնդեղի մեջ, և այլ նյութեր։

V. **Կոնդենսացված պիրոլիդին չեվ պիրիդին շղթաներ պարունակող ալկալոիդներ.** *ատրոպին և կոկաին։*

VI. **Պուրին զերիվատներ.** *քսանթին, կաֆեյին և թեոբրոմին։*

VII. **Արոմատիկ ամիններ.** *հորդենին և տիրամին։*

VIII. **Ինդիոլ զերիվատներ.** *սարիխանին։*

IX. **Խինոլին զերիվատներ.** *խինին։*

X. **Իզոխինոլին զերիվատներ.** *մորֆին և նարկոտին։*

XI. **Անհայտ կառուցվածքով ալկալոիդներ.** *ակոնիտին, կոլխիցին, ցիտիզին և այլն։*

ԱՌԱՆՁԻՆ ԱԼԿԱԼՈԻԴՆԵՐ

Կոնիին՝ $C_8H_{17}N$

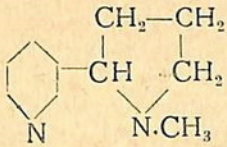
409. Կոնիինի *սինթեզը նկարագրված է 390-ում։ Դտնվում է* Conium maculatum *բույսի մեջ։ Այս թմրեցնող հոտով մի հեղուկ է, յեռում է 167°-ում, ջրում շատ քիչ է լուծվում և խիստ թունավոր է։*

Նիկոտին՝ $C_{10}H_{14}N_2$

410. *Նիկոտինը դտնվում է ծխախոտի բույսի տերևների մեջ՝ միացած խնձորաթթվի և լիմոնաթթվի հետ։ Այս մի ան-*

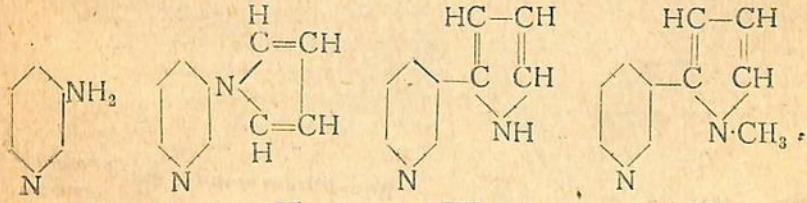
գույն, յուղոտ, ձախապտույտ հեղուկ է։ Ունի ծխախոտի հոտի նման հոտ, բայց այդ հոտն այնքան ուժեղ չի լինում պահելու ժամանակ, երբ որ ծխում ենք ծխելուց հետո։ Նիկոտինը եռում է 246,7°-ում և վերին ատոմիճանի թունավոր է։ Ողում անմիջապես օտանում է թուխ գույն։ Նա լիրորդային հիմք է։ Կալիումպերմանգանատով օքսիդացնելիս փոխարկվում է նիկոտինաթթվի (391), որը ցույց է տալիս, որ նա պիրիդինի β-դերիվատ է։

Նիկոտինն ունի



կառուց վածքային ֆորմուլը, որի մեջ դանվում է հիդրոգենացված պիրոլ-կորիզ, որը մեսիլացված և ազատ ատոմի մոտ է β-սուբստիտուցված պիրիդին-կորիզ։ Այս ֆորմուլը ևս ցույց է տալիս, որ նիկոտինը լիրորդային հիմք է և օքսիդացնելիս կարող է փոխարկվել նիկոտինաթթվի։

Պիկտեի սինթեզն այս ֆորմուլի համար նպատակավոր փաստեր է տալիս։ Այդ սինթեզն սկսվում է 3-ամինոպիրիդինից (I), որի լորձաթթվային միացությունը ջերմության միջոցով փոխարկվում է N-(3-պիրիդիլ)-պիրոլի (II) (394)։ Տաքացնելիս այս նիտրոզեն-սուբստիտուցիոն պիրոլ դերիվատը փոխարկվում է ածխածին-սուբստիտուցված պիրոլի (III) և մեթիլ յոդիդի ազդեցությունից այս նյութի կալիումական միացությունը փոխվում է նիկոտիրինի (IV)։ վերջինս ունենի կոտինից չորս ջրածին ատոմ ավելի։ Նախքան սինթեզելու այս յեղանակը նիկոտիրինը պատրաստում եին նիկոտինն արծաթքսիդով օքսիդացնելով։ Նիկոտիրինը հետաքրքրությամբ կարելի է ատանալ նաև նիկոտինի ղոլորշին լավ ժանրացրած պլատինի վրայով անցկացնելով, ջերմատաիճանը պահելով 320°. անջատվում է յերկու մոլեկուլ ջրածին։



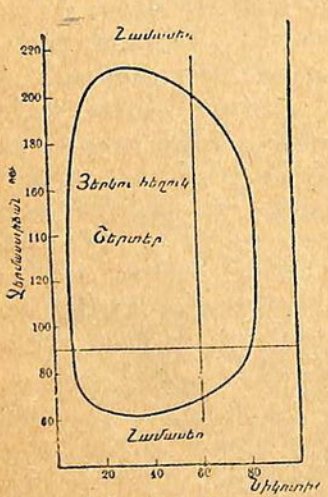
I. II. III. IV.

