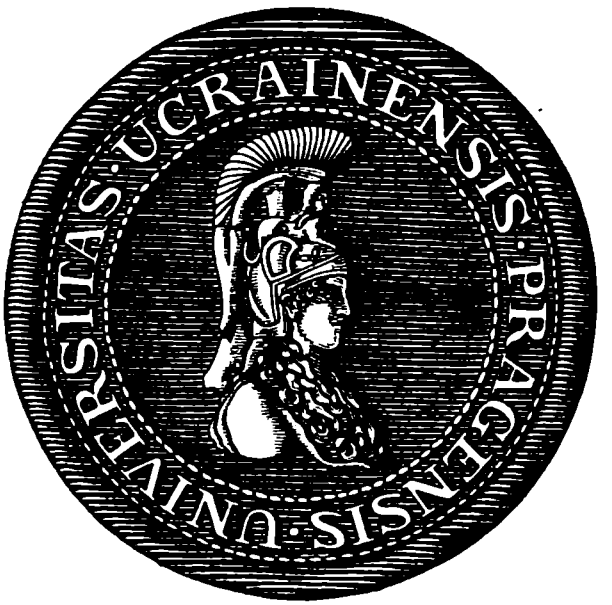
ПРОФ. ДР.
ІВАН ГОРБАЧЕВСЬКИЙ:

ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

ПРАГА.
НАКЛАД УКРАЇНСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ В ПРАЗІ.
ДРУК ДЕРЖАВНОЇ ДРУКАРНІ В ПРАЗІ.
1924.

ПРОФ. ДР.
ІВАН ГОРБАЧЕВСЬКИЙ:

ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ



ПРАГА.
НАКЛАД УКРАІНСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ В ПРАЗІ.
ДРУК ДЕРЖАВНОІ ДРУКАРНІ В ПРАЗІ.
1924.

ПЕРЕДНЕ СЛОВО.

В жовтню 1921. р. зачав я викладати українською мовою хемію на Українськім Університеті, який невдовзі перед тим перенісся з Відня до Праги. В зимовім семестрі 1921/22 були виклади „неорґанічної“ а в літнім семестрі 1922. р. „орґанічної“ хемії. В літнім семестрі 1923. р. викладав я теж в Подєбрадах на Господарській Академії „орґанічну“ хемію для технольоґів.

Мої слухачі нарікали на брак потрібних підручників, бо і чеських, або инших підручників не могли завсіґди дістати — теж мій підручник в чеській мові розійшовся вже давно і не можна єго дістати.

Щоби вдоволити бажання слухачів і тому, що потреба більшого підручника в українській мові відчувалася вже від давна, порішив я написати хемію українською мовою і вже в 1921. р. зачав писати „неорґанічну“ хемію і докінчив єї на весну 1922. р. „Орґанічна“ хемія писана в 1922. р. і докінчена на весну 1923. р.

Саме тоґді зачав наш університет друкувати свої видання і в липню 1923. р. прийшла черга теж на хемію. Хоч краще було видати наперед „неорґанічну“ і аж опісля „орґанічну“ хемію, порішив я видати наперед орґанічну хемію не лише з цеї причини, що брак єї відчувався більше, але головно тому, що питання хемічної термінольоґії, яке в неорґанічній хемії має велику вагу, не було ще вирішене, тимчасом коли в орґанічній хемії є готова міжнародна термінольоґія, якої уживають всюди майже виключно. Таким чином — уживаючи в орґанічній хемії міжнародних термінів — не треба було зараз рішитися на якийсь означений, повний сістем української хемічної термінольоґії і не треба було заводити до української, хемічної літератури нових термінів, бо вже тепер є в нашій хемічній літературі не аби яке замішання і повно непорозумінь. Рівночасно я підніс це питання у вступнім викладі в Подєбрадах і в статті в ч. 1. „Українського медичного вістника“, Прага 1923, щоби викликати діскуссію і справу раз вирішити спільним порозумінням компетентних спеціалістів. Можна було сподіватися, що поки вийде „орґанічна“ хемія, вирішиться тим часом питання термінольоґії, але на жаль до тепер не сталося в цім напрямі, поки що, нічого певного.

Книжка писана на селі (в Льоденіцах у Бероуна). Потрібну хемічну літературу випозичив мені з великою охотою пан проф. Др. Форманек, за що складаю єму сердечну подяку.

Потрібних українських книжок не було жадних, бо моя бібльотека була у Відни і аж опісля привіз я собі з відтам Словарі Грінченка, Уманця і Спілки і дещо инших книжок, потім я дістав ще і Медичний словник Дра Галина. Як книжка була вже до половини надрукована, довідався я, що Київська Академія Наук видала нові правила правописні, котрими, розуміється, не можна було вже користуватися, а аж при кінци друку попав мені до рук виданий Академією „Словник хемичної термінології“ п. О. Курилової, так що і цих термінольогічних матеріялів не можна було вихіснувати.

Таким чином сталося, що книжка написана не по новим правилам правописним і не так, як щойно згаданий словник хемічної термінольогії. Розуміється, що в справах правописних і и. фільольогічних треба „нефільольогам“ придержуватися правил створених фільольогами, але все таки насуваються самі собою деякі замітки дотично цих правил. Не ясно мені, чому напр. треба писати „хемія“, але не „хемічний“, „хемік“, лише „хемичний“, „хемик“; „анатомія“ і „анатомичний“ ітд. Зовсім нерозумію, чому треба писати „Alcohol“ „алкоголь“ а не „алькоголь“ або „алкогол“ — аджеж оба л звучать однаково; з другої сторони „Aldehyd (слово виводиться від alcohol (dehidrogenisatus) має бути „альдегід“ ітд. Моє „хемичне“ сумління стрівожене, коли читаю, що напр. „Gallium“ треба писати з г: „галій“, „Gadolinium“ „гадоліній“ ітд. а напр. „Helium“ теж з г: „гелій“; „Acidum gallicum“ має бути „галова кислота“, хоть кислоти HF, HCl, HBr, HJ мусять називатися теж галовими кислотами (на мою думку галевими або гальовими кислотами). Цих декілька прикладів (а можна їх навести богато) вказує, що виникають ріжні непослідовности, неясности, ба навіть суперечности. На мою думку, треба з чужими словами, котрих в хемії є безліч, поводитися лояльнійше і писати їх так, як вони звучать, бо в супротивнім разі вони стратять всяке значіння. З осібна має наша мова для звуків латинських букв g і h зовсім ріжні і відповідні звуки, які пишемо буквами ґ і г. Цих букв треба невідмінно вживати там, де треба, і не можна чужих, але в усіх мовах уживаних слів, переіначувати так, що не можна їх пізнати.

Питання хемічної термінольогії не можна тут розбирати, розуміється теж ніяк питання цілого сістему хемічної термінольогії. В цій справі відсилаю читача тимчасом до перше згаданої розвідки в „Укр. медичнім вістнику“.

На жаль правопис цеї розвідки виправлений редакцією самою по новим правописним правилам і тому стає дещо незрозумілим, ба навіть суперечним. З цеї причини треба для пояснення, чому уживаю в цій книжці, напр. деяких виразів виведених від назв первнів, хоть дещо сказати. Міжнародні назви первнів кінчаться —

з винятком небогатьох — майже всі на „іум“, напр. баріум. Що цих назв можна вживати, а часто далеко зручнійше навіть, як инших, не буде ніхто сперечатись. Другий відмінок слова баріум бувби правильно: „баріума“, але я вживаю скороченої форми „баріа“, якої вживається теж в чеській хемічній літературі. Якщо вживати знаціоналізованої форми „барій“, буде другий відм. „барія“. На мою думку можна вживати одної і другої форми, а так само теж можна вживати виразів як „натріовий“ і „натрійовий“, „каліовий“ і „калійовий“ ітд.

Тому що книжка написана — як сказано — перед появою правописних правил, є написана фонетично, так як моє ухо привикло на західноевропейські звуки, яким більше подібні наші мягкі звуки. Я пишу: алькоголь, альдегід, глютамін, бензоль ітд. ітд. Може не всі наші вчені згодні з цим способом писання. Полишаю вирішення цего питання більш компетентним — зрештою воно не має більшої ваги, особливо для самої хемії.

Читач найде декуди слова мало уживані, єму може незнані. Ці слова не є видумані, але більше льокальні. Я вживаю їх з розмислом, щоби цим способом — о скільки можливо — поширити дуже до тепер вбогу нашу хемічну термінольогію і фразеольогію. Цей брак відчуває кожний, що має викладати, або писати хемію або хочаби лише якусь хемічну статтю. Певна річ, що всі ці трудноші зникнуть згодом, особливо, якщо стануть викладати і писати хемію при кориснійших умовах, т. є. не за границею а на Україні — в ріднім осередку. Тоді покажеться, що із цих проєктованих виразів лишиться а що можна або треба заступити кращими.

Про деякі найчастійше вживані слова треба хоч коротко згадати. Уживаю слова „злука“ (хемічна) замість може частійше вживаних слів „сполучення“ або „сполука“. „Злука“ є коротше і уживається зручнійше.

„Атомовими скупленнями“ називаю гуртки атомів такі як OH, NH_2, NO_2 SO_3H ітд., які самі о собі не є хемічними злуками і звичайно називаються „атомовими групами“, „атом. групами“ або „атом. группами“.

„Acidum“ називаю „кислотою“. Дехто уживає слова „квас“, але це слово має зовсім відмінне значіння. Я зовсім згодний, щоби замість „кислота“ уживати слова „кислина“, якщо воно прийметься. (Пор. уваги про це в ч. 1. Укр. мед. вістнику.)

„Basis“ називаю „засадою“. Дехто уживає цего слова, дехто слова „основа“, а дехто мабуть „луг“. Слів: основа, основний уживається в цій книжці в звичайнім значінню. Слова: „луг“, „луги“ значать лише означений рід засад. В чеській літературі вживається теж слова „zásada“ в цім самім значінню.

Загалом хочу запримітити, що термінольогія, фразеольогія а почасти теж правопис цеї книжки є спробою вирішення цих питань, є проєктом, о котрім можна буде тепер — маючи під рукою конкретний, досить богатий матеріял — кожному компетентному

висказати свою думку. Цей матеріял показує, чого потребує органічна хемія в українській мові. Дотеперішна, виключно теоретична, або на основі лише скупого матеріялу ведена діскуссія термінольогічна і фразеольогічна як і правописна ніколи не могла звернути уваги на всі згадані потреби української хемічної літератури. Вони виступають найвиразнійше, як що є готовий, конкретний, богатий матеріял.

Цей короткий нарис „органічної хемії“ призначений в першім ряді для слухачів високих шкіл, для доповнення слуханих викладів; в нім зясувані головні типи органічних злук і головні методи органічної хемії. Богато природників найде в книжці потрібні відомости; ці, що бажають присвятитися якійсь окремій галузи хемії, найдуть їм невідмінно потрібне загальне приготування до цеї праці.

Трохи більше уваги звернено на потреби лікарів і біольогів, але наука о „протеінах“ резервована для біохемії, тому що в органічній хемії мусілаби вийти занадто коротка і тому мало вартна.

Теж на прінціпи головних технічних метод звернено по части увагу.

В книжці наведено імена богатьох авторів важних реакцій, але літературних джерел не наведено, щоби не збільшувати обєму книжки. В двотомовій чеській книжці E. Votoček-a „Chemie organická“ I. Praha 1912 і II. Praha 1916 є досить богато літературних джерел. Ще повнійша є література в книзі: V. Meyer-Jacobsen, „Lehrbuch d. org. Chemie“, яка ще виходить а весь літературний матеріял органічної хемії найде читач у великім ділі: Beilstein, „Organ. Chemie“; V. видання, яке постійно доповнюється.

Пан М. Вікул, доцент Подєбрадської академії піднявся дуже невдячної праці: виписав помилки друку і робив теж по части корректу. Сердечно йому за цю працю дякую.

Пан Кучеренко, технольог Подєбрадської академії спорудив показчик до книжки. Дякую йому за цю підмогу.

Прага в липню 1924.

Горбачевський.

ЗМІСТ.

	Стор.
Загальна часть	1
Поняття органічної хемії	—
Аналіза органічних злук	2
Формула органічної злуки	9
Полімерія	10
Структура молекул. Ізомерія	—
Наука о структурі молекул	11
Стереоізомерія	13
Стереоізомерія азоту	20
Кляссіфікація органічних злук	21
Номенклятура	25
Ряд аліфатичний або масний	27
Вугльоводні	—
Вугльоводні насичені, параффіни	—
„ ненасичені. Алкілєни або олєфіни	35
„ „ Аллєни і ацетілєни	41
„ „ C_nH_{2n-4} і C_nH_{2n-6}	44
Галіди вугльоводнів	46
Металлічні злуки алкілів	53
Алькоголі одновартісні	54
Алькоголі насичені	55
„ ненасичені $C_nH_{2n-1}\cdot OH$	70
„ „ $C_nH_{2n-3}\cdot OH$	71
Алькоголяти	—
Етери	72
Тіоалькоголі і тіоетери	75
Естери	77
Естери неорганічних кислот	78
Злуки азоту з алкілями	79
Нітрозозлуки	—
Нітрозлуки	81
Аміни і аммоніові засади	83
Алькільгідразіни і алькільгідроксільаміни	90
Алькільдіазозлуки	91

Альдегіди, кетони і кетени . . . —
Альдегіди 100
Кетони 102
Ненасичені альдегіди і кетони 104
Кетени 106
Тіоальдегіди і тіокетони 108
Односитні або монокарбонові кислоти —
Односитні насичені або масні кислоти . . —
Односитні ненасичені кислоти $C_nH_{2n-2}O_2$ . . 119
„ „ „ $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . 123
Дерівати масних кислот 124
А) Злуки кислот витворені субстітуцією в карбоксілю —
Хльоріди, броміди і йодіди кислот . . . —
Ангідріди кислот 125
Естери масних кислот . 126
Воски, товщі, масні олії . 127
Мила . . 131
Тіокислоти . 133
Карбітіокислоти —
Аміди кислот . . . . . —
Амідхльоріди, імідхльоріди, імідоетери, амідіни 135
Злуки кислот з гідроксільаміном 136
Гідразіди і азіди кислот 137
Нітрілі кислот або алькільціаніди. Ізонітрілі . . 138
Б) Злуки кислот витворені субстітуцією в алькілю . 139
Гальоґенмасні кислоти . . . . . —
Нітрозо- і нітроестери монокарбонових кислот 142
Алькоголі більшвартісні 143
Алькоголі двоситні, гліколі —
Аміни гліколів . 146
Моноаміни . . 147
Алькілєндіаміни 150
Циклічні аміни . 151
Птомаіни . . 152
Алькоголі тровартісні . . 153
„ чотиро- і більшвартісні . 156
Продукти оксідації більшвартісних алькоголів . 158
Односитні моногідроксікислоти 159
Ляктони 164
Односитні полігідроксікислоти . 166
Діальдегіди . 167
Дікетони 169
Односитиі альдегідокислоти 172
„ кетокислоти 174
Тавтомерія, десмотропія, псевдомерія, кріптомерія 180
Двоситні кислоти 182
Двоситні насичені кислоти —
„ ненасичені кислоти 188

Двоситні моно- і дігідроксікислоти 190
Розщеплювання рацемічних злук 195
Двоситні трігідроксікислоти 196
„ тетрагідроксікислоти 197
Троситні кислоти 198
Двоситні альдегідо- і кетокислоти 199
Амідо- або амінокислоти 201
Моно-, аміно- і аміно- оксікислоти 206
Амінокислоти, які містять сірку 209
Діамінокислоти 211
Поліпептіди 213
Вугльогідрати (вугльоводани) 215
Моносаххар ди 216
Найпростійші моносаххаріди 227
Пентози 228
Гексози 231
Альдогексози 232
Конфігурації альдогексоз —
Кетогексози 236
Аміногексози 238
Глюкозідова реакція 239
Ферменти або ензіми 240
Дісаххаріди 245
Трісаххаріди 252
Тетрасаххарід 253
Полісаххаріди —
Гексозани 254
Штучні шовки 261
Маннозани, галяктозани, фруктозани, пентозани 262
Злуки ціану 263
Прості ціаніди 266
Комплєксні ціаніди —
Гальові злуки ціану 269
Кислоти ціанова, ціанурова, ціамелід —
Кислота сульфоціанова і єї дерівати 272
Дерівати вугляної кислоти 276
Уреіди. Пуріни 285
Уреіди —
Мочова кислота і споріднені злуки 290
Пурінові або ксантінові або нуклєїнові засади 292
Лєвкомаіни 299
Цікльопараффіни і цікльоолєфіни 300
Паракавчук і ґуттаперча 303
Ряд ароматичний або бензольовий 308
Загальні власности бензольових злук —
Бензольові вугльоводні 315
Бензоль і гомольоґи —
Бензольові вугльоводні з ненасиченими побічн. ланцюгами 317

Гальові дерівати бензольових вугльоводнів . . 322
Ароматичні нітрозлуки . . . 324
Редукція ароматичних нітрозлук 326
Ароматичні аміни або аніліни . . . 327
Нітрозо- і β-гідроксільамін-бензолі . 333
Азоксі-азо- і гідразозлуки . 334
Діазозлуки . . . 336
Діазоніові соли . 337
Властиві діазозлуки . 339
Ароматичні гідразіни . 340
Азо-барвники 341
Дещо про барву органічних злук і барвлення азобарвниками . . . 344
Ароматичні сульфокислоти . 349
Ароматичні злуки арсену 351
Фенолі 354
Односитні фенолі 355
Гомольоґи фенолю . 359
Двоситні фенолі 360
Троситні фенолі . 363
Більшеситні фенолі . 364
Хінони . . . . . —
Хіноідні злуки 366
Нітрозофенолі і хінонмоноксіми 368
Ароматичні алькоголі 369
Ароматичні альдегіди 370
Ароматичні кетони 372
Фенольалькоголі і фенольальдегіди 373
Ароматичні карбонові кислоти 374
Односитні ароматичні кислоти . 376
Гомольоґи бензоової кислоти . . 380
Більшеситні ароматичні кислоти . 381
Ароматичні моногідроксі-кислоти 384
Ненасичені аромат. гідроксікислоти . . . 387
Ароматичні алькогольо-, альдегідо- і кетокислоти 388
Ароматичні полігідроксікислоти . 389
Депсіди . . 390
Гарбники або дубила . . 392
Дещо про гарбарство 394
Гідроароматичні злуки . . . 395
Гідроароматичні вугльоводні і їх дерівати . —
Терпени і камфори . . 400
Стеріни . 410
Діфенільові злуки . . . 411
Діфенільметанові злуки . 413
Тріфенільметанові злуки . 416
Тріфенільметанові барвники . 417
Розанілінові барвники . 418

Аврінові і розольові барвники . 423
Фталєіни . . . 424
Тріфенільметіль . 425
Тетрафенільметан 427
Злуки з кондензованими бензольовими ядрами . 430
Нафталін . —
Антрацен . . . 441
Фенантрен 446
Гетероціклічні злуки . . . 451
Пірроль, фуран, тіофен . . —
Пірроль 452
Фуран або фурфуран 461
Тіофен 463
Бензольпіррольові або індольові злуки . 465
Карбазоль 472
Азолі . . —
Піразолі 473
Імідазолі або ґліоксаліни . 479
Ізоксазолі, оксазолі, тіазолі 481
Тетразолі 483
Піröни . —
Піридін 487
Хінолін . 492
Ізохінолін . 498
Акридін 499
Азіни . . . 501
Алькальоіди 513
Оксіфенільалкільамінові і фенільоксіалкільамінові засади 514
Алькальоіди ґліоксільові . 515
„ піридінові . . . 516
„ піролідінові і тропанові 518
„ хінолінові . 532
„ ізохінолінові . 537
„ фенантренові . . . 541
„ незнаної конституції . . . 547
Ґлікозіди 551

Загальна часть.

Органічна хемія досліджувала первісно аж сливе до половини мин. віку лише злуки, які витворюються і находяться в звірячих і ростинних організмах; з цих злук головно складаються організми.

Тіло звіряче і ростинне є анатомічно зложене з органів і тканок, які уже макроскопічно вирізняються. Ці анатомічні елєменти складаються з різноманітних мікроскопічних клітин, одиниць гістольоґічних.

При хемічній аналізї їх показалося, що ці мікроскопічні, морфольоґічні одиниці є зложені з ріжних, численних, хемічних злук, котрі названо органічними злуками, тому що находяться в організмах.

Неорґанічні злуки, з котрих складаєся неорґанічна природа, находяться також в організмах, але їх число є незначне. Є це головно хльоріди алькаліїв, фосфати і карбонати алькаліїв, вапня і магнезіа.

З морфольоґічного, анатомічно-гістольоґічного погляду складаються організми з матерії, яка виказує означену структуру, устрій або організацію і з цеї причини вона була названа субстанцією організованою. З хемічного погляду есть ця матерія зложена з ріжних, дуже численних органічних злук в стані тугім, полотугім, або розпущених. Отже слова „організований“ і „органічний“ означують щось зовсім иншого.

Дослід органічних злук займав хемію уже від давна, але деякі, правда що невеликі успіхи виказує він аж допіро в 18. віці, в часах Lavoisier-a, хоть уже в другій половині 17. віку Lémery, відріжняв матерії органічні від неорганічних.

Тому що дослід органічних злук показався тоді далеко трудніщим як дослід мінеральних злук і усї спроби виробити штучно якусь органічну злуку не мали зовсім жадного успіху, тимчасом коли мінеральні злуки можна було також штучно виробляти, виникла думка, що органічні злуки є зовсім відмінні від неорганічних злук, що вони можуть витворитися лише в організмах діланням особливої сили, яку названо „життєвою“ або „віталь-ною“ силою. Тому що спромога послугуватися цею життєвою силою була виключена, вважалася можність штучного виробу органічних злук уже a priori за зовсім виключену.

Ще 1827. р. дефініював Bercelius, провідний дух в тодішній хемії, органічні злуки як субстанції звірячі і ростинні, котрі витворюються діланням життєвої сили.

Але показалося, що ця думка не мала наукової основи. Коли 1828. р. Wöhler виробив штучно мочовину, органічну злуку, яка була уже від давна знана як продукт, що витворюєся в тілї звірячім, мусіла упасти наука о життєвій силі.

Але рішуча і загальна зміна цих старших поглядів не настала ще скоро; вона настала аж в половині мин. віку, аж тоді коли більше число органічних злук було вироблено штучно і цим способом показано запевне, що ціла гіпотеза о життєвій силі є зовсім злишна.

Протягом другої половини мин. віку вироблено штучно безліч органічних злук і цим способом розширився дуже значно зміст органічної хемії злуками штучно виробленими, яких нема в організмах.

Головною прикметою усіх органічних злук є це, що вони містять в молекулах первень вуголь. Органічні злуки, які находяться в природі, містять звичайно також водень, кисень і азот, а то, або один, або два або усі три згадані первні сполучені з вугльом. Частійше є в молекулах органічних злук також сїрка і фосфор; зрідка бувають і гальоґени. Штучно вироблено органічні злуки, які містять найріжнійші первні і майже усі знані первні можна впровадити до штучних органічних злук.

Тому що усі органічні злуки містять як прикметний первень вуголь, є найбільш відповідно називати їх просто злуками вугля. Ця назва є влучнійша, гому що в організмах находяться також неорганічні злуки а з другої сторони богато штучно вироблених органічних злук в організмах не находиться.

Між злуками органічними і неорганічними нема прінціпіальної ріжниці — отже і ділення хемії на хемію органічну, або хемію злук вугля і хемію неорганічну прінціпіально не є ані потрібне, ані уґрунтоване. Але цей поділ хемії є загально прийнятий з практичних причин: раз, що число тепер знаних органічних злук перевисшає 200.000 і є більше як число злук усіх инших первнів, з другої сторони мають усі вони подібні прикмети, які залежать від присутности первня вугля. З цеї причини є дуже доцільно і навіть доконче потрібно розбирати їх окремо і в звязку.

Аналіза орґанічних злук.

Є лише розмірно мало органічних злук, котрі можна відповідніми квалітатівними реакціями розпізнати, так як звичайно розпізнаються неорганічні злуки загальною квалітатівною, неорґанічною аналізою. Такої загальної квалітатівної органічної аналізи нема.

Звичайно треба, щоби безпечно розпізнати якусь орґанічну злуку, спитувати єї „елєментарний“ склад квалітатівно а опісля квантітатівно.

Квалітатівна аналіза. Присутність вугля пізнаєся цим способом, що при спаленню злуки у воздусї або в кисни, або при загріванню єї мішанини з якимсь оксідатором, нпр. з окисом мідьовим, вибавляєся двоокис вугля.

Водень орґанічної злуки оксідуєся при цім на воду, котру, так само як двоокис вугля, можна легко розпізнати.

Азот орґанічної злуки вибавляєся при спаленню злуки в подобі первня. Богато орґанічних злук вибавляє при паленню з натроновим вапном азот в подобі аммоніяку. Так само витворюєся аммоніяк при варенню таких орґанічних злук з концентрованою кислотою сірчаною. Найчутливійшу методу доказування азоту подав Lassaigne: орґанічну злуку загріваєся з металлічним калієм в рурці; як що є присутний азот, витворюєся ціанкаліум, котрого найменші сліди можна розпізнати в подобі берлінської синки (гл. ціан).

З сїрки орґанічних злук витворюється при загріванню з металлічним натрієм натріумсульфід, котрий мож легко доказати. Злуки, особливо леткі, є найліпше зоксідувати зовсім: загріванням з кислотою азотною (в запертій склянній рурі). Витворену кислоту сірчану легко розпізнати.

Фосфор доказуєся в подобі кислоти фосфатової по цілковитій оксідації орґанічної злуки.

Гальоґени (Cl, Br, J) доказуєся в подобі злук зі сріблом: орґанічну злуку треба загрівати з кислотою азотною і аргентнітратом; витворюються нерозпустні галіди срібла. Або треба палити єї з кальціумґідроксідом і водний розчин випаленої маси окислений кислотою азотною змішати з розчином срібла.

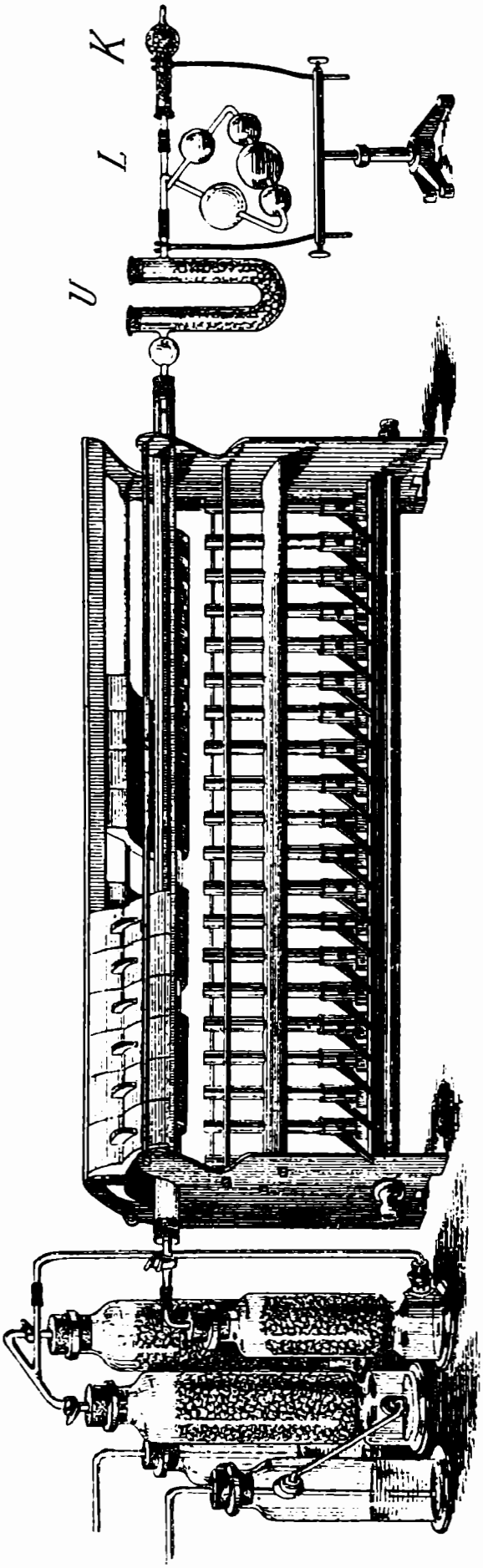
Металлі і нелеткі инші первні, присутні в орґанічних злуках розпізнаються по спаленню або оксідації орґанічної злуки, по правилам неорґанічної аналізи.

Квантітатівна аналіза, або т. зв. елєментарна аналіза орґанічних злук.

Вуголь і водень визначуються в одній дії звичайно так: дуже докладно відважена скількість досліджуваної злуки (0·1—0·3 g) даєся до порцелянового, або плятинового „човничка“ (l), який вкладаєся до склянної рури з тяжко ростопного скла (обр. 1), 80 cm довжини, проміру коло 18—20 mm. Рура є наповнена в довжинї коло 40 cm зернистим окисом мідьовим (CuO), який є з обох сторін придержаний асбестовими затичками (a), котрими гази легко проходять.

Кінець рури є кавчуковою затичкою щільно сполучений з абсорбційними приладами *(U, L, K,)* (обр. 2). В затичці є щільно

Обр. 1.



Обр. 2.

укріплений прилад хльоркальціовий, т. є. U — рурка наповнена зернистим, перетопленим кальціумхльорідом, котрий поглинує цілком водну пару, яка витворюєся при спаленню органічної злуки з єї водня.

На цей прилад є щільно укріплений кавчуковою руркою абсорбційний прилад Liebig-a *(L)*, в котрім абсорбуєся двоокис вугля, витворений при оксідації органічної злуки з єї вугля. Прилад складаєся з 5. кульок разом сполучених; є наповнений розчином концентрованого лугу, який двоокис вугля поглинує і є на кінці сполучений кавчуковою руркою з малою склянною руркою, наповненою зернистим гідроксідом калія *(K)*.

Перед човничком находиться в рурі до спалювання спіраля з плятинової бляхи (s) (обр. 1). Рура є щільно заперта кавчуковою затичкою, в котрій є укріплений склянний курочок, яким рура зовсім замикаєся (k).

Найсамперед треба прилагодити руру до спалювання: по наповненню окисом мідьовим, разом з плятиновою спіралею треба єї довший час випалювати в струї чистого, сухого воздуху в „печи до елєментарної аналізи“ (обр. 2), яка має коло 20 каганів Бунзена.

Коли рура вихолоне, вкладаєся човничок з докладно зваженою кількістію злуки до рури і прилучуєся абсорбційні прилади, які треба безпосередно перед тим докладно зважити.

При спалюванню треба в рурі вкладеній до печи найсамперед нагріти лише верству окису мідьового до жару, опісля плятинову спіралю і аж потім дуже осторожно поволі нагрівати човенчик зі злукою, зачинаючи з лівого кінця. Злука розкладаєся: витворюються ґазові продукти, які мусять відходити в напрямі до абсорбційних приладів (тому що курочок (k) є запертий) через верству окису мідьового, котрим досконало оксідуються. Витворені: водна пара і двоокис вугля абсорбуються. Спалювати треба так осторожно і поволі, щоби ґази проходили приладом Liebig-a дуже поволі: булька за булькою.

По довшім нагріванню ґази перестануть вибавлятися і це є знаком, що злука є зовсім розложена. Тому, що в човенчику, з причини браку кисня, лишаєся звичайно трошки вугля, треба приводити кисень, щоби цей вуголь спалити. Вітвориться кручок і проводиться з ґазометру кисень, який треба передтим вичистити, т. є. відсторонити з него пару водну і двоокис вугля цим способом, що проводиться сістемом рурок, або вежочок наповнених перетопленим хльорідом вапня, натроновим вапном і тугим гідроксідом калія.

Кисень проводиться так довго, аж ціла рура до спалювання наповниться чистим киснем, який виходить на кінець з абсорбційних приладів. Тепер згаситься печ і проводяться замість кисня чистий воздух з ґазометру так довго, аж з абсорбційних приладів виходить лише воздух.

Як лиш абсорбційні прилади охолонуть, треба їх знов докладно зважити. Приріст ваги хльоркальціового приладу відповідає кількості витвореної води, а приладу Liebig-a кількості витвореного двоокису вугля.

З води вираховується кількість водня, з двоокису вугля кількість вугля, які находилися в аналізованій злуці.

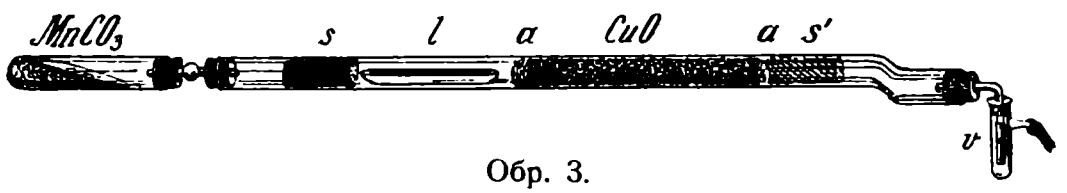
Як що досліджувана злука містить також азот, треба на кінець рури до спалювання праворуч (CuO) дати спіралю з міди. З азоту витворюються злуки з киснем, які абсорбувалибися лугом. Ці злуки розкладаються мідію на кисень, який сполучується з мідію, і на азот, який відходить.

Як що досліджувана злука містить гальогени, вкладаєся до рури до спалювання спіраля зі срібла, з котрим гальогени сполучуються на галіди срібла.

Як що досліджувана злука містить сїрку, треба руру до спалювання наповнити перетопленим хроматом олова замість окисом мідьовим. З сїрки витворюєся кислота сїрчана, яка сполучуєся на сульфат олова. Цеї самої методи можна ужити, теж, як що є присутні гальогени, котрі витворюють галіди олова, так що тоді не треба давати спіралі зі срібла.

Як що в досліджуваній злуці находяться алькалії або алькалічні землі, сполучуються вони при спаленню органічної злуки з двоокисом вугля на карбонати, які лишаться в човенчику. Щоби двоокис вугля з цих карбонатів дістати, треба досліджувану злуку на перед змішати з каліумбіхроматом; кислота хроматова виганяє з попілу злуки увесь двоокис вугля і він абсорбуєся опісля в приладі Liebig-a.

Визначування азоту. Найпевнійша метода визначування азоту органічних злук є метода Dumas-ова. Докладно відважена кількість досліджуваної злуки даєся до більшого човничка (l), з міди і змішає там з дрібненьким окисом міди. Човничок даєся до рури до спалювання (обр. 3), в котрій находиться коло 20 cm.

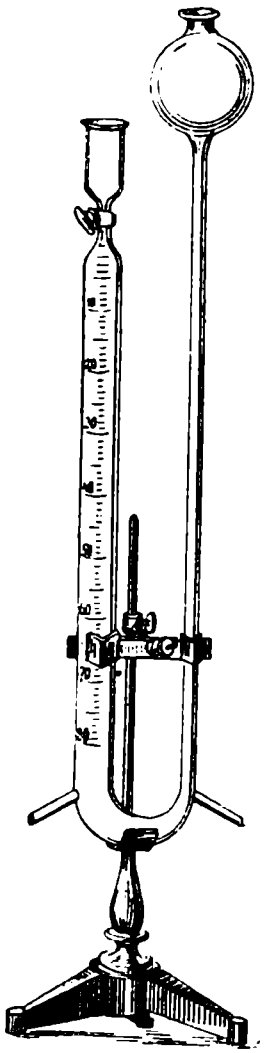


Обр. 3.

довга верства зернистого окису мідьового (CuO) і мідяна спіраля (s'). На кінці рури є щільно укріплений вентіль (v), котрим гази можуть з рури виходити, але назад ані гази ані теча не можуть пройти.

За човничком находиться в рурі спіраля з окису міди (s) а кінець рури є щільно злучений з меншою рурою, наповненою

до половини манґанкарбонатом ($MnCO_3$). Цим способом приготована рура до спалювання дається до печи до елемементарної аналізи (обр. 2.). Найсамперед загрівається ($MnCO_3$), який вибавляє двоокис угля, котрий витискає з рури воздух, що виходить вентілем. Потім загрівається до слабого жару верства (CuO) і спіраля (s'); опісля сполучиться вентіль кавчуковою руркою з азотометром (обр. 4.).



Обр. 4.

Цей прилад складаєся з рури в подобі U, на котрої однім рамені є вирита скаля, котрою можна зміряти обємову кількість азоту (вибавленого при спаленню аналізованої злуки) в кубічних центіметрах. На горі має ця рура кручок, котрим можна ґаз випустити а на долині рурку, котра злучуєся кавчуковою руркою з вентільом. Азотометер наповнюєся концентр. лугом. Ґаз, який виходить вентільом, входить на долині до азотометру і мусить проходити лугом.

Як що воздух є зовсім відсторонений з рури до спалювання, так що вона є наповнена лиш чистим двоокисом вугля, абсорбуєся увесь ґаз т. є. двоокис вугля, який виходить вентільом до азотометру зараз на долині в азотометрі і жадні бульки не виступають в гору. Як що але бульки ґазу виступають в гору, є це знаком, що в рурі до спалювання є ще дещо воздуху; тоді треба загрівати $MnCO_3$ ще довше — так довго, аж ґаз абсорбуєся лугом зовсім. По випущеню ґазу, який нагромадився в азотометрі, кручком, загрівається осторожно човничок з мішаниною аналізованої злуки і окису мідьового. Вкоротці зачинає вибавлятися ґаз, який не абсорбуєся лугом: є це азот витворений при розкладі органічної злуки. Човничок загрівається поволеньки аж до жару, при котрім настає досконалий розклад орґанічної злуки. Кінець цего розкладу пізнати по цім, що азот не вибавляєся: обєм ґазу нагромадженого в азотометрі не збільшуєся. Решту азоту, який є ще в рурі до спалювання, треба вигнати струєю двоокису вугля, яка збільшиться сильнійшим загріванням манґанкарбонату. Як що і по довшім загріванню єго обєм ґазу в азотометрі не збільшуєся, відлучиться азотометер з призбираним азотом.

З другого рамена азотометру треба опісля випустити тільки лугу, щоби нїво течи в обох раменах азотометру було однакове і відчитати обєм нагромадженого азоту, разом з температурою і барометричним тиском. Кількість вагова азоту в 100 частях аналізованої злуки (N%) вираховуєся по взору:

$$N\% = \frac{V(b-b_1)\cdot 100}{760\,(1+\alpha t)\cdot g}\cdot 0{\cdot}0012508.$$

V = обєм азоту; b = барометричний тиск; b_1 = тензія пари водної; g = вага спаленої злуки; 0·0012508 = вага 1 cm^3 азоту при 0° і тиску 760 mm; α = коеффіцієнт розтягливости газів; t = температура.

Окрім методи Dumas-a уживаєся до визначування азоту дуже богато методи Kjeldahl-a, особливо в техніці а також при дослідах біольогічно-хемічних, як що велике число однакових аналіз треба зробити в найкоротшім часі. В цих випадках показалася ця метода найліпшою.

Аналізований обєкт загріваєся з концентрованою кислотою сїрчаною, до котрої придаєся трошка каліумперманганату або окису ртутьового або ртути і п. Органічна субстанція розкладаєся зовсім і єї азот перемінюєся на аммоніак. Цей розчин в кислотї сїрчаній розріджений опісля водою, треба переситити лугом і дестіллювати. Аммоніак улітає і їмаєся в кислоті нормальній, яка мусить бути в надвишці і визначуєся квантітативно тітрацією нормальним лугом. З кількости найденого аммоніаку вираховуєся кількість азоту.

Метода є дуже вигідна і скора, але не є загальною методою, бо істнує дуже богато злук, до аналізи котрих зовсім не надобиться, тому що їх азот не неремінюєся на аммоніак, н. пр., у злук, в яких є азот вязаний з другим атомом азоту, у злук пірідінових і хінолінових.

Метода Varrentrapp-a і Will-a, якої давніще уживано богато, виходить зовсім з уживання, тому що не є так вигідна як метода Kjeldahl-a і не є також загальна. Особливо до аналізи нітро-злук не надобиться зовсім. Прінціп єї є такий: досліджувана злука змішаєся з натроновим вапном і мішанина випалюєся; азот вибавляєся в подобі аммоніаку, який визначуєся квантітативно.

Визначування сїрки, фосфору, гальогенів а також инших первнів. Як уже перед тим було згадано, треба найсамперед органічну матерію відповідним способом (оксідацією, спаленням і п.) цілком знищити і опісля визначувати згадані первні методами, яких уживаєся в неорганічній хемії.

Кисня, який находиться в дуже численних органічних злуках, не визначуєся безпосередно, тому що до тепер знані такі методи не надобляться.

По визначенню усіх останніх первнів, з котрих складаєся органічна злука, вираховуєся кількість цих первнів в 100 ч. злуки а сума їх відрахуєся від 100·00. Ріжниця відповідає кількості кисня в 100 ч. злуки.

Упрощена елементарна аналіза.

Denstedt створив упрощену елєментарну аналізу, яка поволї зачинає витискати звичайну, перед тим описану методу. Органічна злука спалюється в кисни і при помочи каталізатора (плятини). Продукти спалення: вода і двоокис вугля їмаються в звичайних абсорбційних приладах.

Як що злука має азот, витворюєся двоокис азоту. Щоби він не прийшов до абсорбційних приладів, абсорбуєся верствою двоокису олова, з якого витворюєся нітрат. Як що злука має сїрку, витворюєся ді- і тріоксід сїрки, які абсорбуються також двоокисом олова і витворюють сульфат, який можна квантітативно відділити і визначити, так що разом з визначенням вугля і водня визначуєся також і сїрка.

Хльор і бром абсорбуються також двоокисом олова квантітативно. Йод, який відходить в подобі первня, не абсорбуєся при цім, але абсорбуєся квантітативно сріблом, яке даєся до порцелянового човенчика. Збільшення ваги єго відповідає безпосередно кількості йоду. Квантітативне визначування гальоґенів згаданим способом є лише тоді можливе, як що злука не має азоту і сїрки. В противнім разі є квантітативне визначування гальоґенів і сїрки більше складне.

Упрощена елєментарна мікро-аналіза була створена в останнім часі; є корисною в таких випадках, як що досліджуваної злуки є лише так незначна скількість, ледво кілька міліграммів, що звичайної елєментарної аналізи не можна виконати. Розуміється, що висліди аналіз є лише приблизні, тому що хиби аналітичні є значно більші, як при звичайній аналізі.

Формула органічної злуки

вираховується з процентового складу, найденого при аналізі злуки, цим способом, що процентові числа діляться атомовими вагами дотичних первнів. Напр. формула кислоти оцтової вираховується з процентового складу, одержаного при аналізі так:

C—40·11%: 12 = 3·34
H— 6·80%: 1·01 = 6·73
O—53·09%: 16 = 3·36

Числа 3·34, 6·73, 3·36 є між собою у відношенню приблизно як 1 : 2 : 1 (ріжниця цих чисел від чисел найдених при аналізі походить від аналітичних хиб), т. зн. в кислоті оцтовій є на 1 атом вугля 2 атоми водня і 1 атом кисня. Отже найпростійша, найменша формула кислоти оцтової була би CH_2O.