Նիկոտիրինի պիրոլ կորիզն անուղղակի ձևով կարելի է վերականգնելով վերածել պիրոլիդին կորիզի, առաջանում է ոսպիկապես վոչ ակտիվ նիկոտին։ Ջանդարձ իզոմերը նման է բնական նիկոտինին։ Այդպարձ ձևն անհամեմատ նվազ թունավոր է քան ձախադարձ մոդիֆիկացիան։ Սրանք իրարից տարբերվում են նաև այլ ֆիզիոլոգիական ազդեցություններով։

Նիկոտինը լուծվելով իր ծավալի չափ ջրի մեջ՝ կազմում է կպչուն մածուցիկ հեղուկ, վորը նման է գլիցերինին։ Տաքացնելիս այս հեղուկը պղտորվում է և բաժանվում յերկու հեղուկային շերտի, վերևի շերտը լինելով նիկոտինի հագեցած լուծույթը ջրում, իսկ ներքևինը՝ ջրի հագեցած լուծույթը նիկոտինում։

Ջանազան պրոպորցիաներով և զանազան ջերմաստիճաններում նիկոտինի և ջրի խառնուրդների սիստեմատիկ հետազոտությունը ցույց է տվել, վոր այդ յերկու հեղուկներն իրար են խառնվում բոլոր պրոպորցիաներով 60°-ից ներքև և 208°-ից վերև, իսկ սրանց միջև ջերմաստիճաններում փոխադարձ լուծելիությունը սահմանափակ է։ Այս լուծելիությունների գրաֆիկ պատկերացումը (նկ. 79) տալիս է փակ կոր։ Այս կորի ներքին դռահին համապատասխանում է յերկու հեղուկ շերտերին, իսկ կորից դուրս դտնվող դռահին նրկայացնում է խառնվելու աստիճանները բոլոր պրոպորցիաներով։

90°-ում նիկոտինը ջրի վրա ավելացնելիս նախ ամբողջովին լուծվում է։ Ստացությունը վեց տոկոսի հասնելիս հեղուկը բաժանվում է յերկու շերտի, բայց յերբ նիկոտինի պրոպորցիան հասնում է 82 տոկոսի, հեղուկը նորից դառնում է համասեռ։ Յերբ 60 տոկոս նիկոտին և 40 տոկոս ջուր պարունակող լուծույթը տաքացնում են՝ 60°-ում կազմվում է յերկու շերտ, բայց յերբ փակ կորով ստացվում խառնուրդը տաքացնում են 200°-ում վերջանկանում է համասեռությունը։



Նկ. 79.—Նիկոտին-ջուր սիստեմը

Գոյություն ունեն և այլ հիմքեր, որինակ՝ β-պիկոլինը և մեթիլպիրիդինը, վորոնք ջրի նկատմամբ նման վերաբերմունք են ցուցաբերում։ Մեծ մասամբ լրիվ փակ կոր չի ստացվում։ Ֆենոլ-ջուր սիստեմը տալիս է միայն կորի վերին մասը, վորովհետև ցածր ջերմաստիճաններում ֆենոլ կոմպոնենտը, նախքան համասեռությունն ստացվելը, անջատվում է վորպես պինդ նյութ։ Տրիէթիլամին-ջուր սիստեմի դեպքում հնարավոր է գծել միայն կորի հատակի մասը, այստեղ ել նախքան հե-

դուկի հոմոլոգ դառնալն ատացվում և կոմպոնենտներից մեկի կրեատինական չեմատոտիճանը։

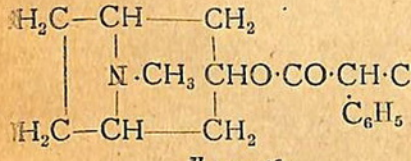
Ա տրոպին՝ $C_{17}H_{23}O_3N$

411. *Ատրոպինը դանվում է* Atropa belladonna *բույսի, ինչպես և* Datura stramonium *բույսի պտուղների մեջ։ Այս բյուրեղային նյութ է, հալչում է 115,5°-ում և թունավոր է։*

Նա ունի «բիբը լայնացնող» ազդեցություն, նրա նոսր դ ը ծուլթը լայնացնում և աչքի բիբը, և այս պատճառով գործածվում է ակնային ոպերացիաների համար։ Ոպտիկապես վոչ ակտիվ է։ Տաքացնելով ատոթթվով կամ նատրիում հիդրոքսիդով մինչև 120°-ը՝ ջուր է ավելանում և ատացվում tropին *և* tropատրոպ.