Ця формула назначує лише відношення, в якім находяться атоми первнів в кислоті оцтовій. З цего відношення, зглядно з процентового складу злуки не є можливо вивести справжної

формули кислоти оцтової, хотьби навіть лише з цеї причини, що істнує більше злук, які мають однаковий процентовий склад, зглядно ту саму найменшу формулу і є зовсім відмінними злуками.

Напр. однаковий процентовий склад, як кислота оцтова має формальдегід, який є зовсім відмінним тілом; кислота молочна і цукор грозновий мають також зовсім однаковий процентовий склад. Усі згадані злуки, хоть від себе ріжняться зовсім, мають однакову найменшу формулу: CH_2O ітд.

Щоби установити дійсну формулу злуки, треба найсамперед визначити єї молекулярну вагу. Це визначування дієся методами, котрі описані в неорганічній хемії: з густоти пар або газів, методою кріоскопічною або ебулліоскопічною. З молекулярної ваги вираховуєся опісля справжня, емпірична формула злуки. Так напр. молекулярна вага кислоти оцтової була найдена = 60, і з цего виходить, що формула кислоти оцтової = $C_2H_4O_2$; молекулярна вага формальдегіду була найдена = 30, отже єго формула = CH_2O; так само була встановлена формула кислоти молочної = $C_3H_6O_3$, формула цукру грознового = $C_6H_{12}O_6$ ітд.

Полімерія.

Дві злуки, які мають однаковий процентовий склад, але ріжну молекулярну вагу, так що вона є у одної злуки два, три і більше разів більша, зглядно менша як у другої, і наслідком цего мають обі злуки ріжні власности, називаються полімерними, як що одна злука перемінюєся легко на другу, напр. зміною температури. Анальґічно як напр. діоксід озоту NO_2 перемінюєся при охолодженню на тетроксід N_2O_4 і навпаки цей при загріванню перемініюєся знов на діоксід, істнує богато таких органічних злук, котрі є між собою у відношенню полімерів. Знані є напр. від давна такі злуки: кислота ціаната NCNO і кислота ціанурова $(HCNO)_3$ і и. Творення полімерних злук з простих називаєся полімерізацією — супротивний процес деполімерізацією.

Структура молекул. Ізомерія.

Як що методами перше наведеними установиться склад і молекулярну вагу якоїсь органічної злуки, не є ще цим способом ця злука достаточно характеризована.

Істнує дуже богато органічних злук, котрі мають однаковий процентовий склад і однакову молекулярну вагу, але вони виказують зовсім відмінні хемічні і фізикальні власности. Такі злуки називаються ізомерними.

Напр. істнує 5 злук, які мають однакову формулу C_3H_6O, і є зовсїм ріжні; звичайний, т. зв. етільалькоголь і метільетер які

мають зовсім ріжні власности, мають також однаку емпіричну формулу C_2H_6O ітд.

Причиною ріжниць цих злук є ріжна структура їх молєкул, т. зн., що атоми, які творять молєкули, є инакше між собою вязані або вони є ріжно розміщені в просторі молєкули.

Перший рід ізомерії, яка залежить від ріжного вязання атомів в молєкулах, називаєся ізомерією структурною, яку досліджує наука о структурі молєкул.

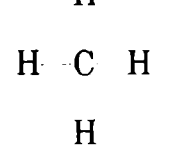
Другий рід ізомерії, т. зв. стереоізомерія залежить від ріжного розміщення атомів однаково вязаних, в просторі молєкул. Досліджує єї стереохемія.

Наука о структурі молєкул

досліджує питання, яким способом є атоми в молекулах з собою сполучені, звязані, або яка є конституция або структура молекул злук. Перші основи цеї науки поклав в половині мин. віку Kekule; вона розвинулася опісля на розлогу теорію, яка сталася для хемії дуже корисною. Головною основою єї є теорія атомічномолєкулярна, дальше наука о валєнтности атому вугля і єго особливій здатности злучуватися з иншими атомами вугля на „ланцюги вугля".

Для пояснення цеї справи декілька приміток:

1. Атом вугля є майже завсігди чотировартісний, т. є. може вязати 4 одновартісні атоми або атомові скуплення, Напр. найпростійша злука вугля з воднем метан має структуру:



Лише в одноокису вугля C≡O є вуголь первнем двовартісним. В органічних злуках є вуголь все чотировартісним і лише в деяких небогатьох злуках органічних, напр. в ціановодні C≡N·H, в кислоті вибушній C≡N·OH і деяких инших вважаєся первнем двовартісним.

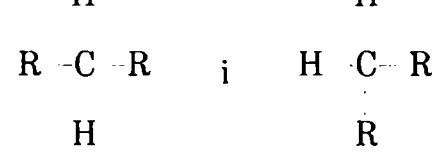
2. Усі 4 валєнції атому вугля є зовсім однакові, рівновартні. Ця обставина була доказана так: як що в метану CH_4 заступити один атом H якимсь иншим одновартісним атомом напр. Cl або одновартісним атомовим скупленням напр. NO_2, витворюєся продукт субстітуційний завсігди лиш один, напр. (CH_3·Cl) хльорметан, (CH_3·NO_2) нітрометан. Колиби усі 4 валєнції атому вугля не були зовсім однакові і лиш одна валенція була відмінна від 3. инших, булоби можливо одержати субстітуційний продукт в двох ріжних відмінах: відповідно до того, чи субстітуючий атом бувби сполучений з атомом вугля цею відмінною валєнцією, або одною з 3 инших валєнцій. Henry до-

казав це експеріментально: він виробив нітрометан (CH_3NO_2) чотирома ріжними способами, а саме так, що заступав по черзі завсігди инший з 4. воднів метану, нітроскупленням NO_2, але у всіх випадках одержав лиш один і той самий нітрометан.

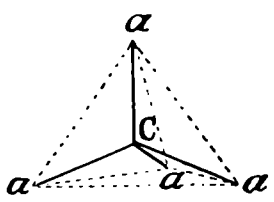
3. Питання, як 4 валєнції атому вугля єрозміщені в просторі, було предметом дуже численних дослідів. Найпростійше представлялабися ця справа так, що 4 аффінітети, які виходять від одного атому вугля, лежать на одній площі і творять між собою 4 прості кути:

—C—

Але цей погляд не є згідний з досьвідом. Так напр. субстітуційний продукт метану, в котрім 2 атоми водня є заступлені двома атомами якогось одновартісного первня, або одновартісними атомовими скупленнями, напр. R, можна би було виробити в двох ріжних формах, яким відповідали би такі узори:



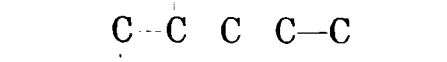
Досьвід показав, що таких бісубстітуційних продуктів метану ніколи не можна одержати у двох відмінах, лише завсігди в одній. З цеї причини треба було покинути думку, що 4 валєнції атому вугля лежать в одній площі і виринула, тепер загально прийнята думка, що 4 валєнції, які ділають від атому вугля, є в просторі зовсім рівномірно розділені. Можна це з'ясувати цим способом, що треба собі уявити в центрі правильного тетраедру атом вугля — тоді єго 4 валєнції є навернені до 4 кутів *a* цего тетраедру. (обр. 5.)



Обр. 5.

Є зовсім зрозуміло, що при такім розложенню валєнцій атому вугля в просторі, дерівати метану, які мають замість одного атому водня якийсь инший атом, або замість двох два инші атоми (або скуплення атомові), можуть являтися завсігди лише в одній формі, тому що є можлива завсігди лише одна конфігурація.

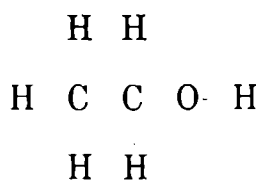
4. Атом вугля є здатний злучуватися з иншими атомами вугля і витворювати так коротші або довші „ланцюги вугля“:



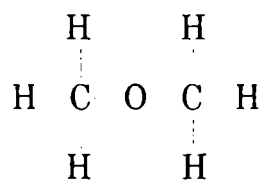
Пізнання цеї власности атомів вугля сталося дуже важним для науки о констітуції органічних злук, бо допіро на цій підставі було можливим установляти констітуцію злук, які мають богато атомів вугля в молекулах.

На цих первісних підставах заснована наука о структурі молекул органічних злук установляє структуру їх за помочю ріжних хемічних реакцій, о котрих буде бесіда при поодиноких родах злук. Це визначування хемічної констітуції і висвітлення істнования ріжних ізомерних злук було і є одним з головних завдань новітної органічної хемії. Часто ведуть до цеї цілі аж дуже компліковані реакції і досліди на основі вказівок теорії констітуцийної.

Так напр. було досліджено, що перше згадані (стор. 10) ізомерні злуки: етільалькоголь і метільетер, котрі мають однакову формулу C_2H_6O, мають таку хемічну констітуцію:



етільалькоголь



метільетер.

Зовсім ріжні хемічні і фізикальні власности обох злук залежать отже від того, що ті самі атоми, з яких складаються обі злуки, є ріжно розміщені в їх молекулах.

Структурна теорія сталася для хемії дуже важною: вона встигла не лише висвітлити знані ізомери, але навіть передвиджує істнування нових ізомерних злук, до тепер ще не знаних і рівночасно вказує на спосіб, як є можливо виробити їх штучно. Незвичайно великі успіхи органічної хемії в другій половині мин. віку були можливі передусім завдяки цій теорії.

О ріжних родах структурної ізомерії буде бесіда пізнійше при дотичних злуках.

Стереоізомерія.

I. Оптична ізомерія. При досліджуванню хемічної констітуції органічних злук прийшлося протягом часу на злуки у котрих була найдена не лише однакова молекулярна вага і та сама формула емпірична, але також однакова хемічна констітуція, але ці злуки всеж таки не були ідентичні. З початку було помічено таких злук небогато, але опісля показалося, що істнують у великій скількості. Теорія структурна не могла їх висвітлити. Найсамперед помічено дуже численні злуки, які ріжняться від себе оптичними прикметами. Так напр. була помічена винна кислота в двох відмінах, з котрих одна відхиляє рівень поляризованого світла в ліво, друга зовсім однаково сильно в право; подібні оптичні власности помічено у кислоти молочної, яблочної, у ріжних цукрів і инших злук. В хемічнім напрямі не ріжняться

ці відміни від себе зовсім — отже мусять мати і справді мають однакову хемічну конституцію. І власности фізикальні мають звичайно також однакові, з винятком контрарних оптичних власностий і деколи ріжної розпустности.

Треба пригадати, що подібні відміни тої самої злуки з ріжними оптичними прикметами помічено також у неорґанічних злук. Напр. кремінь є знаний в двох відмінах, з котрих одна відхиляє рівень полярізованого світла на право, друга на ліво; такі самі оптичні відміни помічено також у натріумхльорату і деяких инших солий. Але ці неорґанічні, оптично актівні злуки ріжняться дуже значно від оптично актівних орґанічних злук. Згадані неорґанічні злуки проявляють оптичний актівітет лише в стані тугім, (крісталли), але не проявляють єго в розчинах або в подоб пари. Як що напр. розпустити одну і другу відміну натріумхльорату у воді, дістанеся в обох разах однакові розчини, а саме оптично неактівні. З цего виходить, що оптичний актівітет цих неорґанічних злук є спричинений не прикметами поодиноких молекул їх, але якимсь означеним упорядкованням більшої скількості молекул, яке настає в скупності тугій, як що молекули скупляться на крістали. Як що це упорядкування скуплених молекул порушится, знищиться, напр. розпущенням крісталлів злуки в якімсь розчиннику, або загріванням, переміною їх на пару, актівітет зникає — розчини і пара цих злук є неактівні, тому що розчин і пара злуки містять лиш поодинокі молекули, які є від себе відділені.

Супротив цего виказує кислота винна і инші перше згадані орґанічні злуки в розчині оптичний актівітет. Також пара орґанічних, оптично актівних злук проявляє оптичний актівітет, як що вони є леткі.

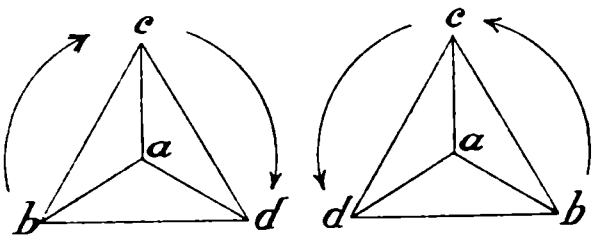
З цего виходить, що в цих випадках є оптичний актівітет спричинений прикметами поодиноких хемічних молекул і що молекули одної відміни мусять бути всеж таки инші, як молекули другої відміни, хоть мають ту саму структуру.

У злук крісталлічних було помічено залежність якости оптичного актівітету від форми крісталлів. Крісталли тої самої злуки, яка являєся в двох відмінах, оптично контрарних є подібні одні до других, але не є ідентичні. Крістал право-злуки не є саме такий як крістал ліво-злуки, хоть оба мають такі самі площі, але ці площі є у обох инакше упорядковані, так що один крістал є лише дзеркальним образом другого. Такі крісталли називаються енантіоморфними.

На основі цего факту виникла опісля думка, що молекули орґанічних злук, які виказують контрарний оптичний актівітет також в розчинах, або в парах, мусять бути також енантіоморфні.

Дальші досліди показали навпослі, що енантіоморфні молекули злук вугля, можуть витворитися тоді, як що атом вугля є злучений 4. своїми аффінітетами з 4. ріжними атомами або атомовими скупленнями напр. *a, b, c, d.*

Уже перше було сказано, що просторове розміщення аффінітетів атому вугля треба собі уявляти так, що атом С находиться в осередку правильного тетраедру і що від него виходять єго 4 аффінітети до 4 кутів тетраедру. Молєкули злук, які складаються з одного атому вугля, злученого з 4. ріжними атомами або скупленнями атомовими можуть справді являтися в двох ріжних, енантіоморфних формах, як показують шеми, одержані проєкцією обох таких тетраедрів на площу (обр. 6).



Обр. 6.

Оба тетраедри не є однакові; один не може крити другий, лише один є дзеркальним образом другого. Оба є в такім відношенню між собою, як напр. права і ліва рука. Напрям, в якім наступають по собі атоми (скуплення атомові) *a, b, c, d,* сполучені з атомом С є в рис. першім однаковий, як крутиться стрілка у годинника; в рис. другім є цей напрям супротивний.

Цим ріжним упорядкованням атомів злучених з атомом вугля, висвітлюється оптичний актівітет молєкули, зглядно злуки.

Атом вугля, котрий є злучений з 4. ріжними атомами (скупленнями атомовими) був названий атомом вугля асімметричним і присутністю такого атому вугля в молєкулі висвітлюєся оптичний актівітет злуки.

Рисунки або образи структурні молєкул, як перед тим наведені, які зясовують розміщення атомів в просторі молєкули, називаються формулами конфігураційними або конфігураціями.

З дуже численних помічень виходить, що злуки, які мають асімметричний атом вугля є завсігди оптично актівні: відхилюють рівень полярізованого світла на право або на ліво, як що полярізоване світло проходить розчином їх або навіть парами їх, як що вони є леткі.

Дальше показалося при цих дослідах, що кожній злуці з одним асімметричним атомом вугля, яка відхилює рівень полярізованого світла о якийсь означений кут в означенім напрямі, відповідає завсігди ізомерна злука, яка рівень полярізованого світла відхилює о такий самий кут, але в напрямі супротивнім.

Оба ці ізомери, з котрих один є дзеркальним образом другого, є оптично супротилежні. З цеї причини називаються оптичними антіподами або право- і ліво- злуками

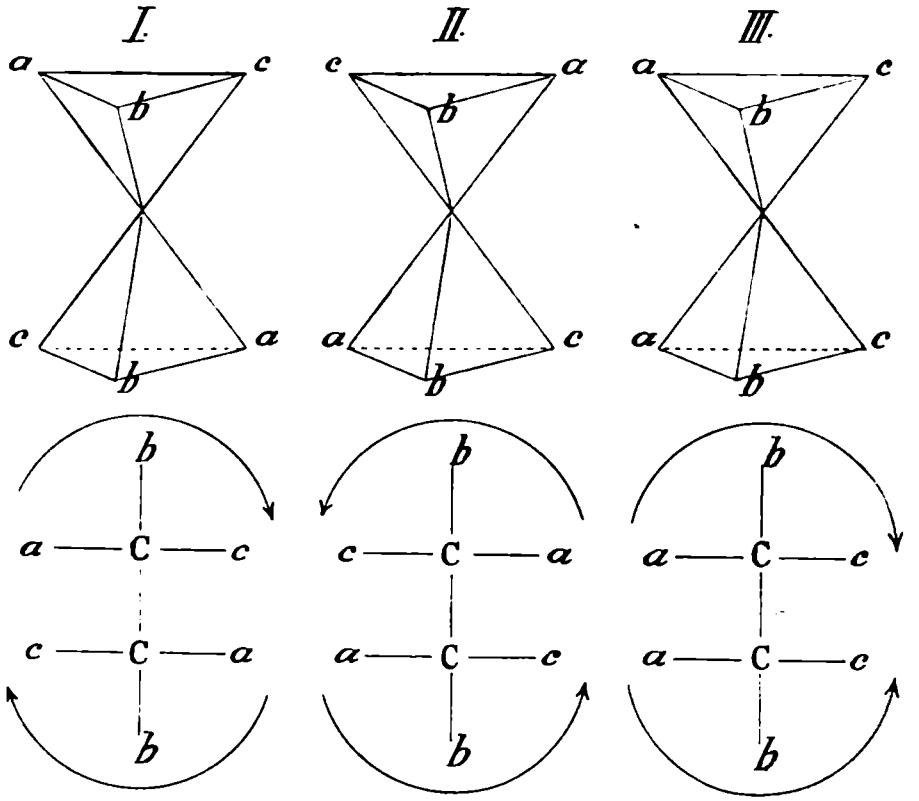
і означуються модіфікації, котрі відхиляють на право або на ліво буквами: d (dexter) і l (laevus) або значками + і —.

Злука, яка має один асімметричний атом вугля, і мусить бути оптично активна, може проявитися теж в модіфікації неактівній а саме тоді, як що змішати разом обі контрарні відміни єї в кількостях еквімолекулярних. В цім випадку компензує одна модіфікація супротивний оптичний учинок модіфікації другої; ця неактивна відміна злуки називаєся рацемічною, або мішаниною рацемічною і означуєся буквою r-, або як r-форма. Ця назва походить від назви кислоти грознової (= acide racémique), у котрої була рацемія найперше помічена.

Рацемічні злуки можуть кристаллізувати одноцільно, подібно як подвійні соли, але в розчинах є еквімолекулярні кількості обох оптичних відмін побіч себе, несполучені. Рацемічні злуки можна розділити на оба оптичні антіподи ріжними методами, о котрих буде пізнійше бесіда.

Ізомерія і оптична активність згаданих злук залежить лише від присутности асімметричного атому вугля. Доказом цего є: як що зникає асімметричний атом вугля, на пр. як що молекула асімметрична злуки C *a b c d* переміниться на C *a b* c_2, зараз зовсім зникає оптичнй активітет і ізомерія.

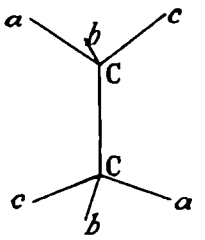
Як що в молекулі злуки є 2 асімметричні атоми вугля, сполучені разом одним аффінітетом, і структура обох атомів вугля є однакова, виступає злука в трох оптично ізомерних формах I, II, III. (обр. 7.)



Обр. 7.

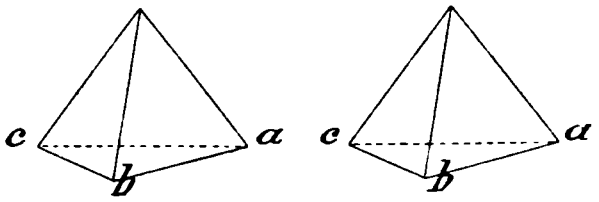
Ці конфігураційні формули зясовують 2 асімметричні атоми вугля, згл. 2 тетраедри, одним рогом разом сполучені а їм відповідають 3 упрощені формули під ними.

Ці упрощені, проєкційні формули виводяться з горішних конфігураційних формул так: як що вязяння обох атомів С лежить на площі паперу, лежать атоми *a* і *c* за, а атом *b* перед нею:



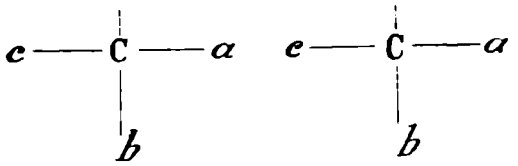
Як що дати *a*, *b*, *c*, на площу паперу, прийдуть вязання *a* — C — *c* і *c* — C — *a* прямовісно на лінію, яка сполучує оба С, а вязання *b* на єї продовження.

В I. є упорядкування атомів *a*, *b*, *c*, на обох атомах вугля ідентичне. О тім можна переконатися так: верхний тетраедер треба відділити від долішного і поставити побіч него так, щоби оба роги, котрими були злучені, були звернені на гору; оба образи є ідентичні (обр. 8.)



Обр. 8.

Так само є і з упрощеними формулами (обр. 9.)



Обр. 9.

Формули II. і III. можна однаково спитувати.

В I. є напрям, як поступають по собі атоми *a*, *b*, *c* у обох атомів С, однаковий (як крутиться стрілка у годинника) — з цеї причини учинок їх на полярізоване світло суммуєся і молєкули є оптично актівні. В II. є напрям, як йдуть пособі атоми *a*, *b*, *c*, знов однаковий у обох атомів вугля, але супротивний як в I. — молєкула є знов оптично актівна, але контрарно як в I.

В III. є знов порядок, як ідуть по собі атоми *a*, *b*, *c*, у одного і у другого атому C, супротивний — з цеі причини їх учинок на полярізоване світло взаімно паралїзуєся і молєкула мусить бути оптично неактівна.

З цего виходить отже, що злука, яка має 2 асімметричні атоми C однакової констітуції, виступає в 3. ізомерних формах: одна є право-, друга є ліво-злука а третя є нечинна. Окрім цих трох відмін є ще в цім випадку можлива четверта відміна рацемічна, т. є. мішанина еквімолєкулярних кількостий відміни I і II. Мішанина ця є нечинна, але єї можна розложити на обі відміни чинні, що у відміни III є, розуміеся, неможливе.

Як що назвати асімметричні атоми вугля, які є однакові (мають ту саму структуру) A, є отже такі ізомери можливі:

1) + A	2) — A	3) + A
+ A	— A	— A.

Оба атоми C, зглядно тетраедри є вільно рухливі: можуть крутитися довкола спільної свої вості, але ані теоретично не можна очікувати, ані не було нічого помічено, що через це творилабися якась ізомерія.

Як що оба асімметричні атоми вугля не є однакові (мають иншу структуру) на пр.: C *a*, *b*, *c*, і C *d*, *e*, *f*, істнують в 4 оптичних ізомерах. Ці комбінації обох атомів ріжних A і B є такі:

1) + A	2) — A	3) + A	4) — A
+ B	— B	— B	+ B.

Окрім цих 4. актівних ізомерів істнують ще 2 рацемічні форми, т. є еквімолєкулярні мішанини відмін: 1 + 2 і 3 + 4.

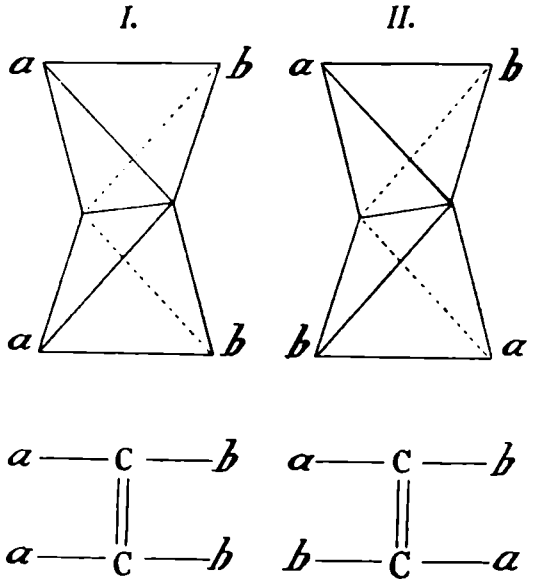
Загальне правило єсть таке: Як що молєкула має більше число (n) асімметричних атомів вугля, які не мають однакової структури, витворюють ізомери в числі 2^n; кожному з них відповідає дзеркальнообразовий ізомер контрарних оптичних власностий.

Як що молекула має сімметричну структуру, т. є. поодинокі асімметричні атоми вугля є однакової структури, відпадають поодинокі випадки ізомерії. Два асімметричні атоми вугля однакової структури (A, A) витворюють лише 3 відміни, як перед тим згадано.

В статті о цукрах буде ця справа ще близше зясувана.

II. Ґеометрична ізомерія. Окрім цих оптично актівних злук помічено дальше злуки, які мають однакову структуру, але виказують ріжні фізикальні власности і також деякі ріжні хемічні власности. На полярізоване світло вони не мають учинку. Є це злуки, в молєкулах котрих є атоми вугля подвійно або до кругу вязані. Цей рід ізомерії був названий г е о м е т р и ч н о ю і з о м е р і є ю.

Як що 2 атоми вугля є з собою сполучені двома аффінітемами (етілєнові злуки) і кожний з цих атомів вугля є сполучений з 2 ріжними атомами або атомовими скупленнями: *a*, *b*, виступає злука в цім разі в двох ізомерних формах I і II (обр. 10.):



Обр. 10.

Оба тетраедри, зглядно атоми вугля є в цім випадку з собою непорушно звязані; вони не можуть кожний з осібна крутитися, тому що прилягають до себе двома кутами, зглядно одною гранкою. Упрощені формули находяться під сподом. Замість атомів *a*, *b*, можуть бути також инші атоми на другім атомі С, напр.: *c*, *d*.

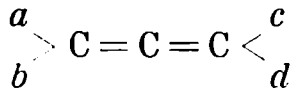
Форма I. означуєся звичайно „ц і с“, форма II. „т р а н с“. В першій є однороді атоми (*a*, *a*), (*b*, *b*), над собою на обох сторонах обох тетраедрів, в другій є над собою ріжні атоми: (*a*, *b*), (*b*, *a*).

Найперше було помічено таку ґеометричну ізомерію у кислот м а л є ї н о в о ї і ф у м а р о в о ї:

Кислота: малєїнова фумарова.

З цеї причини називаються такі форми також м а л є ї н о і д н и м и, згл. ф у м а р о і д н и м и.

Цей рід ізомерії проявляєся також у з л у к а р о м а т и ч н и х (з атомами вугля д о к р у г у з в я з а н и м и), напр. гексагідротерефталеві кислоти, а також у злук а л л є н о в и х, типу:



Замість *c*, *d*, можуть бути однакові атоми як на першім атомі вугля, т. є.: *a*, *b*.

Стереоізомерія азоту.

Подібно як атом вугля, може бути також атом азоту причиною стереоізомерії.

1. Є це передусім у солий аммоніових. А саме їх 5-тивартісний азот відповідає асімметричному атомови вугля, як що єго 5 валєнцій є сполучених з 5. ріжними атомами, згл. атомовими скупленнями. Напр. метіль-етіль-пропіль-ізобутіль-амоніумхльорід $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)C_4H_9)Cl$, який вироблено, є оптично актівний. Також инші аммоніові соли оптично актівні вироблено.

2. Дальше істнують геометрично ізомерні злуки вугля з азотом. У всіх цих злуках є атом вугля сполучений з атомом азоту подвійно. Конфіґураційні ріжниці цих злук є анальоґічні як у злук з 2. атомами вугля подвійно вязаними:

Сюди належать оксіми, іміди, ґідразони і под., напр. бензальдоксім:

3. Окрім того виступають в ґеометрично-ізомерних формах злуки з двома подвійно звязаними атомами азоту, т. зв. діазо-злуки. Конфіґурації є зовсім анальоґічні як у злук щойно згаданих, в котрих є атом вугля подвійно звязаний з атомом азоту і у злук з подвійно звязаними 2. атомами вугля, етілєнових. Обі ріжні форми етілєнових злук називаються як уже перед тим було назначено: „ціс-“, і „транс-“, (стор. 19.). Ця назва є у обох перше згаданих рядів злук: з атомом вугля подвійно вязаним з азотом і з двома подвійно вязаними атомами азоту заступлена назвою: „сін-“ і „анті-“. Ці анальоґічні конфіґурації 3. родів геометричних ізомерій є отже такі:

I. етілєнові злуки

ціс-форма транс-форма

II. Злуки вугля з азотом III. Діазозлуки

сін-форма анті-форма сін-форма анті-форма.

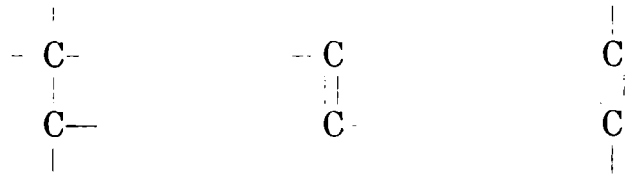
Кляссіфікація органічних злук.

Число тепер знаних органічних злух є так значне, що на перший погляд видаєся спроба, створити цілковитий перегляд їх, упорядкувати їх в ряди і розряди і кожну злуку достаточно схарактерізувати ледво можливою. Впродовж другої половини мин. віку була в цім напрямі виконана великанська праця, яка увінчалася успіхом просто блискучим.

Головними, провідними вказівками були при цім теорія атомічно-молєкулярна і теорія структурна, з помічю котрих і числених хемічних реакцій створених з вкладом великанської праці повелося витворити перегляд і сістематичну кляссіфікацію органічних злук, так що лишилося лише кілька гуртків органічних матерій, які находяться в організмах звірячих і ростинних, напр. білковин, деяких алькальоідів і п.; хемічної констітуції цих злук не можна ще було до тепер цілковито розяснити. Число таких злук зменшуєся постійно при дальшім досліді і можна на певно очікувати, що згодом пощастить висвітлити хемічну констітуцію також і цих злук і винайти штучний їх виріб.

На основі теорії атомічно-молєкулярної і теорії структурної треба собі уявляти, що злуки вугля складаютъся з молєкул, які містять один, два, три і більше, ба навіть тисячі атомів вугля. Треба уявляти собі, що атоми вугля мають особливу здатність сполучуватися з иншими атомами вугля взаімно.

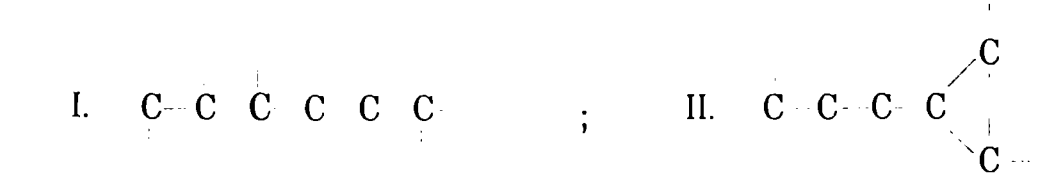
Два атоми вугля можуть получитися з собою або одною валєнцією, вязання просте, або двома валєнціями, вязання подвійне, або також і трьома, вязання потрійне, як зясовують узори:

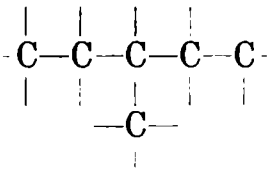


В першім випадку лишаються у кожного атому вугля три вільні валєнції, в другім лише дві, в третім лише одна; ці валєнції можуть бути иншими атомами або скупленнями атомів насичені.

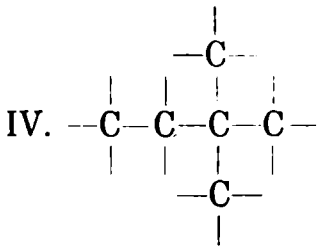
Подібно сполучуються 3 і більше, ба навіть кількадесять атомів вугля разом і так витворюються „ланцюги вугля“, які можуть бути ріжні.

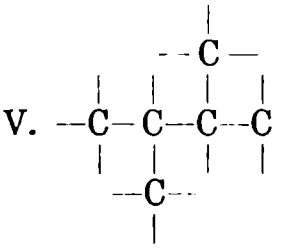
1. Передусім можуть бути ланцюги відчинені а ці можуть бути або рівні, нормальні, або розгалужені; напр. у злуки, яка має 6 атомів вугля в молєкулі, є такі узори можливі:



III. 

;

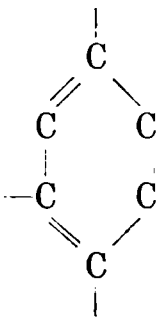
IV. 

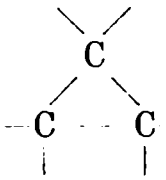
V. 

В I. є ланцюг нормальний; в II—V. є ланцюги ріжно розгалужені.

Тому що до злук, у котрих треба приймати ланцюги відчинені, належать товщі і подібні злуки, були усі ці злуки названі злуками масного або аліфатичного ряду, або аліфатичними злуками (ἄλειφαρ = товщ).

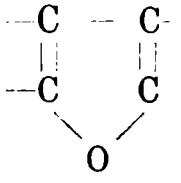
2. Инший рід ланцюгів вугля є т. зв. ланцюги заперті; атоми вугля є сполучені до кругу і творять кругові ядра, напр.:



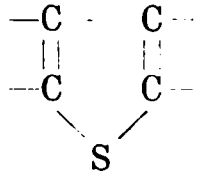


Злуки такі, як наведені, у котрих є ядро витворене лише з атомів вугля, називаються ізоциклічними, ліпше карбоциклічними, тому що ядро складаєся з атомів однакових, вугльових. Злуки, які мають ядра зложені з 6 атомів вугля, називаються бензольовими, або ароматичними.

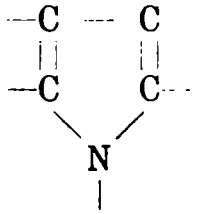
3. На кінець є злуки, які мають ядра зложені з атомів вугля і з якогось иншого більшвартісного первня, напр. з атому сірки, кисня, злуки гетероциклічні, напр.:



ядро фуранове



ядро тіофенове



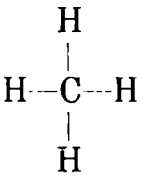
ядро піррольове і п.

Таким способом розділюєся ціла орґанічна хемія на:

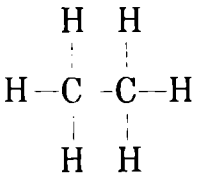
1. хемію злук масних або аліфатичних,
2. злук ізоціклічних, ароматичних і и.,
3. злук гетероціклічних.

Часто збірають до купи злуки другого і третього ряду під назвою злук ціклічних, тому що одні і другі виказують супротив злук аліфатичних особливости, які дуже впадають в очі і мають богато згідних власностей.

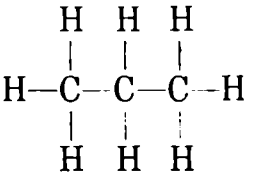
Як уже перед тим було згадано, вуголь має власність, що усі вільні валєнції атому вугля або цілих скуплень атомів вугля можуть бути насичені воднем. Ці злуки називаються вуглеводнями. Напр.:



метан



етан



пропан ітд.

Число вугльоводнів є дуже велике; їх можна вважати за основні орґанічні злуки, і виводити від них усі орґанічні злуки загалом а саме цим способом, що їх атоми водневі заступиться иншими атомами або атомовими скупленнями, напр. гальоґенами, киснем, скупленням ґідроксільовим, скупленням аміновим NH_2 і т. д. При цім може бути один, два, три або і більше атомів водня заступлених цими иншими атомами або атомовими скупленнями. Так напр. дає метан CH_4:

метільхльорід метільалькоголь формальдегід кислота муравинна.

Так само як від метану, виводяться анальоґічні злуки від инших вугльоводнів, які мають 2, 3, 4 і більше атомів вугля в молєкулі: від етану, пропану, бутану ітд.

Так само як вугльоводні виявляють також злуки від них виведені в хемічнім напрямі повну анальоґію. Вони ріжняться від себе складом, але ця ріжниця складу залежить завсіди лиш на тім, що злука, яка має в молєкулі 1 атом вугля більше, має одно скуплення CH_2 більше, як анальоґічна злука низша, т. є. ця, що має в молєкулі 1 атом вугля менше.

Ці анальоґічні злуки можна позбирати в ряди, котрих склад можна зясовувати загальними формулами н. пр.

Ріжниця CH_2	CH_4 метан	$CH_3 — Cl$ метількльорід	$CH_3 — OH$ метіль-алькоголь	$CH_2 = O$ формальдегід	CH_2O_2 кислота муравинна
Ріжниця CH_2	C_2H_6 етан	$C_2H_5 — Cl$ етількльорід	$C_2H_5 — OH$ етіль-алькоголь	$C_2H_4 = O$ ацетальдегід	$C_2H_4O_2$ кислота оцтова
Ріжниця CH_2	C_3H_8 пропан	$C_3H_7 — Cl$ пропіль-кльорід	$C_3H_7 — OH$ пропіль-алькоголь	$C_3H_6 = O$ пропіональ-дегід	$C_3H_6O_2$ кислота пропіонова
Ріжниця CH_2	C_4H_{10} бутан	$C_4H_9 — Cl$ бутількльорід	$C_4H_9 — OH$ бутіль-алькоголь	$C_4H_8 = O$ бутіральдегід	$C_4H_8O_2$ кислота маслянна
Загальна формула	C_nH_{2n+2}	$C_nH_{2n+1} \cdot Cl$	$C_nH_{2n+1} \cdot OH$	$C_nH_{2n} : O$	$C_nH_{2n}O_2$

В загальних формулах є n число атомів вугля. Може це бути яке небудь ціле число. У наведених вугльоводнів є число атомів водня два рази так велике + 2, як число атомів вугля. Загальна формула вугльоводнів є отже: C_nH_{2n+2}.

Такі злуки як наведені в прямовісних рядах, котрі мають анальогічну констітуцію хемічну, т. є. котрі є або вугльоводні, або хльоріди, або алькоголі, або альдегіди, або кислоти і т. д., які в складі виказують ріжницю CH_2 або мультіплюм CH_2, називаються злуками гомольогічними а ряд цих злук називаєся гомольогічним рядом. Є отже гомольогічні ряди вугльоводнів, хльорідів, алькоголів, альдегідів, кислот і т. д. Усі члени гомольогічного ряду від найнисшого до найвисшого виказують завсігди зовсім ті самі анальогічні хемічні власности, тому що мають анальогічний склад і однакову констітуцію.

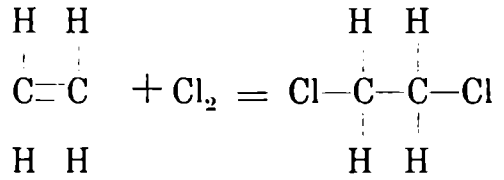
Фізикальні власности поодиноких злук гомольогічного ряду змінюються правильно. Зі зростом числа атомів вугля в молекулі підвисшуєся правильно точка вару і точка таня і т. д.

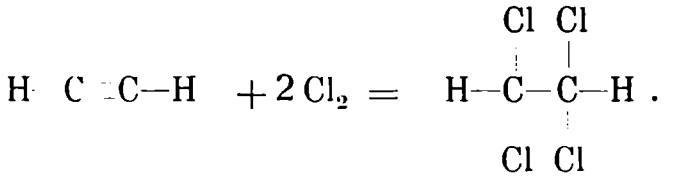
Гомольогія грає в органічній хемії дуже важну ролю, тому що уже самим уміщенням якоїсь злуки в означенім гомольогічнім ряду є дана і єї хемічна характеристика. Органічні злуки діляться цим способом на великі кляси, гурти, які мають спільні клясові, гуртові власности. Цим способом є можливий точний перегляд безлічі органічних злук.

Перед тим був як приклад наведений ряд вугльоводнів і ряди злук, які виводяться від цих вугльоводнів. У всіх цих злук є вязання атомів вугля просте — є це „злуки насичені“, тому що містять maximum водня, сполученого з атомами вугля і не можуть вже сполучитися ані з воднем ані з жадним иншим первнем.

Відмінні власности мають вугльоводні і злуки, котрі виводяться від вугльоводнів, які мають молекули, в котрих є подвійне або потрійне вязання атомів вугля. Ці злуки називаються

„ненасиченими“. В цих злуках не є вуголь сполучений з максімально можливою скількістю водня, або инших первнів і з цеі причини він може ще вязати водень або инший первень. Як що ці первні сполучаться з ненасиченою злукою, подвійне або потрійне вязання атомів вугля увільняєся і перемінюєся на вязання просте і тоді витворюєся злука насичена. Напр.





Також і ці злуки ненасичені витворюють гомольогічні ряди, які є зовсім анальогічні рядам злук насичених. Напр. ненасичені вугльоводні з подвійним вязанням атомів вугля витворюють гомольогічний ряд:

Ріжниця CH_2 { етілєн C_2H_4
„ CH_2 { пропілєн C_3H_6
„ CH_2 { бутілєн C_4H_8
„ CH_2 { амілєн C_5H_{10} і т. д.

Загальна формула C_nH_{2n}.

По цих вугльоводнях „етілєнових“ наступає ряд вугльоводнів „ацетілєнових“, заг. формули C_nH_{2n-2}, дальше ряд C_nH_{2n-4} і C_nH_{2n-6}.

На основі наведених прінціпів діляться злуки аліфатичні.

При кляссіфікації злук циклічних уживаєся також цих прінціпів, але у цих злук зі зовсім відмінною структурою молєкул треба уживати також і инших способів кляссіфікації.

Номенклятура.

Орґанічна хемія не має одностайної номенклятури і та сама злука може бути ріжно названа, відповідно до цего, як що хочеся єї якусь особливу власність піднести або назначити, в якім відношеню є до инших злук, або з яких матерій єї можна добути, напр. кислота мочова, цитринова, винна, мочовина і т. д. При

дуже скорім розвою хемії відчувалася вже від давна пекуча потреба заведення одностайної номенклятури і цего завдання піднялася міжнародня комісія, зложена з хеміків майже усїх народів, яка зібралася 1892 р. в Женеві. На жаль ця комісія не покінчила своїх праць, але установила поки що — хоть про злуки аліфатичні — прінціпи номенклятури, так що кожна злука побіч уживаної назви дістає офіціяльну назву, яку в списах злук можна легко знайти. Хоть ця номенклятура не є готова, уживаеся єї прецінь і на головні прінціпи цеі офіціяльної номенклятури: **„о. н.“** буде звернено увагу при поодиноких клясах орґанічних злук.

Ряд аліфатичний або масний.