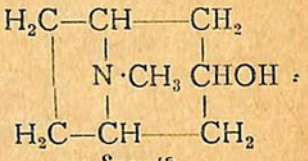
$$\underset{\text{Ատրոպին}}{C_{17}H_{23}O_3N}+H_2O=\underset{\text{Տրոպին}}{C_8H_{15}ON}+\underset{\text{Տրոպատրոպ}}{C_9H_{10}O_3}$$

Այս յերկու նյութերից նա վերստացվում է ջրածին քլորիդով ազդելով։ Այսպիսով ատրոպինը ատրոպատրոպի ատրոպինաեստերն է (324)։ Ատրոպինի և տրոպինի կառուցվածքները հետևյալներն են՝



Ատրոպին

I. II.



Տրոպին

Տրոպինի այս ֆորմուլը ավել և վելշտետտերը, և այդ հիմնված է այս նյութի քայքայման պրոդուկտների վրա։ Դրանք հետևյալներն են.

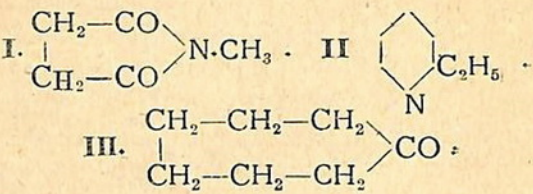
1. Մեթիլատրոպրիլինիդիդ (I), վորը ցույց է տալիս պիրոլիդին-կորիդի (395) ներկայությունը։

2. Տրոպիդին, ատացվում է ատրոպինից կալիում հիդրոքսիդով կամ նոսր ծծմբաթթվով ջուր հեռացնելով։

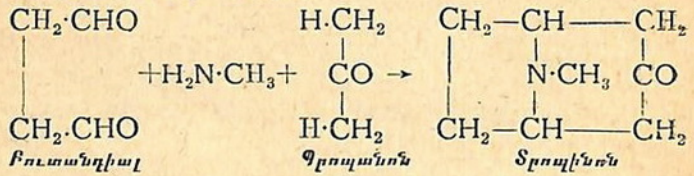
$$\underset{\text{Տրոպին}}{C_8H_{15}ON}-H_2O=\underset{\text{Տրոպիդին}}{C_8H_{13}N}:$$

Տրոպիդինը կարելի է փոխարկել α-մեթիլպիրիդինի (II), վորը ցույց է տալիս, վոր ատրոպինը պարունակում է պիրիդին-ողակ։

Եկգոնինը (412) ներկայացնում է կարբոքսիլացված տրոպեին։ Նա քայքայվելով առաջացնում է սուբերոն (III), ցույց տալով, որ տրոպինի մոլեկուլում գոյություն ունի յոթ ածխածնային ատոմից կազմված օղակ։ Մոլորական յեղանակների կիրառումը ապացուցել է, որ տրոպինը յերրորդային հիմք է և պարունակում է հիդրօքսիլ-խումբ։



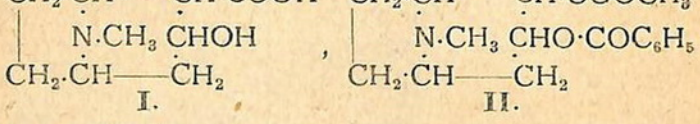
Ռոբինզոնը կատարել է տրոպինոնի (տրոպինոնին համապատասխանող կետոնը) հետաքրքիր և կարևոր սինթեզը։ Այդ սինթեզը կատարվում է բուտանդիալը, մեթիլամինը և ացետոնդիկոնդենսացիայի յենթարկելով.



Բուտանդիալ Գլուտամոն Տրոպինոն

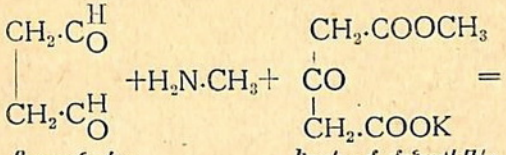
Կոկային՝ $C_{17}H_{21}O_4N$

412. Շնորհիվ իր անեսթետիկ հատկության կոկայինը կոկատերևների (Erythroxylon coca) մեջ գտնվող ալկալոիդներից ամենալավ ճանաչված ալկալոիդն է։ Նա բյուրեղային նյութ է, ալկոհոլում լավ է լուծվում և հալչում է 98°-ում։ Ուժեղ թթուների հետ տաքացնելիս անջատվում է մեկ բենզոիլ և մեկ մեթիլ խումբ՝ գաղթելով եկգոնին (I). կոկայինի կառուցվածքը ներկայացված է II-ով.

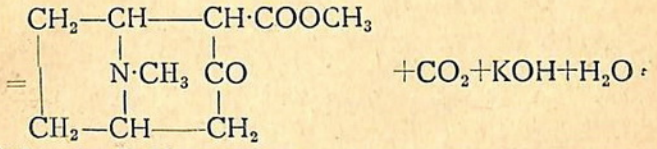


Եկգոնինը բենզոիլացնելով և մեթիլացնելով վերստացվում է կոկային։ Եկգոնինը տրոպինկարբոքսիլթթու չէ։

Կոկայինի սինթեզը Վիլշտետերի կողմնակով սկսվում է մեթիլ ամինի, բուտանդիալի և մոնոմեթիլ ացետոնդիկարբոնաթթվի էսթերի կալիումական աղի փոխազդեցությունից, որից ստացվում է տրոպինոն կարբոսթիլաթթվի մեթիլ եսթերը.