Злуки цего ряду можна виводити від метану субстітуцією і з цеі причини означуються вони також як деріватиметану. Тому що до цего ряду належать товщі ростинні і звірячі, називаються аліфатичними або масними. В орґанізмах ростинних і звірячих витворюються головно аліфатичні злуки. Усі ці злуки мають лянцюги вугля відчинені (стор. 21).

Вугльоводні.

Злуки, які складаються лише з вугля і водня називаються вугльоводнями; вони діляться на:

1. вугльоводні насичені, котрих вуголь є цілком насичений воднем, так що ці злуки більше водня приняти не можуть,

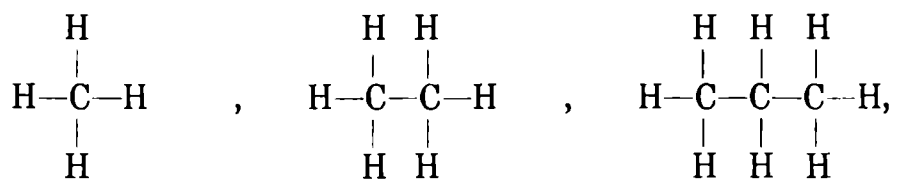
2. вугльоводні ненасичені, які мають в молекулах 2, 4, 6 або 8 атомів водня менше як анальоґічні вугльоводні насичені і молекули їх можуть прийняти 2, 4, 6 або 8 атомів водня або иншого одновартісного первня.

I. Вугльоводні насичені, параффіни. C_nH_{2n+2}.

Зґлуки цего гомольоґічного ряду мають загальну формулу C_nH_{2n+2}, т. є. число атомів водня в молекулі є два рази так велике +2 як число атомів вугля.

Атоми вугля є з собою звязані простим вязанням на лянцюги відчинені які можуть бути рівні, або розгалужені. Перші називаються вугльоводнями нормальними, другі ізо-вугльоводнями або ізо-параффінами.

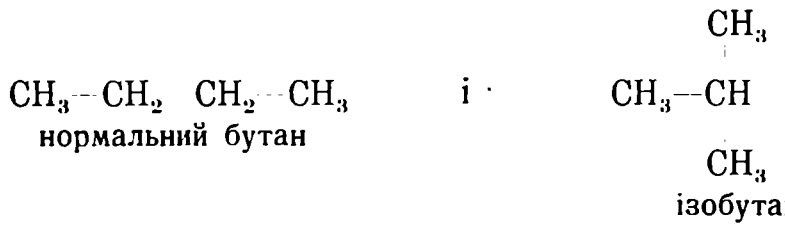
Перші 3 члени ряду: метан CH_4, етан C_2H_6 і пропан C_3H_8 можуть мати лише такі формули:



замість котрих пишуться завсігди упрощені структурні формули:

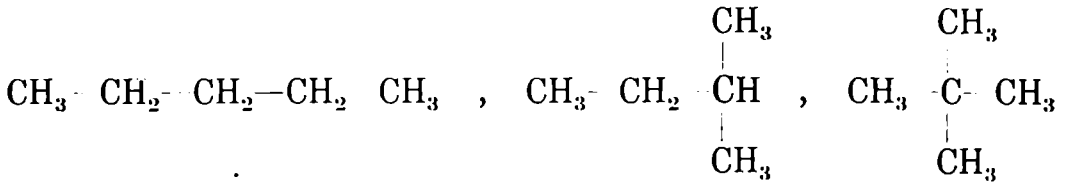
CH_4 , $CH_3—CH_3$, $CH_3—CH_2—CH_3$.

Дальші, висші вугльоводні можуть являтися в ріжних ізомерних формах, яким відповідають ріжні структурні формули; бутан C_4H_{10} може явитися у 2 формах:



нормальний бутан і ізобутан;

пентан C_5H_{12} в трох формах:



нормальний пентан, ізопентан, тетраметільметан;

гексан C_6H_{14} може творити 5 ізомерів, гептан C_7H_{16} 9, октан C_8H_{18} 14, нонан C_9H_{20} 35 ітд. Число можливих ізомерів зростає дуже скоро з числом атомів вугля в молекулі, так що на пр. тридекан $C_{13}H_{28}$ може після теорії явитися в 802. ріжних формах.

Усі ці ізомерії залежать від цего, яким способом є розгалужений ланцюг вугльовий — ізомерії ланцюгові.

У нормальних вугльоводнів атоми вугля на кінцях ланцюга завсігди сполучені з 3. атомами водня, в середині ланцюга з двома: $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$.

Ізо-вугльоводні мають теж атоми вугля, які сполучені лише з одним атомом водня, на пр. ізобутан, ізопентан, або загалом не є з воднем сполучені, лише з иншими атомами вугля, на пр. тетраметільметан.

Звичайно означуються ці вугльоводні грецьким числом яке відповідає числу атомів вугля в молекулі з закінченням *„ан“* (пентан, гексан ітд.). Замість назв: метан, етан, пропан і бутан уживаєся виразів: протан, девтан, трітан і тетран.

Як що метанові і его гомольоґам віднімеся один атом водня, лишаються атомові скуплення загальної формули C_nH_{2n+1}, які називаються алькілями, також альфілями. У кожного вугльоводня перемінюється закінчення *„ан“* на *„іль“* і цим способом означуються ці скуплення:

метанові	CH_4	відпов. скупл.	CH_3	—метіль,
етанові	C_2H_6	„ „	C_2H_5,	т. є. $CH_3—CH_2—$ етіль,
пропанові	C_3H_8	„ „	C_3H_7,	„ $CH_3—CH_2—CH_2$ пропіль,
бутанові	C_4H_{10}	„ „	C_4H_9,	„ $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$ бутіль,
пентанові	C_5H_{12}	„ „	C_5H_{11},	„ $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ аміль,

Перегляд параффінів.

Формула	Назва	Точка таня	Спец. вага (течної злуки)	Точка вару
CH_4	Метан	— 184°	0·415 при -164°	—164° при 760 mm
C_2H_6	Етан	—171·4°	0·446 „ 0°	— 93° „ „
C_3H_8	Пропан	—	0·535 „ 0°	— 38·5° „ „
C_4H_{10}	Бутан нормальний	—	0·600 „ 0°	+ 1° „ „
C_4H_{10}	Ізобутан	—	—	— 17° „ „
C_5H_{12}	Пентан нормальний	—	0·648 при 0°	+ 36° „ „
C_5H_{12}	Ізопентан	—	0·639 „ 0°	+ 30° „ „
C_5H_{12}	Тетраметільметан	—20°	—	+ 9·5° „ „
C_6H_{14}	Гексан нормальний	—	0·677 при 0°	+ 69° „ „
C_6H_{14}	3-етільбутан	—	0·677 „ 20·5°	+ 64° „ „
C_6H_{14}	4-метільпентан	—	0·701 „ 0°	+ 62° „ „
C_6H_{14}	2, 3-діметільбутан	—	0·668 „ 17·5°	+ 58° „ „
C_6H_{14}	2, 2-діметільбутан	—	0·649 „ 20°	+ 49·6° „ „
C_7H_{16}	Гептап норм.	—	0·709 „ 0°	98°—100° „
C_7H_{16}	2-метільгексан	—	0·682 „ 17·9°	90·3° „ „
C_7H_{16}	3, 3-діметільпентан	—	0·711 „ 0°	86°–87° „
C_8H_{18}	Октан норм.	—	0·707 „ 15°	124·7° „ „
C_9H_{20}	Нонан норм.	—51°	0·733 „ 0°	149° „ „
$C_{10}H_{22}$	Декан норм.	—32°	0·745 „ 0°	173° „ „
$C_{11}H_{24}$	Ундекан норм.	—26·5°	0·7745 при т. т.	194·5° „ „
$C_{12}H_{26}$	Додекан норм.	— 12°	0·773 „ „	214·5° „ „
$C_{13}H_{28}$	Трідекан норм.	— 6·2°	0·776 „ „	234° „ „
$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан норм.	5·4°	0·774 „ „	252·5° „ „
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан норм.	10°	0·776 „ „	270·5° „ „
$C_{16}H_{34}$	Гексадекан норм.	18·2°	0·7754 „ „	287·5° „ „
$C_{17}H_{36}$	Гептадекан норм.	22·5°	0·7767 „ „	303° „ „
$C_{18}H_{38}$	Октадекан норм.	28°	0·7768 „ „	317° „ „
$C_{19}H_{40}$	Нонадекан норм.	32°	0·7774 „ „	330° „ „
$C_{20}H_{42}$	Ейкозан норм.	36·7°	0·7779 „ „	205° при 15 mm
$C_{21}H_{44}$	Генейкозан норм.	40·4°	0·7783 „ „	215° „ „
$C_{22}H_{46}$	Докозан норм.	44·4°	0·7782 „ „	224·5° „ „
$C_{23}H_{48}$	Трікозан норм.	47·7°	0·7785 „ „	234° „ „
$C_{24}H_{50}$	Тетракозан норм.	51·1°	0·7786 „ „	243° „ „
$C_{27}H_{56}$	Гептакозан норм.	59·5°	0·7796 „ „	270° „ „
$C_{31}H_{64}$	Гентріаконтан норм.	68·1°	0·7808 „ „	302° „ „
$C_{32}H_{66}$	Дотріаконтан норм.	70·5°	0·7810 „ „	310° „ „
$C_{35}H_{72}$	Пентатріаконтан н.	74·7°	0·7816 „ „	331° „ „
$C_{60}H_{122}$	Гексаконтан	101°	—	—

гексанові C_6H_{14} гексіль C_6H_{13} , гептанові C_7H_{16} гептіль C_7H_{15} , октанові C_8H_{18} октіль C_8H_{17} ітд.

Часто уживається теж назви ізопропіль: скуплення ізомерне з пропільом, котре має вільну валєнцію на середнім атомі вугля і пишеся:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-,$$

також уживається назви ізобутіль для скупленя:

$$H-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2- \quad \text{або} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2- .$$

Усі ці атомові скуплення не можуть бути ізольовані в стані вільнім; не істнують як хемічні злуки, лише вступають в склад орґанічних злук як одновартісні скуплення замість 1. атому водня і витворюють з иншими скупленнями атомовими ріжні дерівати, яких констітуція означуєся наведенням поодиноких алькілів, котрі є в молєкулі злуки.

Особливо ріжні ізовугльоводні означуються цим способом, що атом вугля, на котрім є ланцюг розгалужений, означуєся як метан, котрого 4 атоми водня по части або цілком є заступлені ріжними алькілями. На пр. ізобутан означуєся як тріметільметан, ізопентан як діметільетільметан а третий ізомерний пентан як тетраметільметан (пор. формули на стор. 28).

„о. н." означує насичені нормалвьні угльоводні закіченням *„ан"*. У вугльоводнів з лянцюгами розгалуженими означується найдовший ланцюг як головний, і число атому вугля цего ланцюга, на котрім є прилучепий коротший ланцюг; напр.:

$$\overset{1.}{CH_3}-\overset{2.}{CH_2}-\overset{3.}{CH}(\overset{|}{CH_3})-\overset{4.}{CH_2}-\overset{5.}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$$

3-метільгексан.

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}(\overset{|}{CH_3})-\overset{3.}{CH_2}-\overset{4}{CH}(\overset{|}{C_2H_5})-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$$

2-метіль-4-етільгексан.

З гомольоґічного ряду параффінів є знані вугльоводні від першого члена, метану CH_4 аж до 35, нентатріаконтану $C_{35}H_{72}$ з деякими перервами. Найвисший член знаний є гексаконтан або діміріціль C_{60} H_{122}, з нормальним ланцюгом.

Перші 4 члени ряду є при звичайній температурі гази, слідуючі є течи, яких точка вару з числом атомів вугля в молєкулі підвисшуєся, висші члени, від $C_{16}H_{34}$ є при звичайній температурі тіла тугі, яких точки таня підвисшуються з числом атомів

вугля в молекулі. Найвисший знаний вугльоводень, гексаконтан тане при 101° (Пор. перегляд).

Параффіни нерозпускаються у воді; в алькоголю розпускаються газові мало, течні добре, тугі тяжко; в етеру розпускаються легко аж до вугльоводня $C_{27}H_{56}$.

В хемічнім напрямі є параффіни визначені цим, що не порушуються ані енергічними реаґенціями, н. пр. кислотою азотною навіть димлячою, сірчаною, хромною, також мішаниною кислоти сірчаної димлячої і азотної особливо при звичайній температурі і навіть при загріванню. З цеї причини, що виказують так мало „хемічного свояцтва“, що є нереактівні згл. так мало актівні, названо їх параффінами (parum affinis).

Але гальоґени хльор і бром ділають на них: сполучуються з їх воднем, який відлучуєся в подобі гальової кислоти, а на місце водня вступає гальоґен. Цим способом витворюються гальові субстітуційні продукти вугльоводнів. Напр.:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3 \cdot Cl + HCl.$$

Витворені злуки, які складаються з алькілю і гальоґену, як на пр. ту наведений метільхльорід $CH_3 \cdot Cl$, називаються гальоґеналькілями або алькільгальоґенами. Цих злук уживаєся богато при хемічних сінтезах.

У низших членів ряду параффінів можна постепенно усі водні заступити хльором, так що одержаться злуки: CCl_4, C_2Cl_6, C_3Cl_8.

Насичені вугльоводні находяться гойно в природі, в мінеральнім олію: нафтовій ропі. Американський олій (Пенсильванія, Канада і и.) складаєся майже виключно з насичених вугльоводнів: від найнизших до найвисших членів. Земний віск або озокеріт, який находиться в Галичині (Борислав, Старуня) також в Баку, є мішаниною цих високих тугих вугльоводнів. Кавказський мінеральний олій має инший склад: він складаєся головно (80—90%) з вугльоводнів циклічних, ароматичних і нафтенів C_nH_{2n}, (пента- і гексаметілєнів). Німецькі нафтові ропи близяться по більшій части ропі американській. Галицькі ропи мають склад посередній. Усі ропи містять завсігди теж ароматичні злуки, орґанічні кислоти, злуки сірки і п.

Нафтову ропу перероблюють в дестіллярнях, в яких дестіллюють єї з котлів фракціоновано. Звичайно виробляють найсамперед 3 фракції:

I. Фракція, яка кипить між 30—40° і 150°.

II. Фракція, **властива нафта (гас),** яка служить до освітлювання і т. д. кипить між 150° і 300°.

III. Фракція складаєся з „тяжких оліїв“, які киплять при температурах висше 300°.

В котлах лишаєся злишок, подібний до смоли.

Перша фракція дестіллюєся фракціоновано ще раз і цим способом виробляються з неї головно 3 продукти:

1. **Петролеовий етер, петрольетер** або ґазолін, який кипить при 30°—60°. Є це теча безбарва, яка має запах нафти і є дуже легко запальна. У воді нерозпускаєся. Служить до екстракції товщів і инших злук в лябораторіях, в терапії замість етеру, щоби викликати льокальну нечутливість, яка настає наслідком сильного охолодження при випаровуванию легколеткої течи.

2. **Бензін** кипить між 50°—90°. Служить як топиво про бензінові мотори, до чищення плям, до розпускання ріжних злук.

3. **Ліґроін** кипить між 90°—120°, служить в хемічних фабриках і лябораторіях як розчинник товщів, оліїв, живиць і п.

Другу фракцію, властиву нафту рафінують: мішають з конц. кислотою сїрчаною і цею мішаниною проводять воздух під тиском; опісля вимивають лугом і дестіллюють знов. Окрім цего, як що треба, віднімаєся ій сїрка загріванням з окисами металлів (CuO, Fe_2O_3), котрі перемінюються на сульфіди. Нафта недостаточно очищена, зокрема як що містить вугльоводні легко леткі і тому легко запальні, є небезпечна при свіченню в звичайних лямпах до освітлювання.

З третьої фракції, т. зв. тяжких оліїв, які киплят понад 300°, виробляють мазі до машин. Ці олії є як мазі далеко ліпші як товщі, тому що товщі розкладаються, і тоді порушують металічні части машин.

З цеі фракції виробляють також вазелін; є це біла або жовтава, до мягкого товщу подібна матерія, яку давнійше виробляли відпарюванням особливо мало забарвленої американської ропи при можливо найнизшій температурі в струї воздуху і жовті препарати відбарвляли звірячим вуглєм. Вазеліну уживаєся богато в техніці і в домівствах, до мазання металічних предметів, як мазї і в терапії до виробу мастий і п. Третьої фракції уживаєся богато безпосередно теж як палива.

Зовсім подібні продукти, як мінералні олії, що находяться в природі, можна одержати сухою дестілляцією (т. є. загріванням в ретортах без приступу воздуху) дерева, торфу, бурого і чорного вугля і бітуменових лупаків. Якість цих продуктів є дуже залежна не лише від сирого матеріялу, але також і то головно від температури, при якій відбуваєся суха дестілляція. До тепер був цей виріб такий, що продукти дестілляції занадто перегрівалися, тому що стикалися з розпаленими стінами реторт і через це підлягали секундарним змінам, так що витворювалося з них богато ціклічних, ароматичних, (бензольових) злук, з яких головно складаєся дьоготь. Нові досліди показали, що при дестілляції при розмірно низкій температурі: 350°—500° і зни-

женім тиску можна одержати дестіллят, який складаєся головно з параффінів. Витворюєся петрольетер, бензіни,лігроіни і дьоготь „низкої температури або „дьоготь первісний“, який складаєся особливо з нафтенів і параффінових олііъ а бензолі майже зовсім не витворюються. Таким способом є отже можливо майже всі вугльоводні мінерального олію з вугля штучно добувати.

Технічні препарати, які складаються з висших насичених вугльоводнів, є такі:

Вазелін, о котрім уже була згадка.

Парафін є субстанція біла, без смаку, запаху, туга; єї точка таня колихає між 40° і 100°. Парафін складається з висших членів насичених вугльоводнів. Низші члени цеї мішанини, почавши від $C_{18}H_{40}$ крісталлізують в великих прозорих листах, висші є зернисто крісталлічні, проглядні, ще висші непрозорі маси, подібні до воску. Ріжні препарати цеї мішанини мають отже ріжний склад, ріжний вигляд, ріжні точки таня і вару.

Парафін виробляється з дьогтю виробленого сухою дестіляцією перше згаданих матерій, особливо бурого вугля. При повтореній дестілляції дає цей доьготь 1. олій до освітлювання, 2. олій мазьовий, 3. парафінові олії, з котрих дальшим відділюванням і чищенням вилучується тугий парафін і 4. асфальт, який лишається в ретортах.

Парафіну уживаєся до виробу свічок, консервования дерева, до виробу запалок і п.

Асфальт, чорна смола є продуктом природним від давна знаним, який находиться в Трінідаду, на Кубі, в Індіах і и., котрий витворився очевиднячки учинком воздуху на висші вугльоводні мінерального олію. Асфальту уживаєся богато в техніці до асфальтования доріг, хідників і п.

Церезін є продукт, який виробляють з озокеріту (ст. 31) котрий находиться в подобі бурих, аж чорних мас у верствах грубих 20 аж 100 м. під земною поверхнею. Тепер відділюють єго від примішок „витоплюванням“ (давнійше дестілляцією); опісля чистять буру масу натроновим лугом, потім кислотою сірчаною, відбарвлюють вуглєм і вибілюють (бліхують) і одержують на кінець в подобі білої маси, подібної до воску, яка називається церезіном; уживаєся до подібних цілий як парафін.

Виріб метану і гомольоґів.

1. Сухою дестілляцією бурого і инших родів вугля, дерева, бітуменових лупаків витворюється мішанина ґазових, течних і тугих вугльоводнів. Загріванням товщу на висшу температуру за тиску одержано мішанину параффінів, зовсім подібну до ропи нафтової. Є це експеріментальним доказом погляду, що мінеральний

олій витворився з товщу колишньої фавни, особливо риб морських діланнням високої температури при високім тиску верстов земних. Инша думка є така, що витворився з великих мас діатомацеїв, котрі в давнійших геольогічних періодах находилися в великих масах на землі.

Хоть мимохідь треба згадати, що є ще инші погляди як витворилася нафта: а саме, що походить з колишньої буйної фльори. Знов гіпотеза Менделѣєва є така, що є походження мінерального і твориться діланням води на розжарений карбід зеліза в глибинах землі.

2. В лябораторіях виробляється метан звичайно загріванням натріумацетату з натроновим вапном:

$$CH_3—COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3.$$

3. Вигідно можна виробляти метан з алюміниумкарбіду розкладом водою:

$$C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3.$$

4. З гальоґеналькілів діланням водня при зроду:

$$CH_3J + H_2 = CH_4 + JH.$$

5. Безпосередним сполученням вугля з воднем: діланням елєктричного луку в атмосфері водня (побіч ацетілєну):

$$C + H_4 = CH_4.$$

6. З йодалькілів відстороненням йоду, н. пр. натріем; увільнені алькілі сполучуються на вугльоводень, який має в молєкулі більше атомів вугля, як алькіль, який реаґував, напр.:

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + 2\,Na = 2\,NaJ + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = C_2H_6;$$

$$\begin{matrix} C_2H_5J \\ C_2H_5J \end{matrix} + 2\,Na = 2\,NaJ + \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} = C_4H_{10}.$$

7. Одно- і двоокис вугля зредукується на метан проводженням мішанини їх з воднем через нікель, загрітий на 250°—300°:

$$CO + H_6 = CH_4 + H_2O;\ CO_2 + H_8 = CH_4 + 2\,H_2O.$$

8. З алькоголів, альдегідів, кетонів і масних кислот витворюються параффіни редукцією йодоводнем, напр.:

$$C_{15}H_{31} \cdot COOH + 6\,HJ = 2\,H_2O + 3\,J_2 + C_{15}H_{31} \cdot CH_3$$

кисл. пальмітінова. гексадекан.

9. Розкладом цинкметілю $Zn(CH_3)_2$ водою або маґнезіумметільйодіду $JMg \cdot CH_3$ водою або сальміяком витворюється метан:

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,CH_4;$$
$$JMg \cdot CH_3 + H_2O = MgJ \cdot OH + CH_4,$$
$$2\,JMg \cdot CH_3 + NH_4Cl = 2\,CH_4 + NH_2 \cdot MgJ + MgJCl.$$

Методами 2, 4, 6, 8, 9 можна виробляти загалом усі насичені вугльоводні анальоґічно як при наведених реакціях — треба лише ужити при реакціях відповідних гомольоґічних злук.

Насичені вугльоводні витворюються з ненасичених аддіцією водня.

Власности метану пор. Неорґанічна Хемія.

Малі кількости метану можна доказати цим способом, що метан учинком озонізованого кисня перемінюється на формальдегід, CH_2O, який легко пізнати характеристичними реакціями (пор. формальдегід):

$$CH_4 + 2\,O_3 = CH_2O + H_2O + 2\,O_2.$$

II. Вугльоводні ненасичені. C_nH_{2n}.

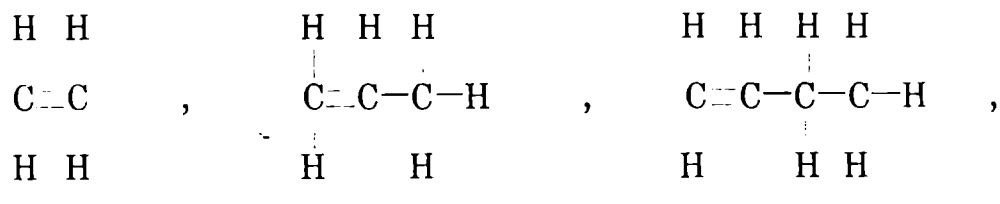
Алькілєни або олєфіни.

Загальна формула цих вугловоднів C_nH_{2n} ріжниться від формули вугльоводнів насичених цим, що має о 2 атоми водня менше. Так як у параффінів є і у цих вугльоводнів атоми вугля з собою вязані на ланцюги відчинені а саме або рівні або розгалужені, так що треба відріжняти теж вугльоводні нормальні і ізовугльоводні.

Алькілєни означуються подібно як параффіни, лише назви їх кінчаться на „ілєн“: етілєн, пропілєн, бутілєн, амілєн ітд.

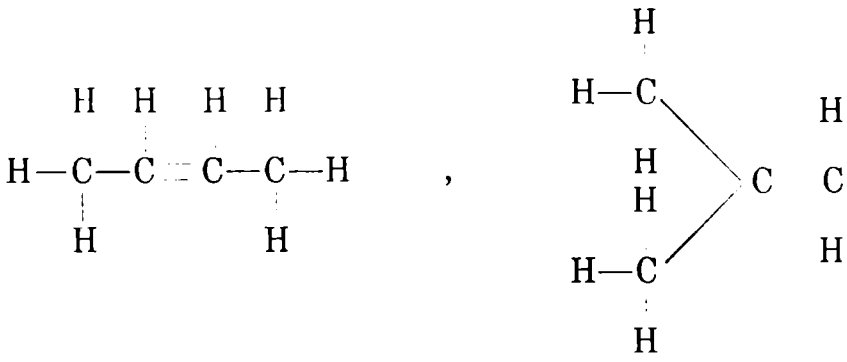
Хемічна констітуція їх характеризується подвійним вязанням двох атомів вугля. Воно називається вязанням етілєновим, або етеновим. Поодинокі члени цего ряду виказують такі структурні формули:

етілєн C_2H_4 пропілєн C_3H_6 α-бутілєн C_4H_8



т. є. $CH_2=CH_2$, $CH_2=CH-CH_3$, $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

β- бутілєн C_4H_8 ізобутілєн C_4H_8



$CH_3-CH=CH-CH_3$ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH_2$ ітд.

Подвійне вязання 2 атомів вугля у алькілєнів і у злук, які від них виводяться, котрим ці злуки ріжняться від злук насичених, не можна вважати за міцнійше сполучення 2. атомів вугля, як вязання просте. Навпаки досьвід вказує, що молєкули ненасичених злук розпадаються на місци подвійного вязання. Напр. учинком оксідаторів розривається вугльовий ланцюг власне на місци подвійного вязання.

Так само є і з вязанням потрійним: і це вязання не можна собі уявляти міцнійшим, як просте вязання — навпаки воно є слабше.

Ця справа не є напевно вияснена, але можна єї собі так уявити: Уже перед тим була зясувана гіпотеза, що 4 аффінітети атому вугля ділають від єго поверхні зовсім рівномірно у 4. напрямах, так якби виходили з осередку тетраедру до єго 4. кутів. Як що 2 атоми вугля є звязані простим вязанням, ділають на себе аффінітети цих 2. атомів подібно як бігуни маґнету. Як що але вязання просте переміниться на подвійне, мусить напрям аффінітетів відхилитися від первісного їх напряму. Як що уявити собі аффінітети в подобі ліній, вони мусять зігнутися, наколи настає подвійне вязання (порівн. моделї) і наслідком цего настає на поверхні атомів „напруга“, т. є. змагання аффінітетів вернути назад до первісного напряму. Це і є причиною, чому подвійне вязання лекше розривається.

Причина, чому у етілєну і єго гомольоґів теорія приймає подвійне вязання, є така: емпірична формула етілєну C_2H_4 могла-

би мати таку структуру, що у 4-вартісних атомів вугля лишилибися ненасичені 2 валєнції:

I. CH_3 — CH або II. CH_2 — CH_2

або що валєнції, які не є спотребовані на вязання атомів водня, спотребуються на взаімне, друге вязання обох атомів вугля, які одним вязанням є вже сполучені:

III. CH_2 — CH_2

Перший узір треба відкинути з цеї причини, що в етілєнброміді $C_2H_4Br_2$, який витворюється з етілєну адіціею брому, находяться оба атоми Br на обох атомах вугля:

CH_2Br — CH_2Br.

Другий узір з вільними аффінітетами на обох атомах вугля не є a priori вилучений, але також не є імовірний. Колиби в молєкулах ненасичених вугльоводнів істнували вільні валєнції, мусілиби пречінь істнувати також ненасичені вугльоводні від CH_4, т. є. $-CH_3$, $=CH_2$ і $\equiv CH$. Такі злуки але не істнують, тому що при усіх реакціях, при котрих увільниться скуплення $-CH_3$, $=CH_2$ $\equiv CH$, витворюється зараз з 2. таких скуплень злука CH_3-CH_3, (пор. реак. 6. на стор. 34) або $CH_2=CH_2$, зглядно $CH\equiv CH$. Отже ненасичені валєнції атому вугля мають нахил насититися зараз ненасиченими валєнціями другого атому.

Колиби істнували вугльоводні з буцім то вільними аффінітетами, не булоби можливо зрозуміти, чому не істнують вугльоводні напр. загальної формули C_nH_{2n+1}, або C_nH_{2n-1}, або C_nH_{2n-3} ітд., але завсігди з паристим числом. Не є знаний жадний вугльоводень з валєнцією ніби то вільною лише одною, або з 3., або з 5. ітд., лише завсігди з 2., 4., 6. ітд.

Теж не можнаби зрозуміти, чому ці ніби то вільні аффінітети находяться завсігди лише на двох сусідних атомах вугля, які є побіч себе, але ніколи не находяться на атомах віддалених. Це можна напр. цим способом доказати, що при аддіції гальоґенів витворюється завсігди злука, яка має оба атоми гальоґену на 2. атомах вугля, котрі находяться побіч себе, а не на атомах віддалених.

Перегляд олефінів.

Форм. емп.	Назва	Формула структурна	Точка таня	Точк вар
C_2H_4	етілєн (етен)	$CH_2 = CH_2$		−10
C_3H_6	пропілєн (пропен)	$CH_3—CH = CH_2$		−50
C_4H_8	бутілєн норм. (бутен [1])	$CH_3—CH_2—CH = CH_2$		− 5
C_4H_8	псевдобутілєн (бутен [2])	$CH_3—CH = CH—CH_3$		+ 1
C_4H_8	ізобутілєн (2-метіль-пропен)	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH_2$		+ 6
C_5H_{10}	амілєн норм. (пентен [1])	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$		40
C_5H_{10}	β-амілєн (пентен [2])	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH—CH_3$		36
C_5H_{10}	γ-амілєн (2-метільбутен [1])	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\dot{C}H_3}{C} = CH_2$		32
C_5H_{10}	ізопропільетілєн (2-метільбутен [3])	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH = CH_2$		21
C_5H_{10}	тріметільетілєн (2-метільбутен [2])	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH \cdot CH_3$		37
C_6H_{12}	гексілєн норм. (гексен [1])	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2\,CH_2 \cdot CH = CH_2$		68
C_6H_{12}	метільпропільетілєн (гексен [2])	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_3$		67
C_6H_{12}	псевдобутільетілен (3-діметільбутен [1])	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH = CH_2$		57
C_6H_{12}	тетраметільетілєн (2, 3-діметільбутен [2])	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$		73
C_6H_{12}	діметільетільетілєн (2-метільпентен [2])	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$		66
C_6H_{12}	метільетільпропілєн (3-метільпентен [3])	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C = CH \cdot CH_3$		70
C_7H_{14}	гептілєн норм. (гептен [1])	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH = CH_2$		98
C_8H_{16}	октілєн норм. октен [1])	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH = CH_2$		124
C_9H_{18}	нонілєн (2-метіль-октен [1])	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\dot{C}H_3}{C} = CH_2$		142
$C_{10}H_{20}$	децілєн норм. (декен [1])	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH_2$		172
$C_{11}H_{22}$	ундецілєн (ундекен) з нафти	—		196
$C_{12}H_{24}$	додецілєн додекен [1])	$CH_3(CH_2)_9 \cdot CH = CH_2$	−31·5	
$C_{13}H_{26}$	тридецілєн (тридекен) з нафти	—		232
$C_{14}H_{28}$	тетрадецілєн норм. (тетрадекен [1])	$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH = CH_2$	−12	
$C_{16}H_{32}$	гексадецілєн норм. (гексадекен [1])	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH = CH_2$	+ 4	
$C_{18}H_{36}$	октадецілєн норм. (октадекен [1])	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH = CH_2$	+18	
$C_{27}H_{54}$	церотен (дест. хінського воску)	—	+57–58	
$C_{30}H_{60}$	мелєн (дест. звич. воску)	—	+62	

Усі ці помічення висвітлюються зовсім вдоволяючо лише подвійним вязанням 2. атомів вугля що є побіч себе — як зясовує формула III. Так само стоїть справа також з вязанням потрійним.

Таку саму емпіричну формулу як олєфіни мають теж вугльоводні ізомерні, які не витворюють ланцюгів відчинених, лише ланцюги кругові: вугльоводні метілєнові або нафтени. Вони мають зовсім відмінні власности хемічні і фізикальні. О цих вугльоводнях буде пізнійше бесіда.

Число ізомерів є у олєфінів більше як у параффінів, тому що уже у бутілєну подвійне вязання може бути уміщене на ріжних місцях ланцюга. З цеї причини являється бутілєн в 3. ізомерних формах, (стор. 36.) амілєн в 5. і т. д. (пор. перегляд). Олєфіни мають подібні фізикальні власности як параффіни: найнизші члени ряду є ґази, амілєн, і висші є течи, октадецілєн, і висші є тіла тугі. Розпускаються в алькоголю і в етеру і є у воді нерозпустні.

В хемічнім напрямі ріжняться значно від параффінів передусім цим, що сполучуються адділєю з воднем, з гальовими кислотами (ClH, BrH, JH), з гальоґенами (Cl, Br, J), з кислотою сульфатовою і и. Гідроґенізація т. є. прилучування водня до олєфінів проводилася давнійше загріванням з йодоводнем — тепер уживається далеко вигіднійше самого водня, але за присутности каталізаторів: роздробленого ніклю (при висшій температурі), а особливо металлів з гуртка плятинових металлів, плятини, кольоідного паллядія. Цих нових метод уживаєся тепер богато до гідроґенізації ненасичених злук загалом.

Згадані адділійні реакції алькілєнів перебігають напр. так:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 = CH_3{-}CH_3$$
етан,

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl$$
етілєнхльорід,

$$CH_2{=}CH_2 + JH = CH_3{-}CH_2J$$
етільйодід,

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 = CH_3{-}CH_2{-}O{-}SO_2{-}OH$$
кислота етільсульфатова.

З кислотою гіпохльорітовою витворюють олєфіни т. зв. хльоргідріни:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH_2 + HO\cdot Cl = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH){-}CH_2Cl$$
ізобутілєн ізобутілєнхльоргідрін.

Олєфіни сполучуються теж з трі- і тетраоксідом азоту, з нітрозільхльорідом і нітрозільбромідом; витворюють так: нітрозіти, згл. нітрозати, згл. нітрозохльоріди і нітрозоброміди, напр.:

$(CH_3)_2:C=C:(CH_3)_2 + N_2O_3 = (CH_3)_2:C(NO_2)-C(NO):(CH_3)_2$

тетраметільетілєн — тетраметільетілєннітрозіт;

„ $+ N_2O_4 = (CH_3)_2:C(O_2NO)-C(NO):(CH_3)_2$

тетраметільетілєннітрозат;

„ $+ NOCl = (CH_3)_2:C(Cl)-C(NO):(CH_3)_2$

тетраметільетілєннітрозохльорід;

„ $+ NOBr = (CH_3)_2:C(Br)-C(No):(CH_3)_2$

тетраметільетілєннітрозобромід.

З озоном витворюють озоніди, які є експльозівні, напр.:

$(CH_3)_2:C=C:(CH_3)_2 + O_3 = (CH_3)_2:C(O\cdot O\cdot O)-C:(CH_3)_2$

тетраметільетілєн. — тетраметільетілєнозонід.

Від параффінів ріжняться олєфіни також цим, що оксідуються легко, напр. каліумперманганатом, кислотою хроматовою. На місци, де є подвійне вязання, ланцюг вугля розривається і витворюються 2 продукти оксідації, або при обережній оксідації, як що ланцюг не розірветься, входять до молєкули 2 гідроксілі і витворюються двоситні алькоголі:

$$CH_2=CH_2 + H_2O + O = CH_2(OH)-CH_2(OH).$$

Олєфіни полімерізуються легко (учинком напр. розрідженої кислоти сірчаної, хльоріду цинку). Напр. ізобутілєн перемінюється на діізобутілєн:

$$(CH_3)_2>C=CH_2 + H_2C=C<(CH_3)_2 = (CH_3)_2>C(CH_3)-CH=C<(CH_3)_2.$$

При загріванню за тиску олєфіни витворюють нафтени.

Олєфіни витворюються при ріжних реакціях:

1. Сухою дестілляцією дерева, бурого, камінного вугля і и. побіч инших продуктів;

2. Загально виробляються олєфіни з односитних алькоголів відняттям води (конц. кисл. сульфатовою, цинкхльорідом, кисл. фосфатовою, оксалевою; добрим каталізатором є в цім випадку глина при 300°), напр.:

$$\underset{\text{етільалькоголь}}{CH_3-CH_2-OH} = \underset{\text{етілєн}}{CH_2=CH_2} + H_2O.$$

3. З гальогеналькілів, найліпше йодалькілів повстають учинком алькоголічного лугу каліового або натріового:

$$\underset{\text{етільйодід}}{CH_3-CH_2\cdot J} + KOH = \underset{\text{етілєн.}}{CH_2=CH_2} + JK + H_2O$$

4. Елєктролізою солей каліових декотрих насичених двоситних кислот, напр. каліумянтарату:

$$\begin{matrix} CH_2-CO_2K \\ | \\ CH_2-CO_2K \end{matrix} \quad \begin{matrix} HOH \\ + \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2 + 2\,KOH + H_2.$$

Етілєн пор. неорган. хемія.

III. Вугльоводні ненасичені C_nH_{2n-2}

Аллєни і ацетілєни.

Загальна формула цих вугльоводнів вказує, що вони мають в молєкулах 2 атоми водня менше як олєфіни а 4 атоми водня менше як параффіни. Вони розділюються на 2 ізомерні ряди:

1. вугльоводні, котрі мають в молєкулах 2 подвійні, етілєнові вязання, напр. $H_2C=C=CH_2$, т. зв. аллєни, або діолєфіни і

2. вугльоводні, які мають одно потрійне вязання, напр. $CH\equiv CH$, названі після першого члена ряду ацетілєну, ацетілєнами.

I. Аллєни або діолефіни.

Ці вугльоводні мають подібні власности як олєфіни. Від ізомерних ацетілєнів ріжняться головно цим, що не вйтворють як ці (гл. там) злук з мідю і зі сріблом, але дають осади зі субліматом.

Витворюються з означених трібромпараффінів відщепленням BrH і Br, напр.:

$$\underset{\text{трібромпропан}}{CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2Br} + KOH = KBr + H_2O + \underset{\text{дібромпропілєн}}{CH_2{=}CBr{-}CH_2Br}$$

$$\underset{\text{дібромпропілєн}}{CH_2{=}CBr{-}CH_2Br} + Zn = \underset{\text{аллєн.}}{CH_2{=}C{=}CH_2} + ZnBr_2$$

З цеї реакції виводиться їх констітуція.

Аллєни витворюються також з фосфатів діамінів (гл. там) і и.

Сюди належать:

Аллєн $CH_2{=}C{=}CH_2$; ґаз; виробляється з трібромпропану (реакція перед тим наведена).

Ерітрен, 1, 3-дівініль $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ витворюється з ерітріту (гл. цей) загріванням з кислотою муравинною, а теж при инших пірореакціях. Виробляється проводженням пари амільалькоголю розжареною рурою.

Піперілєн $CH_2{=}CH{-}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ витворюється анальоґічно з піперідіну; ґаз.

Ізопрен, β-метільдівініль $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$ витворюється сухою дестілляцією кавчуку; теж при проводженню терпентинового олію розжареною рурою. Теча т. вару 37°, виробляється сінтетично ріжними методами, напр. з β-метіль-тетраметілєндіаміну: $NH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ відщепленням 2 мол. NH_3:

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 - 2NH_3 = CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} \cdot CH_2{=}CH_2,$$

або з тріметільетілєндіброміду відщепленням 2 BrH:

$$\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{\wedge}{C}}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} - 2BrH = CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

При полімерізації витворює кавчук. Це питання буде в статті о кавчуку обговорене.

II. Ацетілени або алькіни.

Ацетілєни витворюються:

1. При сухій дестіляції органічних матерій побіч вугльоводнів з перед цим згаданих рядів;

2. з гальових злук загальної формули $C_nH_{2n}Br_2$ або $C_nH_{2n-1}Br$ відщепленням гальоводня алькоголічним гідроксідом каліовим, напр.:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2\,BrH; \quad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + BrH;$$

3. з альдегідів і кетонів, які фосфорнентахльорідом перемінюються на діхльорпараффіни, з котрих відщеплюється лугом хльороводень, напр.:

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3{-}CO{-}CH_3} \rightarrow \underset{\text{діхльор(2)пропан}}{CH_3{-}CCl_2{-}CH_3} \rightarrow \underset{\text{метільацетілєн.}}{CH_3{-}C{\equiv}CH}$$

4. Ацетілєн витворюється безпосередно з первнів елєктричним луком: $C_2 + H_2 = C_2H_2 - 51\,Cal$; звичайно він виробляється розкладом калціумкарбіду водою: $CaC_2 + 2\,H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$.

Ацетілєни мають подібні фізикальні власности як параффіни і олєфіни: низші члени є гази; кротонілєн C_4H_6 і слідуючі є течи, $C_{16}H_{30}$ і $C_{18}H_{34}$ є тугі.

Також в хемічнім напрямі є подібні до олєфінів; сполучуються а д д і ц і є ю з воднем, гальоґенами і гальоводнями. При цім витворюються найсамперед олєфіни, опісля параффіни, згл. їх деріївати, напр.

$$\underset{\text{ацетілєн}}{CH{\equiv}CH} + H_2 = \underset{\text{етілєн}}{CH_2{=}CH_2}; \quad \underset{\text{ацетілєн}}{CH{\equiv}CH} + 2H_2 = \underset{\text{етан;}}{CH_3{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{ацетілєн}}{CH{\equiv}CH} + BrH = \underset{\text{вінільбромід}}{CHBr{=}CH_2}; \quad \underset{\text{вінільбромід}}{CHBr{=}CH_2} + BrH = \underset{\text{діброметан.}}{CHBr_2{-}CH_3}$$

Ацетілєни п о л і м е р і з у ю т ь с я, напр. ацетілєн C_2H_2 на бензоль C_6H_6, діметільацетілєн C_4H_6 на гексаметільбензоль $C_{12}H_{18}$. Є це переміна тіл аліфатичних на ароматичні злуки, які головно так витворюються при виробі світляного ґазу і находяться в дьогтю. Переміна настає діланням високої температури.

Ацетілєн і єго моноалькільові субстітуційні продукти типу: $R \cdot C{\equiv}CH$ виказують х а р а к т е р и с т и ч н у р е а к ц і ю; з аммоніакальним розчином солий м і д я в и х або с р і б л о в и х витворюють кріcталлічні злуки, напр.: C_2Cu_2 (к у п р о а ц е т і л є н а т), які є ви-

бушні, а при загріванню з кислотою сільною вибавляють первісні вугльоводні. Реакція купроацетілєнатова є чутлива і служить до доказування дуже малих кількостий ацетілєну.