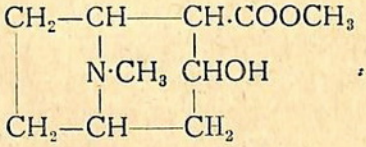


Բուտանդիալ *Կալիում մոնոմեթիլ ացետոնդիկարբոնաթթվատ*



Մեթիլ տրոպինոնկարբոնաթթվատ

Այս կետոնաթթվի եսթերը նատրիում ամալգամով ռեդուկցիայի CO խումբը փոխարկվում է CHOH խմբի. կազմելով եկգոնինի մեթիլ եսթերը՝



Այս նյութը բենզոիլացնելիս ստացվում է ռացեմիկ կոկային: Ստացվել են նաև կոկայինի ոպտիկական յերկու իզոմերները:

Մոլեքուլ՝ $C_{17}H_{19}O_3N$

413. *Մորֆինն ամենահին ալկալոիդն է: Սերտյուռներն այն ստացել է օպիումից 1806 թվին: Օպիումը* Papaver somniferum-*ի (խաշխաշի մի փոփոխակը) հասունկային պատիճի չորացրած հյութն է: Ունի շատ բարդ կազմություն. նրա մեջ գտնվում են կաուչուկ, ճարպեր, խեժեր, ածխաջրատներ, օպիատակուցներ, միներալային աղեր, մեկոնինաթթու՝*

$$(CH_3O)_2C_6H_2(CH_2OH)(COOH),$$

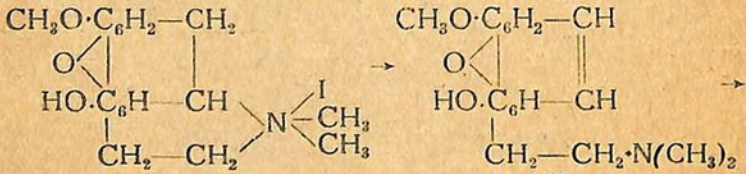
որգանական մի քանի այլ թթուներ և ուրիշ նյութեր և ա լ կալոիդներ։ Այս ալկալոիդներից հայտնի են քսանը, վորոնց ա մենամեծ տոկոսը կազմում է մորֆինը։ Ոպիումի տասը տոկոսն է կազմում այն։

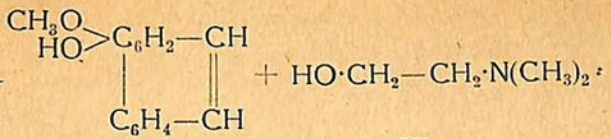
Մորֆինը բյուրեղային նյութ է, հալչում է 230°-ում և այդ ժամանակ քայքայվում է։ Ջրում շատ քիչ է լուծվում, հոտ չունի և դառնածվում է վորպես ամոքիչ և նարկոտիկ։

Մորֆինի ռեակցիաները ցույց են տալիս, վոր նրա յերեք թթվածնային ատոմներից մեկը ֆենոլային հիդրօքսիլի մասն է կազմում, վորն ապացուցվում է ալկալիներում լուծվելու հատկությամբ. յերկրորդ թթվածինը դտնվում է ալկոհոլային հիդրօքսիլի մեջ, իսկ յերրորդը միացած է այնպես, ինչպես եթերներում։ Յին կի փոշու հետ թորելիս տալիս է ֆիլենանթրեն՝ $C_{14}H_{10}$։ Այս փաստերը հնարավորություն են տալիս մորֆինի իմպերիկ փորմուլն արտահայտելու հետևյալ ձևով՝

$$C_{17}H_{19}O_3N{=}C_3H_{16}N[C_{14}][O][OH][HOH]\,;$$

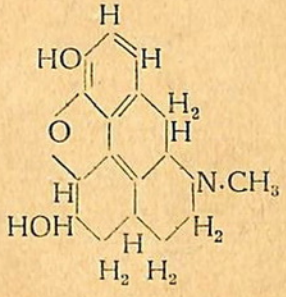
Մեթիլ յոդիդով նրա ալկալիական լուծույթի վրա աղդելիս ֆենոլային հիդրօքսիլը մեթիլանում է և միաժամանակ մեթիլ յոդիդի ավելացումն ազոտի վրա (I) ապացուցում է մորֆինի յերրորդային հիմք լինելը։ Առաջացած պրոդուկտը նման է կոդեինի մեթիլ յոդիդ դերիվատին։ Ջրածին նատրիումի հիդրօքսիդն այս նյութից հեռացնում է ջրածին յոդիդ և տալիս մի այլ յերրորդային հիմք, վորը պարունակում է նույն թվով ածխածին ատոմներ։ Այդ կոչվում է α-մեթիլմորֆի մեթին (II)։ Մեթիլմորֆի մեթինը քացախաթթվային անհիդրիդի հետ տաքացնելիս ստացվում են ազոտից զուրկ մի պրոդուկտ (III) և ազոտ պարունակող մի միացություն (IV)։ Առաջինը կոչվում է մեթիլմորֆոլ կամ 4-ոքսի-3-մեթոքսի-ֆենանթրեն, վորը հետագա մեթիլացումից փոխարկվում է մի սինթետիկ պրոդուկտի-դիմեթիլ մորֆոլի (386), մի ռեակցիա, վորը ցույց և տալիս նրա կառուցվածքը։ Յերկրորդը կոչվում է դիմեթիլոքսի եթիլամին՝ $CH_2OH{\cdot}CH_2{\cdot}N(CH_3)_2$։





III. IV.

Միացնելով այս փաստերն այլ փաստերի հետ՝ հնարավոր է յեղել նախատեսել մորֆինի համար



կառուցվածքային ֆորմուլը։

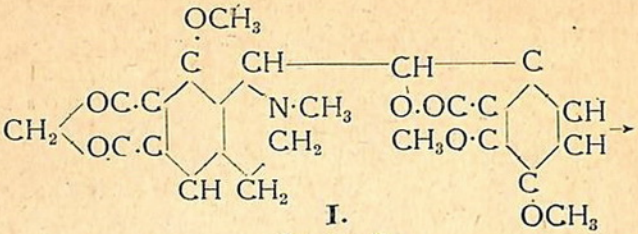
Այս ներկայացնում է մորֆինը վերջնս մի միացություն՝ կազմված մասնակիորեն հիդրոգենացված դիոքսի ֆենանթրենից, որը պարունակում է եթերային կապով մի թթվածին ատոմ, և հիդրոգենացված պիրիդին-կորիզից, որի ազոտ ատոմը միացած է մեթիլի հետ։

Հեռոինը ներկայացնում է մորֆինի դիացետիլ-դերիվատը. կոդեինը նրա մոնոմեթիլ եթերն է, իսկ բեբաինը տավտոմերիկ մոդիֆիկացիայի դիմեթիլեթերն է։

Նարկոտին՝ $C_{22}H_{23}O_7N$

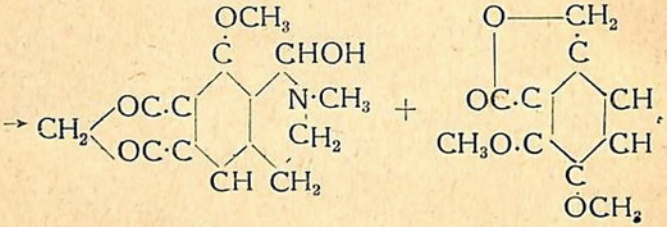
414. Նարկոտինը *կազմում է ոսկումի մինչև վեց ատոմը։ Նա իր ատոմային կազմությամբ չատ է նման մորֆինից Այս բյուրեղային մի նյութ է, հալչում է 176°-ում և փոքր չափով թունավոր է։ Նա յերբորդային թույլ հիմք է. նրա աղերը հեշտությամբ յենթարկվում են հիդրոլիտիկ դիսոցման։ Պարունակում է յերեք մեթոքսիլ խումբ և ունի I ֆորմուլը։ Նոր նարկոտինի ֆորմուլը $C_{19}H_{14}O_4N(OH)_3$ է։ Նարկոտինի*

հիդրոլիզից առացվում է կոտարնին (II), որն իզոխինոլինի մի ղերիվատն է, և մեկոնինաթթվի անհիդրիդը կամ մեկոնինը (III)։



I.

Նարկոտին



II. III.

Կոտարնին Մեկոնին

Խիցին՝ $C_{20}H_{24}O_2N_2$

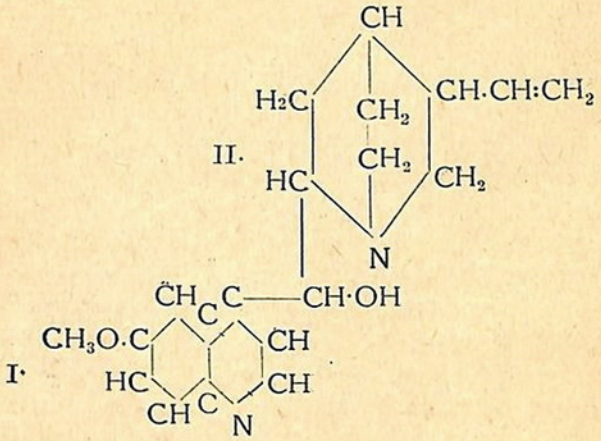
415. Cinchona և Remya *ընտանիքների մի շարք ծառերի կեղևները պարունակում են մեծ թվով ալկալոիդներ։ Այդ ալկալոիդներից ամենակարևորը, շնորհիվ իր հակաանդային ազդեցության, խինինն է։ Սրանից հետո հայտնի է ցինխոնինը՝* $C_{19}H_{22}ON_2$։ *Այս էլ ունի այն ֆիզիոլոգիական ազդեցությունները, ինչ որ ունի խինինը, բայց նրա մոտ այդ արատահայտված է ավելի թույլ կերպով։*