Прилученням води до ацетілєну за помочю каталізаторів (солий ртути) витворюється ацетальдегід $CH_3—CHO$, який легко перемінюється на кислоту оцтову (оксідацією) $CH_3—COOH$:

$$CH{\equiv}CH + H_2O = CH_3—CHO \rightarrow CH_3—COOH.$$

Є це прінціп сінтетичного виробу кислоти оцтової з ацетілєну.

О виробі, власностях і уживанню ацетілєну до освітлювання гл. стат. ацетілєн в неорганічній хемії.

IV. Вугльоводні ненасичені C_nH_{2n-4} і C_nH_{2n-6}.

Окрім ненасичених вугльоводнів, о котрих була бесіда, істнують ще вугльоводні, котрі мають ще менше водня напр.:

діацетілен $CH{\equiv}C—C{\equiv}CH$, т. є C_4H_2;

діпропаргіль $CH{\equiv}C—CH_2—CH_2—C{\equiv}CH$, т. є C_6H_6 і п.

Останній є ізомерний з бензольом, який має також формулу C_6H_6, але вязання атомів вугля ціклічне.

Номенклятура ненасичених вугльоводнів.

„О. н.“ означує олєфіни закінченням *„ен“*: етен, пропен, бутен, пентен, гексен, гептен, октен ітд. Місце, де є подвійне вязання означується числом першого атому вугля, подвійно вязаного, напр.:

$$\overset{1.}{CH_3}—\overset{2.}{CH_2}—\overset{3.}{CH_2}—\overset{4.}{CH}{=}\overset{5.}{CH},$$

пентен (4)

$$\overset{1.}{CH_3}—\overset{2.}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}}—\overset{3.}{CH_2}—\overset{4.}{CH}{=}\overset{5.}{CH_2}$$

2-метільпентен (4).

Вугльоводні, які мають в молєкулах 2 або 3 подвійні вязання, називаються „дієни“, згл. „тріени“, напр.:

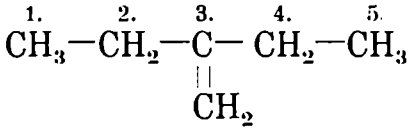
$$\overset{1.}{CH_2}{=}\overset{2.}{CH}—\overset{3.}{CH_2}—\overset{4.}{CH_2}—\overset{5.}{CH}{=}\overset{6.}{CH_2}$$

діалліль або гексадієн (1, 5).

Перегляд ацетіленів.

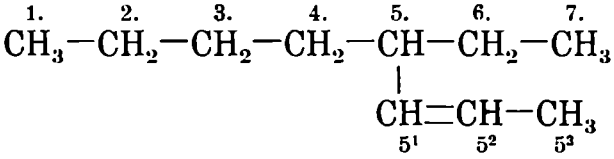
Форм. емпір.	Назва	Формула структурна	Точка таня	Точка вару
C_2H_2	ацетілєн, етін	$CH \equiv CH$		—83°
C_3H_4	аллілєн, метільацетілєн, пропін (1)	$CH \equiv C-CH_3$		газ
C_4H_6	етільацетілєн, бутін (1)	$CH \equiv C-CH_2-CH_3$		+18°
„	кротонілєн, діметіль-ацетілєн, бутін (2)	$CH_3-C \equiv C-CH_3$		+27·5°
C_5H_8	пропільацетілєн, пентін (1)	$CH \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$		+48·5°
„	ізопропільацетілєн, 2-метільбутін (3)	$CH \equiv C-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$		+28·5°
„	валєрілєн, пентін (2)	$CH_3-C \equiv C-CH_2-CH_3$		+56°
C_6H_{10}	бутільацетілєн, гексін (1)	$CH \equiv C-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		+71°
„	метільпропільацетілєн, гексін (2)	$CH_3-C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		+83·5°
C_7H_{12}	енантіліден, гептін (1)	$CH \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		+100·5°
„	метільбутільацетілєн, гептін (2)	$CH_3-C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		+112°
„	етільпропільацетілєн, гептін (3)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		+105·5°
C_8H_{14}	капріліден, октін (1)	$CH \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		+131·5°
„	метільамільацетілєн, октін (2)	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		+133·5°
$C_{12}H_{22}$	децільацетілєн, додекін (1)	$CH \equiv C \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_3$		+95°—97°
„	додекіліден, додекін (2)	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$		+105° при 15 мм.
$C_{14}H_{26}$	додецільацетілєн, тетрадекін (1)	$CH \equiv C \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH_3$		+128° при 15 мм.
„	метільундецільацетілєн, тетрадекін (2)	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_3$		+134° при 15 мм.
$C_{16}H_{30}$	тетрадецільацетілєн, гексадекін (1)	$CH \equiv C \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_3$		+155° при 15 мм.
„	цетілєн, гексадекін (2)	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_{12} \cdot CH_3$	20°	+160° при 15 мм.
$C_{18}H_{34}$	гексадецільацетілєн, октадекін (1)	$CH \equiv C \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH_3$	26°	+180° при 15 мм.
„	метільпентадецільацетілєн, октадекін (2)	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$	30°	+184° при 15 мм.

Як що подвійне вязання находиться між атомом вугля головного лянцюга і атомом вугля лянцюга побічного, означується головний лянцюг закінченням „*ан*“, побічний „*ен*“, напр.:



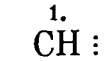
пентанметен (3).

Як що подвійне вязання є в побічнім ланцюгу, дістає він закінчення „*еніль*“, напр.:

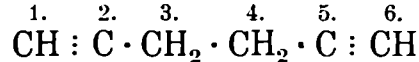


гептанпропеніль (5^1),

Ацетілєни мають закінчення „і н“: етін, пронін, бутін, пентін, гексін ітд.; вугльоводні з 2. вязаннями потрійними „д і і н“, з 3. „т р і і н“, напр.:

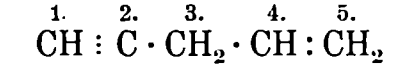


аллілєн або пропін



діпропаргіль або гексадіін (1, 5).

Назви вугльоводнів, які мають вязання подвійне і потрійне, кінчаться на „*енін*“, напр.:



пентенін (4, 1).

Галіди вугльоводнів.

Виводяться від вугльоводнів насичених і ненасичених цим способом, що в вугльоводнях є один, два і більше атомів водня заступлених гальогеном (Cl, Br, J). В природі їх нема — є це отже виключно злуки вироблені штучно. В органічній хеміі грають вони дуже важну ролю: належать до найважнійших матерій, з котрих органічні злуки виробляються штучно. Декотрі (хльороформ, йодоформ і и.) є дуже цінними ліками.

I. Гальоґенпараффіни

витворюються ріжними реакціями:

1. З вуглеводнів безпосередно учинком гальоґенів. Цеї методи уживається мало коли, тому що дає звичайно лише мішанини ізомерних і ріжно субстітуованих злук, які тяжко від себе відділити. Хльор ділає особливо енерґічно на світлі сонішнім і за присутности каталізаторів J, Fe, $SbCl_3$, бром особливо за тепла і присутности $AlBr_3$, йод лише за присутности тіл, які відсторонюють JH (HgO, HJO_3 і и.) Перебіг реакцій є напр. такий:

$$C_2H_6 + Cl_2 = ClH + C_2H_5 \cdot Cl$$ монохльоретан,

$$C_2H_6 + Br_2 = BrH + C_2H_5 \cdot Br$$ моноброметан і т. д.

2. З вуглеводнів ненасичених аддіцією гальоґену або гальоводня, напр.:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl$$ етілєнхльорід,

$$CH_2{=}CH_2 + BrH = CH_3{-}CH_2Br$$ етільбромід і т. д.

3. Найчастійше виробляються з алькоголів заступленням ґідроксілю гальоґеном, або вчинком гальових кислот (HCl, HBr, HJ) або гальових злук фосфору (напр. PCl_3 PCl_5), напр.:

$$C_2H_5 \cdot OH + JH = H_2O + C_2H_5 \cdot J$$
етільалькоголь — етільйодід,

$$3\,C_2H_5 \cdot OH + PCl_3 = H_3PO_3 + 3\,C_2H_5 \cdot Cl$$
етільалькоголь — етілхльорід і т. д.

4. Подібно витворюються з альдеґідів і кетонів, у котрих атом кисня заступається 2 атомами гальоґену, напр.:

$$CH_3{-}CH{:}O + PCl_5 = POCl_3 + CH_3{-}CHCl_2$$
ацетальдеґід — етіліденхльорід,

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + PCl_5 = POCl_3 + CH_3{-}CCl_2{-}CH_3$$
діметілкетон — хльорацетоль.

5. З діметіль- і діетілсульфатів ґалідами металів в розчині воднім, напр.:

$$SO_4(CH_3)_2 + KJ = CH_3J + SO_4K(CH_3)$$
діметіль-сульфат — метіль-йодід — каліумметіль-сульфат.

6. Алкільхльоріди витворюються, як що мішанина хльороводня і пари алькоголю проводиться при 370°—450° через окис алюмінія. Повстає мішанина дотичного етілєну і ізомерних алькільхльорідів. Пропільалькоголь дає головно ізопропільхльорід

$$CH_3—CHCl—CH_3$$

побіч малої кількості пропільхльоріду

$$CH_2Cl—CH_2—CH_3.$$

Ізомерії. У злук, які мають 2 або більше атомів вугля в молєкулі, зростає з числом атомів вугля і з числом атомів гальогену, котрі заступають водень, число можливих ізомерів незвичайно скоро. Цих ізомерних злук не богато вироблено, тому що вони практично не є займаві.

Номенклятура. Часто означуються злуки з гальогеном на кінцевім атомі вугля ω або α, на середущих атомах вугля: β, γ, δ і т. д. Напр.: $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$ α,α - дібромпропан, $CH_3—CHBr—CH_3$ β-бромпропан і т. д.

„**О. н.**“ означує атоми вугля, на котрих находяться гальогени, числами:

$$\overset{1.}{C}H_3—\overset{2.}{C}HCl—\overset{3.}{C}H_2—\overset{4.}{C}H_3 \text{ хльор(2)бутан;}$$

$$\overset{1.}{C}H_3—\overset{2.}{C}H(\overset{}{C}H_3)—\overset{3.}{C}H_2—\overset{4.}{C}H_2Cl \text{ 2-метільхльор(4)бутан.}$$

(порівн. перегляд.)

Власности фізикальні цих злук є значно ріжні: Злуки CH_3Cl, C_2H_5Cl і CH_3Br є гази, инші злуки є течи; тугі є лише злуки, котрі мають богато гальогену і високу молєкулярну вагу. З анальогічних злук мають йодіди найвисші, броміди низші а хльоріди найнизші точки вару і так само також спеціф. вагу. У воді не розпускаються, за то легко в алькоголю і в етеру.

В хемічнім напрямі відповідають гальогеналкілі гальовим солям, але ріжняться від цих значно реакцією з розчином нітрату срібла. Усі галіди металлів (напр. NaCl, KBr, NaJ і т. д.) реагують як елєктроліти з розчином срібла миттю: вилучується осад галіду срібла. Гальові злуки вугловоднів не виказують зовсім цеї реакції. Причиною цеї прояви є, що вони не є елєктролітами. Напр. розчин срібла дуже досконало перемішаний з хльороформом, лишається зовсім чистий і по короткім часі виплине над тяжшим хльороформом незмінений.

Але ці гальогени не є зовсім так міцно звязані як напр. в ароматичних злуках і можуть бути легко заступлені иншими

скупленнями, напр. гідроксільом, оксіалкільом, нншим алкільом, аміновим скупленням і т. д. Власне через цю власність є гальогеналкілі незвичайно цінними реагенсами при органічних сінтезах і уживається їх незвичайно часто.

Практично є дуже важні трі-субстітуційні злуки, яких уживається дуже богато в терапії.

Хльороформ, тріхльорметан, Chloroformium $CHCl_3$ витворюється з метану, метільхльоріду хльоруванням, або учинком хльорового вапна, на ріжні органічні злуки як алькоголь, ацетон, ацетати, кислоту винну і загалом на злуки типу: $CH_3—CH—C$, або $CH_3—CO—C$. $\dot{O}H$

Звичайно виробляється дестілляцією розрідженого етільалькоголю з хльоровим вапном. Загально приймається, що ділянням хльору на алькоголь $CH_3—CH_2\cdot OH$ твориться альдегід $CH_3—CHO$, який хльорується на тріхльоральдегід або хльораль $CCl_3—CHO$, а цей опісля учинком вапна розщіплюється на хльороформ і кислоту муравинну:

$$2\,CCl_3—CHO + Ca(OH)_2 = 2\,CHCl_3 + (CHO_2)_2Ca,$$ кальціумформіат.

Замість алькоголю уживається дешевшого ацетону.

Також елєктрохемічно виробляється: розчини хльорідів алькаліів або вапна в розрідженім алькоголю або ацетону піддаються елєктролізі. Найсамперед твориться гіпохльоріт і реакція перебігає так:

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3—CO—CH_3} + 3\,HOCl = CHCl_3 + \underset{\text{кисл. оцтова}}{CH_3—COOH} + 2\,H_2O.$$

Цим способом вироблений хльороформ буває знечищений. Чистий препарат для цілий терапевтичних виробляється з чистого хльоралю, який при загріванню з алькаліями дає хльороформ (гл. на горі). Цей препарат є, розуміється, далеко дорожший. Єго можна чистити ще двояким способом: 1. охолодженням на -80^0 викристалізує хльороформ в безбарвих голках а примішки лишаться в розчині (Pictet). 2. з ангідрідом кислоти саліцільової сполучується хльороформ на добре кристаллюючу злуку, яка при слабім загріванню дає чистий хльороформ.

Як що людина вдихує пару хльороформу змішану з воздухом, настає безчуття, нестяма і з цеї причини уживається хльороформу при хірургічних операціях. Препарати нечисті ділають дуже згубно, але навіть з препаратами зовсім чистими трапляються нещасні пригоди. Інтерно уживається хльороформу мало, більше в мастях і лініментах.

Хльороформ має теж сильні власности антісептичні і до цеї ціли уживається часто при дослідах біохемічних.

Хльороформ є теча безбарва, особливого, характеристичного, нудкого запаху, неутральна, т. в. = 62·05° (при 760 mm тиску), густоти 1·491 при 17°; розпускається лише дуже мало у воді, але легко в алькоголью і етеру. Є розчинником про йод, сірку, фосфор, товщі, живиці, кавчук і и. Горить лише дуже тяжко: лише при безпосереднім дотику з полуміню.

Хльороформ є досить непостійною злукою: ділянням світла і воздуху розкладається на Cl, ClH і $COCl_2$. Подібний розклад настає миттю при стику з полуміню. На це треба памятати, як що хльороформується хорих (напр. задля переведення хірургічної операції) при штучнім освітленню.

Розклад хльороформу перепинюється переховуванням єго лише в бурих, добре запертих фляшках в темноті і приданням малої кількости (коло 0·5%) етільалькоголю.

Хльороформ перемінюється хльором на тетрахльорметан CCl_4, цинком і кислотою сільною на метілєнхльорід CH_2Cl_2, конц. кислотою нітратовою на хльорпікрін CCl_3NO_2, каліовим лугом на каліумформіат HCO_2K:

$$CHCl_3 + 4\,KOH = HCO_2K + 3\,KCl + 2\,H_2O.$$

Хльороформ розпізнається дуже чутливою реакцією: з прімарними амінами (звичайно уживається аніліну $C_6H_5NH_2$) і з лугом загрітий витворює ізонітрілі (о котрих пізнійше), які мають дуже інтензівний і прикрий запах. З другої сторони служить ця реакція до розпізнання теж прімарних амінів:

$$\underset{\text{анілін}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + CHCl_3 \quad 3\,KOH = \underset{\substack{\text{фенілізо-}\\\text{нітріль}}}{C_6H_5 \cdot NC} + 3KCl + 3\,H_2O.$$

Бромоформ, трібромметан $CHBr_3$ виробляється анальогічно як хльороформ з етільалькоголю або ацетону бромом і вапянним молоком, з котрих повстає кальціумгіпоброміт.

Теча безбарва, запаху подібного до запаху хльороформу, т. вару 151°, густ. = 2·904 при 15°; тужавіє при — 7·5°; у воді не роспускається, але розпускається в алькоголю і в етеру. Розкладається ще легше як хльороформ. Служить як лік.

Йодоформ, трійодметан CHJ_3 витворюється анальогічно як хльороформ ділянням йоду і лугу на етільалькоголь, ацетон і на злуки типу $CH_3-CH(OH)-C$ або CH_3-CO-C; технічно вирабляється загріванням алькоголю з йодом і лугом або з каліумкарбонатом:

$$CH_3—CH_2 \cdot OH + 8\,J + 6\,KOH = CHJ_3 + HCO_2K + 5\,JK + 5\,H_2O.$$

Замість алькоголю уживається дешевшого ацетону. В новійшім часі виробляється теж електролізою розчину йодкалія змішаного з алькогольом і каліумкарбонатом.

Йодоформ кристаллізує в жовтих, гексагональних листочках, характеристичного запаху, тане при 119°, легко сублімує і улітає з парою водною. Не розпускається у воді; розпускається в алькоголю і етеру. Діланням алькоголічного розчину лугу каліового, або йодоводня і фосфору перемінюється на метілєнйодід CH_2J_2.

Розкладається легко і тому треба єго переховувати в начинню щільно запертім і хороненім перед світлом. Йодоформу уживається дуже богато при лікуванню ран як ліку антісептичного. Цей учинок не походить безпосередно від йодоформу, лише від продуктів, які по роскладі его витворюються.

Йодоформ „десодорований“ є мішаниною 197 ч. йодоформу, 1 ч. фенолю і 2 ч. олійку мяти перцевої (Oleum menthae piperitae). „Екайодоформ“ є мішанина йодоформу з 0·5% параформальдегіду.

Монохльоретан, хльоретіль $CH_3—CH_2 \cdot Cl$ є безбарва, дуже летка і легко запальна теча, яка кипить при 12°. В торговлі продається в рурках засмотрених вентільками, якими випускається вигідно потрібна кількість препарату (Келєн) і служить як льокальний анестетичний лік (Aethylum chloratum). Тому що парує дуже скоро, спричинює значне охолодження, наслідком котрого настає безчутливість.

Моноброметан, брометіль $CH_3—CH_2 \cdot Br$ є безбарва теча запаху етеричного і хльороформового, т. в. = 38·4°; служить теж як лік анестетичний.

Тетрахльорвуголь тетрахльорметан CCl_4 виробляється учинком хльору на хльороформ або на сірковуголь CS_2.

Хльорованнє сірковугля відбувається за присутности каталізаторів ($AlCl_3$, M_nCl_2 і. и).

Безбарва теча, т. в. = 76°; уживається богато як розчинника.

II. Гальові злуки ненасиченик вугльоводнів.

Ці злуки витворюються лише зрідка з ненасичених вугльоводнів і гальогенів, тому що при таких реакціях настає аддіція, а не субстітуція, так що повстають гальові злуки насичені, гальогенпараффіни. Ненасичені злуки виробляються з ді- або полігальогенпараффінів частинним відняттям гальоводня алькоголічним каліовим лугом, напр.

$$CH_2Br—CH_2Br - HBr = CH_2{=}CHBr$$

вінільбромід

$$CHBr_2—CHBr_2—HBr = CHBr{=}CBr_2 - HBr = CBr{=}CBr.$$

сім. тетраброметан — тріброметілен — дібромацетілєн.

Перегляд важнійших галідів вугльоводнів.*)

Назва хльорідів	Формули хльорідів	Точки вару		
		хльорідів	бромідів	йодідів
метільхльорід, хльорметан	CH_3Cl	— 23·7°	+4·5°	+45°
етільхльорід, хльоретан	$CH_3-CH_2\cdot Cl$	+ 12·5°	38·4°	72·3°
норм. пропільхльорід, 1-хльорпронан	$CH_2\cdot Cl-CH_2-CH_3$	46·5°	71°	102·5°
ізопропільхльорід, 2-хльорпронан	$CH_3-CH\cdot Cl-CH_3$	36·5°	60°	89°
норм. бутільхльорід, 1-хльорбутан	$CH_2\cdot Cl-CH_2-CH_2-CH_3$	78°	101°	129·9°
ізобутільхльорід, 2-метіл-3-хльор-пронан	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2\cdot Cl$	68·5°	91°	120°
секунд. бутільхльорід, 2-хльорбутан	$CH_3-CH_2\cdot Cl-CH_2-CH_3$	—	92°	119°
терц. бутільхльорід	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\cdot Cl-CH_3$	52°	72°	100°
метілєнхльорід, діхльорметан	CH_2Cl_2	71·6°	98·5°	180°
етіліденхльорід, 1-діхльоретан	$CHCl_2-CH_3$	59·9°	110°	178°
етілєнхльорід, 1, 2-діхльоретан	$CH_2\cdot Cl-CH_2\cdot Cl$	83·5°	131·6°	кріст. т. т. 82°
тріметілєнхльорід, 1, 3-діхльорпропан	$CH_2\cdot Cl-CH_2-CH_2\cdot Cl$	119°	165°	227°
пропілєнхльорід, 2, 3-діхльорпропан	$CH_3-CH\cdot Cl-CH_2\cdot Cl$	97°	141°	тече
пропіліденхльорід, 3-діхльорпропан	$CH_3-CH_2-CHCl_2$	86°	130°	—
хльорацетоль, 2-діхльорпропан	$CH_3-CCl_2-CH_3$	69·7°	114·5°	147°
хльороформ, тріхльорметан	$CHCl_3$	62·05°	151°	кріст. т. т. 119°
метільхльороформ	CH_3-CCl_3	74·5°	—	—
1-хльор-, 2-діхльоретан	$CH_2\cdot Cl-CHCl_2$	114°	191°	—
тріхльоргідрін, 1, 2, 3-тріхльорпропан	$CH_2\cdot Cl-CH\cdot Cl-CH_2\cdot Cl$	158°	220°	—
тетрахльорметан	CCl_4	76°	кріст. т. т. 92·5°	кріст.
несім. тетрахльоретан	$CH_2\cdot Cl-CCl_3$	135°	тече	—
сім. тетрахльоретан	$CHCl_2-CHCl_2$	147°	„	—

*) В перегляді є назви і формули хльорідів; броміди і йодіди є анальогічні: мають замість хльору бром, зґл. йод; наведені є лише їх точки вару.