Բացի ալկալոիդներից, այս կեղևները պարունակում են մի շարք թթուներ (խինաթթու, խինովաթթու և խինոտանաթթու) և չեզոք նյութեր, որոնցից՝ խինովինը և խինա-կարմիրը։

Խինինը չրում շատ վատ է լուծվում և ձախատարձ է։ Անջուր խինինը հալչում է 177°-ում, իսկ տրիհիդրատը հալչում է 57°-ում։ Նա ուժեղ հիմք է և կերկու ատոմներն էլ կերբորդային են։ Խինինը միանում է վորևե թթվի կերկու եկվիվալենտների հետ։ Նոսր լուծույթում խինինի ազդեցությունը

բում են սքանչելի կապույտ ֆլուորեսցենցիա, մի հատկություն, որը ոգտագործվում է խինինը հայտնաբերելու համար։

Սկրաուպը և Քեռնինգսը պարզել են խինինի կառուցվածքը։ Ըստ Քեռնինգսի խինինն ունի



II.

I.

ֆորմուլը, որը հաճախ հանդիպում է խինինի հետևյալ հատկություններին։ Կալիում հիդրոքսիդի հետ հալելիս առաջանում է խինոլին, պարամեթիլ խինոլին (լեպիդին) և պարամեթոքսի խինոլին. որոնք առաջանում են մոլեկուլի կառուցվածքային ֆորմուլի I մասից։ Նույն յեղանակով II մասից առաջանում է β-նեոթիլպիրիդին։ Նրա ռեսիդուային նույնպես I մասից տալիս է αβγ-պիկոլինտրիկարբոքսիլաթթու։ Բացի այս բոլորից, խինինը յերբորդային հիմք է և պարունակում է մեկ հիդրոքսիլ խումբ և մեկ մեթոքսիլ խումբ։ Միացման-արդյունք կազմելու նրա ընդունակությունը ցույց է տալիս, որ նա կրկնակի կապով ածխածնային ատոմ է պարունակում։

Ցինքոնինը ցինքոնա ալկալոիդներից ամենապարզ կառուցվածք ունեցողն է և խինինից տարբերվում է նրանով, որ նրա մեթոքսիլ խումբը տեղակալված է ջրածնով։ Մյուս ցինքոնա ալկալոիդները կամ ցինքոնինի և խինինի ստերեոիզոմերներն են, որինակ՝ ցինճոնիդինը և հինիդինը, կամ թե նրանք պարունակում են յերկու հավելյալ ջրածին ատոմ, ինչպես նիդրոխինոնը և իր ստերեոիզոմերներն են $CH_2{:}CH—$ վինիլ խումբը փոխարկվում է եթիլ խմբի։ Կուպրիինի մեջ խինինի մեթոքսիլ խմբի տեղը բռնում է մի հիդրոքսիլ խումբ։

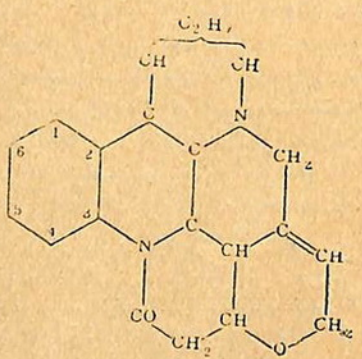
Ինոլինի և պիպերիդինի ածխաջրածիններից հաջողվել է սինթեզել ցինխոնա ալկալոիդներ։

Ստրիխնին՝ $C_{21}H_{22}O_2N_2$

416. Strychnos nux vomica *բույսի և* Strychnos *ընտանիքի այլ անդամների սերմերի մեջ գտնվում է չորք վերին աստիճանի թունավոր ալկալոիդ՝ ստրիխնին, բրուցին և կուրարին։ Կուրարինի քիմիական բնույթն այնքան էլ պարզ չէ, թեև շնորհիվ իր ֆիզիոլոգիական հշանակության այդ նյութերը շատ են ենթարկվել ուսումնասիրության. նրա մի փոքրիկ դոզան առաջացնում է կատարյալ պարալիչ։ Ստրիխնինը և բրուցինը մահաբույներ են։ Նախքան մահացնելը պատճառում են միանային կծկումներ. վորպես հակաթույն այդ չորս թմրանների դեմ գործածում են կուրարին։*

Ստրիխնինը բյուրեղային նյութ է, հալչում է 265°-ում, ջրում գրեթե բոլորովին չի լուծվում։ Նա մոնոհիդրիկ չերրորդային հիմք է, նրա ազոտ ատոմներից միայն մեկն է ցուցաբերում հիմքային հատկություններ։ Հալչելով կալիումի հիդրոքսիդի հետ, տալիս է խինոլին և ինդոլ, իսկ հանդած կրի հետ թորելիս առաջանում է β-պիկոլին (389)։ Ցինկի փոշու հետ տաքացնելիս առաջանում են կարբազոլ (382) և այլ նյութեր։

Ըստ Ռոբինզոնի ստրիխնինի քիմիական հատկությունները ներկայացնող ամենալրիվ կառուցվածքային ֆորմուլը կլինի հետևյալը.



Նկ. 80. Ստրիխնինի ֆորմուլը ըստ Ռոբինզոնի

Ցերկու ածխածնային և յոթ ջրածնային ատոմների ավելացումը, վոր ցույց է տրված ֆորմուլում, պետք է չեզոքացնի

վոր առաջացնում է յերկու նոր ողակ, վորոնցից մեկը կազմում է մի համուրջ ողակ։

Բուզինը սոխինձից տարբերվում է այն բանով, վոր մեջտեղում խոռոչը, վորպես սուբստիտուենտներ, գտնվում են 5 և 6 դիրքերում։

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՈՒՆ

Ներածություն 5

A. Կարբոցիկլիկ միացություններ

Ալիցիկլիկ միացություններ 7
Արոմատիկ միացություններ 13
Սինթեզներ ալիֆատիկ միացություններից 15

Բենզոլ յեվ արոմատիկ ածխաջրածիններ

Հուսագաղի արտադրությունը և նրա կողմնակի պրոդուկտները, քարածխի ձյութ 16
Բենզոլ և նրա հոմոլոգները 17
Բենզոլի կառուցվածքը 20
Բենզոլի դերիվատների նոմենկլատուրան և իզոմերիզմը . . 26

Արոմատիկ ածխաջրածինների մոնոսուբստիտուցիոն պրոդուկտներ

I. Մոնոհալոգեն միացությունները 28
II. Մոնոնիտրոդերիվատներ 30
III. Մոնոսուլֆոնաթթուներ 32
IV. Միաբժեք ֆենոլներ 34
V. Մոնոամինոմիացություններ 37
Անիլին 40
Անիլինի հոմոլոգները 41
Ճերկրորդային ամիններ 42
Յերրորդային ամիններ 43
Քորրորդային հիմքեր 45
VI. Արոմատիկ նիտրո միացությունների ռեդուկցումից առաջացած միջանկյալ պրոդուկտներ 46
Նիտրո միացությունների էլեկտրոռեդուկցումը 48
VII. Դիազոմիացություններ 52
Դիազոնիում միացությունների ռեակցիաները 56
VIII. Հիդրոզիններ 60
IX. Արոմատիկ միտիմ թթուներ. բենզոյաթթու և նրա հոմոլոգները . 62
Բենզոյաթթվի դերիվատները 65

X. Արոմատիկ ալդեհիդներ և կետոններ 66
Ավտոքսիդացիա 68
Կետոններ 69
Ոքսիմներ 71
XI. Ֆոսֆորի և արսենի արոմատիկ ածանցյալներ . . . 73
XII. Արոմատիկ մետաղօրգանական միացություններ . . . 74

Բենզոլի հոմոլոգներ, վարոցի ածանցումը կատարված է կողմի շղթայում

I. Միացություններ, վորոնք կողքի շղթայում հալոգեն ատոմ ունեն 75
II. Թենիլնիտրոմեթան և պսեվդոթթուներ 77
III. Թթուներ, վորոնց կարբոքսիլ խումբը գտնվում է կողքի շղթայում 80
IV. Արոմատիկ ալկոհոլներ 81
V. Կողքի շղթայում ամինոխումբ պարունակող միացություններ . 82

Ջհագեցած կողմի շղթայով միացություններ

Ածխաջրածիններ 82
Ալկոհոլներ և ալդեհիդներ 83
Թթուներ 83

Պոլիսուբստիտուցիոն բենզոլի ղերիվատներ

I. Բազմահալոգեն ղերիվատներ 85
II. Հալոգեն նիտրոմիացություններ 86
III. Պոլինիտրողերիվատներ 87
IV. Սուբստիտուցված բենզոլ սուլֆոթթուներ . . . 89
V. Սուբստիտուցված ֆենոլներ և բազմաթթվիք ֆենոլներ . . 90
Հալոգեն ֆենոլներ 90
Նիտրոֆենոլներ 91
Ֆենոլսուլֆոթթուներ 93
Նիտրոդոֆենոլներ 93
Ցեռաթթվիք ֆենոլներ 95
Բարձր ֆենոլներ 101
Թինոններ 102
Նիտրոանիլիններ 104
P—ամինոբենզոլսուլֆոթթու կամ սուլֆանիլաթթու . . . 105
Ամինոֆենոլներ 106
Ազո-ներկանյութեր 109
VII. Սուբստիտուցված բենզոյաթթուներ. բազմահիմ թթուներ և նրանց ղերիվատները 112
Հալոգեն բենզոյաթթուներ 112
Նիտրոբենզոյաթթուներ 113
Սուլֆոբենզոյաթթուներ 113
Մոնոբազ թթուներ 115
Դիոքսի թթուներ 117
Տրիոքսի թթուներ 117
Բուսական ներկանյութեր և տանինները 118

Ամինոբենզոյաթթուներ 123
Ֆտալաթթու 124
Մետաֆտալաթթու և տերեֆտալաթթուներ 128
Բարձր բազմահիմ թթուներ 129
VIII. Սուբստիտուցված ալդեհիդներ 129
Ոքսալդեհիդներ 129
IX. Պոլիսուբստիտուցիոն բենզոլի ածանցյալներ, որոնց սուբստիտուենտները գտնվում են կողքի շղթայում 131

Արոմատիկ միացությունների որիենտացիան

1. Որթո-միացությունների դերքի բացարձակ որոշումը . . 136
2. Մետամիացությունների դերքի բացարձակ որոշումը . . 137
3. Պարա-միացությունների դերքի բացարձակ որոշումը . . 139
Ձևերեք կամ ավելի սուբստիտուենտ պարունակող դերիվատների դերքի որոշումը 140
Բենզոլի վեց ջրածին ատոմների համարժեքությունը . . . 143
Սուբստիտուենտների փոխադրության երևույթները . . . 144

Հիդրոցիկլիկ կամ հիդրոարոմատիկ միացություններ 150

Տերպեններ 156
Պոլիցիկլիկ տերպեններ 165
Կամֆորներ 167
Պոլիտերպեններ 171

Ուղղակի կամ անուղղակի կերպով ածխածնային ատոմով միացած բենզոլի կորիզներ

Դիֆենիլ՝ $C_6H_5.C_6H_5$ 173
Դիֆենիլ մեթան՝ $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$ 174
Տրիֆենիլ մեթան և նրա դերիվատները 174

Թույնի յեվ կառուցվածքի միջեվ յեղած հարաբերությունը . . . 179

Տրիֆենիլմեթիլ և այլ միացություններ, որոնք ունեն ազատ կապեր 183
Դիբենզիլ և նրա դերիվատները 186

Կոնդենսացիայի յենթարկված բենզոլային կորիզներ

I. Նավթալին՝ $C_{10}H_8$ 187
Սուբստիտուցիոն պրոդուկտները 191
Նավթալինի միացման պրոդուկտները 195
II. Անտրացեն՝ $C_{14}K_{10}$ 199
Սուբստիտուցիոն-պրոդուկտներ 200

Բ. Հետերոցիկլիկ միացություններ

I. Պիրիդին՝ C_5H_5N 209
Պիրիդինի հոմոլոգները 213
Պիրիդին կարբոքսիլաթթուներ 216

II. Ֆուրան՝ C_4H_4O 217
III. Պիրոլ՝ C_4H_5N 221
IV. Թիոֆենոն՝ C_4H_4S 224
V. Պիրազոլ՝ $C_3H_4N_2$ 226

Բենզոլի յեվ հետերոցիկլիկ կորիզների կոնդենսացիոն պրոդուկտները

I. Ինդոլին՝ C_9H_7H 229
II. Խինոլին՝ C_9H_7N 232
III. Ինդոլ՝ C_8H_7N 233
Ինդիգո 235

Ալկալոիդներ 239

Հատկությունները 240

Առանձին ալկալոիդներ

Կոնիին՝ $C_8H_{17}N$ 242
Նիկոտին՝ $C_{10}H_{14}N_2$ 242
Ատրոպին՝ $C_{17}H_{23}O_3N$ 245
Նարկոտին՝ $C_{22}H_{23}O_7N$ 249
Խինին՝ $C_{20}H_{24}O_2N_2$ 250
Ստրիխնին՝ $C_{21}H_{22}O_2N_2$ 252

Թարգմանիչ՝ Ս. Ալեմյան
Գաս. խմբագիր՝ Ա. Հակոբյան
Սրբագրիչ՝ Մ. Շահբազյան

Т 6361

Դյավլիայի լիազոր՝ Դ— 1021 Հրատ. № 4023
Գաւաժեր 19. Տիրաժ 3000.
Թուղթ 62×94. Տպագր. 16 մամ.

Գևոհրատի I տպարան, Ջերնան, Լենինի 65

Ереван, 1940

ԳԱԱ Հիմնարար Գիտ. Գրադ.
FL0011154

ЦЕНА
// 1
153 40

ԳԻՆԸ 4 Ռ. 30 Կ.
ԿԱՉՄԸ 60 Կ.

А. Ф. ГОЛЛЕМАН
Курс органической химии
Гиз Арм. ССР, Ереван, 1939 г.