Від гальоґенпараффінів ріжняться цим, що їх гальоґен не можна заступити иншими скупленнями (напр. гідроксільом, оксіалькільом і и.) як гальоґен насичених гальоґенпараффінів. Окрім того вони є здатні адділією сполучуватися з гальоґенами, гальовими кислотами ітд.

Як що гальоґен находиться на атому вугля, який має лише просте вязання напр. аллільйодід: $CH_2{=}CH{-}CH_2J$, реагує злука як гальоґенпараффін.

Гальоґенацетілєни є злуки дуже непостійні, які легко розкладаються (навіть експльозівно); вони також легко полімерізуються.

Сюди належать напр.:

Вінільхльорід, монохльоретілєн $CH_2{=}CHCl$, ґаз;

Вінільбромід, моноброметілєн CH_2 CHBr, теча, т. в. = 16°.

Аллільйодід $CH_2{=}CH{-}CH_2J$ виробляється з аллільалькоголю йодоводнем. Безбарва теча, т. в. = 102°.

Тетрайодетілен $CJ_2{=}CJ_2$ виробляється ділянням кальціумкарбіду на розчин йоду в йодкалію, охолоджений на 0°:

$$CaC_2 + 6\,J = C_2J_4 \quad CaJ_2;$$

жовті крісталли, без запаху мають подібний учинок як йодоформ.

Дійодоацетілен $CJ{\equiv}CJ$ витворюється посполу з тетрайодетілєном при наведеній реакції. Голочки, дуже леткі; пари єго дражнять сильно слизниці.

Металлічні злуки алькілів.

Називаються також металльорґанічними злуками і виробляються звичайно ділянням металлів як цинку, маґнезіа, ртути і п. на алькільйодіди. Вони є дуже реактівні і тому служать до штучного виробу инших орґанічних злук. Особливо злуки цинку і маґнезіа надаються до цего, тому що є незвичайно реактівні.

Натріумалькілі заг. типу $R{\cdot}Na$ (R = алькіль) виробляються з алькілів ртутьових натріем; є нерозпустні порошки, у воздусі самозапальні; вохкістю і двоокисом вугля розкладаються; є дуже реактівні.

Цинкалькілі виробляються з йодалькілів цинком. Найсамперед витворюються алькільцинкйодіди, які при загріванню перемінюються на цинкалькіль і цинкйодід:

$$C_2H_5{\cdot}J + Zn = J{\cdot}Zn{\cdot}C_2H_5; \quad 2\,J{\cdot}Zn{\cdot}C_2H_5 = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Безбарві течи, які у воздусі димлять і миттю запалюються. На шкірі спричинюють рани від попалення.

Цинкметіль $Zn(CH_3)_2$ т. в. 46°, цинкетіль $Zn(C_2H_5)_2$ т. в. = 118°, цинкпропіль $Zn(C_3H_7)_2$ т. в. 146°.

Служать до найріжнійших сінтез; напр.:

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,CH_4$$

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,CH_3J = ZnJ_2 + 2\,CH_3{-}CH_3.$$

Маґнезіумалькілі напр. $Mg(CH_3)_2$ є теж дуже реактівні але уживання їх до сінтез є невигідне, тому що є нерозпустні.

Аж в новійшім часі показалося, що замість них можна уживати з дуже добрим успіхом розпустних маґнезіумалькілгалідів загальної формули R.Mg.галь., які витворюються легко учинком маґнезіа на ріжні орґанічні галіди, особливо алькільйодіди і броміди в розчині етеричнім. Є це т. зв. Grignard-ова реакція. Замість етеру може бути також инший розчинник (бензоль, толюоль, ксільоль); етер грає тут ролю каталізатора. Також инші злуки напр. діметільанілін мають такий самий учинок як етер.

Згадані злуки, напр., $CH_3{\cdot}Mg{\cdot}J$, метільмаґнезіумйодід сталися про сінтетичну хемію незвичайно важними, тому що инші подібні реактіви їм не вирівняються.

За помочю їх було вироблено вугльоводні, ріжні алькоголі, етери, альдегіди, кетони, кислоти і и., також инші метальорґанічні злуки: берілія, алюмінія, таллія, кадмія, ртути, олова, цини, арсену, срібла, золота напр.:

Тетраметіль олова $Pb(CH_3)_4$ вироблено так з хльоріду олова:

$$2\,PbCl_2 + 4\,CH_3{\cdot}Mg{\cdot}J = Pb + Pb(CH_3)_4 + 4\,MgJCl.$$

Метільдіхльорарсін CH_3AsCl_2, отруйливий ґаз, якого уживано у війні; вироблювано его з натріумарсеніту Na_3AsO_3 метільованням на $Na_2CH_3AsO_3$ дінатріумметільарсеніт, з котрого двоокисом сірки одержано CH_3AsO метільарсіноксід, який хльороводнем ґазом перемінюється на CH_3AsCl_2 метільдіхльорарсін.

Алькоголі одновартісні.

Алькоголі виводяться від вугльоводнів цим способом, шо один, два, три і більше атомів водня вугльоводнів є заступлені гідроксільовим скупленням. Анальоґічно як одно- і більш-ситні засади неорґанічні відріжняються одно-, дво-, три- і більш-вартісні алькоголі відповідно до числа гідроксілів, які находяться в молєкулі алькоголю.

Найсамперед буде звернено увагу на алькоголі одновартісні Вони можуть бути насичені і ненасичені.

I. Алькоголі насичені $C_nH_{2n+1}\cdot OH$.

Конституція насичених алькоголів є видна з таких реакцій:

1. Алькоголі цего гомольоґічного ряду витворюються учинком ґідроксіду срібла на алькільгальоґени, найліпше на йодіди:

$$C_n H_{2n+1}\cdot J + Ag\cdot OH = J\,Ag + C_n H_{2n+1}\cdot OH.$$

При реакції уживається вохкого окису срібла, якого часть роспускається у воді на ґідроксід. Тому що цей ґігроксід має структуру Ag—O—H а при реакції сполучується J з Ag на Ag J, мусить бути алькіль сполучений з ґідроксільом.

З цего виходить, що алькоголі мусять мати в молекулах ґідроксіль, який треба вважати функційним або прикметним скупленням алькоголів.

Цей погляд стверджують инші реакції:

2. як що на алькоголь ділає натріум (або каліум), вибавляє одна молекула алькоголю завсігди лише один атом водня і витворюється натріумалькоголят, напр.:

$$C_2H_5\cdot OH + Na = H + C_2H_5\cdot O\cdot Na$$
етільалькоголь натріумалькоголят.

Можна взяти і велику надвишку натрія, але з 1. молекули алькоголю не дістанеться ніколи більше водня як 1. атом. З цего виходить, що в молекулі алькоголю є лише один атом водня, який реаґує инакше як усі инші. Цей атом водня, водень функційний, що находиться в скупленню ґідроксільовім —O·H, не є безпосередно звязаний з вуґльом, лише через —O—, тимчасом коли усі инші водні є з вуґльом безпосередно звязані. І так саме як з води H—O—H натріум вибавляє лише один атом H, може також з алькоголів, які мають один ґідроксіль, лише цей один атом водня увільнити.

3. При діланню ґальових кислот на алькоголі, витворюються ґальоґеналкілі і вилучується молекула води напр.:

$$C_2H_5\cdot OH + HCl = C_2H_5\cdot Cl + H_2O.$$

4. Так само витворюються ґальоґеналкілі учинком фосфор-трі- або пента- хльоріду, напр.:

$$3\,C_2H_5\cdot OH + PCl_3 = 3\,C_2H_5\cdot Cl + H_3PO_3.$$

Обі ці реакції є лише тоді зрозумілі, як що гідроксіль алькоголю заступається хльором.

5. Алькоголі реаґують з кислотами однаково як гідроксіди металлів, які витворюють соли і вилучується вода:

$$K \cdot OH + HO \cdot NO_2 = K \cdot O \cdot NO_2 + H_2O.$$

Алькоголі витворюють з кислотами злуки анальоґічні солям, т. зв. е с т е р и і вилучується також вода:

$$C_2H_5 \cdot OH + HO \cdot NO_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2 + N_2O.$$

етільалькоголь — етільнітрат (естер).

6. Подібно як засади можуть також алькоголі вилучити з 2. молекул одну молекулу води і перемінитися на ангідріди, які називаються „е т е р а м и“:

$$2\,C_2H_5{-}OH - H_2O = C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$$

діетільетер.

$$2\,Na \cdot OH - H_2O = Na_2O.$$

З усіх цих реакцій виходить, що алькоголі мають скуплення гідроксільові і ця констітуція їх висвітлює усі хемічні власности їх.

При цім треба ще на одно звернути увагу. Тому що алькоголі мають скуплення гідроксільові — ОН так само як гідроксіди металлів і тому що ці металічні гідроксіди, зглядно їх водні розчини реаґують алькалічно, можна би а ріогі очікувати, що і алькоголі так само як гідроксіди металлів будуть в розчинах водних виявляти алькалічну реакцію. Тимчасом є алькоголі зовсім неутральні. На визір є тут суперечність, але дійсно єї нема зовсім. Алькалічна реакція розчинів гідроксідів є спричинена присутністю іонів: ОН' в цих розчинах (пор. дот. статтю. в неоґр. хемії) — супротив цего алькоголі загалом не йонізуються в розчинах, в їх розчинах нема іонів: — ОН' і з цеї причини не можуть реаґувати алькалічно. Що алькоголі елєктролітично не діссоціюють, виходить з факту, що розчини алькоголів не проводять елєктричної струї.

І з о м е р і і. Найсамперед розріжняються а л ь к о г о л і н о р м а л ь н і і і з о а л ь к о г о л і. Перші виводяться від вуглеводнів нормальних, напр.:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \text{ (норм. бутан)} \quad \text{дає} \quad CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \cdot OH \text{ (норм. бутільалькоголь);}$$

ізоалькоголі виводяться від ізовугльоводнів, напр.:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH_3 \quad \text{дає} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH_2\cdot OH$$

ізобутан — ізобутільалькоголь.

Відповідно до того, який атом водня вугльоводня є заступлений гідроксільом, розріжняються дальше 3 роди алькоголів:

1. Як що є заступлений 1 атом водня на атомі вугля, котрий находиться на кінці ланцюга — в скупленню $-CH_3$, витворюється алькоголь зі скупленням $-CH_2\cdot OH$, який називається прімарним, напр. оба перед тим наведеиі бутільалькоголі, які є оба прімарними алькоголями.

2. Як що є заступлений 1 атом водня на атомі вугля в середині ланцюга, в скупленню $-CH_2-$, повстає скуплення $-CH-$

OH

і такий алькоголь називається секундарним, напр.:

$CH_3-CH-CH_2-CH_3$, нормальний бутільалькоголь секундарний.

OH

3. Як що є заступлений атом водня у вугльоводні з лянцюгом розгалуженим на атомі вугля, який має лише один H в скупленню $>CH-$, повстає терціарний алькоголь зі скупленням $>C-$, напр.:

OH

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH_2 \quad \text{дає} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH_3$$

ізобутан — OH

терціарний ізобутільалькоголь.

Загальні формули цих 3 родів алькоголів є отже такі:

прімарні алькоголі: $C_nH_{2n+1}\cdot OH$

секундарні алькоголі: $C_nH_{2n+1}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C_nH_{2n+1}$

терціарні алькоголі: $\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!OH.$

Ці 3 роди алькоголів ріжняться між собою також фізикально (пор. точки вару і густоти в перегляді) і хемічно, особливо при діланню оксідаторів.

Прімарні алькоголі перемінюються при осторожній оксідації на альдегіди; скуплення алькоголічне $-CH_2$ перемінюється

OH

через страту 2 атомів водня на скуплення альдегідове $-C-H$;

O

при енергічній оксідації вяже це скуплення ще 1 атом кисня, так що повстає скуплення карбоксільове $-C-O-H$ і цим ви-

O

творюється з прімарного алькоголю органічна кислота напр.:

$CH_3-CH_2-CH_2\cdot OH + O$ дає $CH_3-CH_2-C-H + H_2O$

пропільалькоголь

O

пропіональдегід,

$CH_3-CH_2-C-H + O$ дає $CH_3-CH_2-C-O\cdot H$

O O

пропіональдегід кислоту пропіонову.

Секундарні алькоголі можна теж оксідувати: з їх характеристичного скуплення $-CH-$ відщіплюються теж 2 атоми водня,

OH

так що витворюється скуплення кетонове $-C-$ і з алькоголю

O

витворюється кетон. Напр.:

$CH_3-CH-CH_3 + O$ дає $CH_3-C-CH_3 + H_2O$

OH O

секунд. пропільалькоголь діметількетон.

Дальша оксідація на кислоту не є уже можлива.

Терціарні алькоголі, з характеристичним скупленням $>C-OH$, в котрім нема жадної валєнції вільної, ані жадного водня безпосередно вязаного на вуголь, не можна загалом оксідувати ані

на альдегіди ані на кетони ані на кислоти, тому що характеристичне скуплення не може більше кисня вязати. При оксідації ці алькоголі роспадаються на злуки, які мають менше атомів вугля в молекулах як алькоголі первісні.

О хемічних прикметах алькоголів була уже перед тим бесіда (стор. 55. і 56.). На цім місци приходиться ще згадати про такі реакції:

1. Метільмагнезіумйодід реагує на алькоголі так, як на усі злуки, що мають гідроксіль, цим способом, що вилучує 1. молекулу метану за один гідроксіль:

$$CH_3 \cdot Mg \cdot J + R_1 \cdot OH = CH_4 + R_1 \cdot OMgJ.$$

Тому що метан легко пізнати і квантітативно визначити, уживається метільмагнезіумйодіду до квантітативного визначування гідроксілів.

2. Ріжні алькоголі реагують з металлічною мідью (при проводженню іх пари через роздроблену мідь при 300°) ріжно: прімарні алькоголі розщіпляються на водень і альдегід, секундарні на водень і кетон, а терціарні на воду і етілєновий вугльоводень (Sabatier і Senderens), напр.:

$$\underset{\text{етільалькоголь}}{CH_3-CH_2 \cdot OH} = \underset{\text{ацетальдегід}}{CH_3-CHO} + H_2,$$

$$\underset{\text{сек. пропільалькоголь}}{CH_3-CH(OH)-CH_3} = \underset{\text{діметілкетон}}{CH_3-CO-CH_3} + H_2,$$

$$\underset{\text{терц. бутільалькоголь}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH)-CH_3} = \underset{\text{2-метіль(2)пропен.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH_2} + H_2O$$

3. Гальогени не субстітуують але оксідують алькоголі.

4. З кальціумхльорідом витворюють алькоголі подвійні злуки, які водою розкладаються. З цеї причини не є можливо ужити хльоркальція до висушування алькоголів.

Алькоголі витворюються:

1. Прімарні алькоголі C_2 аж C_5 витворюються при алькоголічнім квашенню (гл. дальше).

2. З деяких естерів, які находяться в ростинах, витворюються ріжні алькоголі загріванням з водою або з розрідженими алькаліями, напр.:

$$\underset{\text{естер: метіль-саліцілят}}{CH_3 \cdot O \cdot C_7H_5O_2} + H_2O = \underset{\text{метільальк.}}{CH_3 \cdot OH} + \underset{\text{кисл. саліцільона.}}{C_7H_6O_3}$$

3. З гальогеналкілів окисом (гідроксідом) срібла, або водою, напр.:

$$C_2H_5 \cdot J + Ag \cdot OH = AgJ + C_2H_5 \cdot OH;$$

$$C_2H_5 \cdot J + H_2O = JH + C_2H_5 \cdot OH.$$

4) З прімарних амінів нітрітовою кислотою, напр.:

$$\underset{\text{етільамін}}{C_2H_5 \cdot NH_2} + HNO_2 = \underset{\substack{\text{етіль-}\\\text{алькоголь.}}}{C_2H_5 \cdot OH} + H_2O + N_2$$

5) Прімарні алькоголі витворюються з альдегідів воднем при зроді, напр.:

$$\underset{\text{ацетальдегід}}{CH_3{-}CHO} + 2H = \underset{\text{етільалькоголь.}}{CH_3{-}CH_2 \cdot OH}$$

б) Секундарні алькоголі витворюються з кетонів також воднем при зроді, напр.:

$$\underset{\text{діметількетон}}{CH_3{-}CO{-}CH_3} + 2H = \underset{\substack{\text{секунд. пропільалькоголь.}}}{C_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3}$$

7) Алькоголі витворюються редукціею (амальгамом натріовим або натріем) з ангідрідів і хльорідів кислот.

8) В новійшім часі виробляються алькоголі сінтетично за помочю алькільмагнезіумгалідів, які сполучуються з альдегідами і кетонами на злуки, котрі водою і розрідженими кислотами розкладаються: з альдегідів повстають секундарні, з кетонів терціарні алькоголі (в низше наведених загальних узорах є R і R^1 алькілі, X гальогени):

$$\underset{\text{альдегід}}{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!CO} + R^1 \cdot Mg \cdot X \rightarrow \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R^1\\OMgX\end{matrix} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{секунд. аль-}\\\text{коголь}}}{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R^1\\OH\end{matrix}} + Mg\!<\!\begin{matrix}OH\\X\end{matrix},$$

$$\underset{\text{кетон}}{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!CO} + R^1 \cdot Mg \cdot X \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R^1\\OMgX\end{matrix} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{терц. аль-}\\\text{коголь.}}}{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R^1\\OH\end{matrix}} + Mg\!<\!\begin{matrix}OH\\X\end{matrix}.$$

9) Також з естерів, ангідрідів і хльорідів кислот витворюються за помічю алькільмагнезіумгалідів алькоголі.

10) Як що етеричним розчином алькільмагнезіумгалідів проводиться кисень, сполучується з цими галідами; витворені злуки розкладаються водою на алькоголі:

$$R \cdot MgX + O \rightarrow R \cdot O \cdot Mg\,X + H_2O \rightarrow \underset{\text{алько-голь.}}{R \cdot OH} + Mg\!<\!{}^{OH}_{X.}$$

Номенклятура. Алькоголі цего гомольогічного ряду означуються після скуплень алькільових: метіль-, етіль-, пропіль-, бутіль-, аміль-алькоголь ітд.; метільалькоголь називається також карбінольом. Дальше відріжняються алькоголі прімарні, секундарні і терціарні, але уже у алькоголю нормального з C_5 це означування не вистачає, тому що є можливі дві структурні формули цего секундарного алькоголю:

I. $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$ і II. $CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—CH_3$.

Зовсім доцільно можна означувати кожний такий алькоголь як карбіноль, котрого 2 водні у секундарних, або 3 водні у терціарних алькоголів є заступлені скупленнями алькільовими. Так можна писати і означувати перед тим згадані оба алькоголі:

I. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!CH \cdot OH$ як діетіль-карбіноль.

II. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!>\!CH \cdot OH$ як метіль-пропіль-карбіноль.

Терціарний алькоголь $C_2H_5—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}—CH_3$ є етіль-діметіль-карбіноль.

„О. Н.“ означує алькоголі кінцівкою „ол ь“, яка придається до вугльоводня, від котрого алькоголь походить: метаноль, етаноль, пропаноль ітд. Постава гідроксілю означується числом атому вугля, на котрім він находиться. Напр.:

$$\underset{1.}{CH_3}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\underset{2.}{CH}}}—\underset{3.}{CH_2}—\underset{4.}{CH_2}—\underset{5.}{CH_2}—\underset{6.}{CH_3}$$ є гексаноль(2).

Перегляд одновартісних насичених алькоголів.

Форм. емп.	Назва	Формула структурна	Точ ва
CH_4O	метільалькоголь, метаноль	CH_3OH	
C_2H_6O	етільалькоголь, етаноль	$CH_3—CH_2OH$	
C_3H_8O	пропільалькоголь нор., пропаноль (1)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	
„	ізопропільалькоголь, пропаноль (2)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH \cdot CH_3$	
$C_4H_{10}O$	бутільалькоголь норм., бутаноль (1)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	
„	ізобутільалькоголь, 2-метільпропаноль (1)	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2OH$	
„	секунд. бутільалькоголь, бутаноль (2)	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CHOH$	
„	терц. тріметількарбіноль, 2-метільпропаноль (2)	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH$	
$C_5H_{12}O$	амільалькоголь норм., пентаноль (1)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	
„	ізоамільалькоголь 2-метільбутаноль (4)	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	
„	актів. амільалькоголь, 2-метільбутаноль (1)	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2OH$	
„	метіль-н-пропількарбіноль, пентаноль (2)	$\begin{matrix}CH_3\\н \cdot C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CHOH$	
„	метіль-ізо-пропількарбіноль, 2-метільбутаноль (3)	$\begin{matrix}CH_3\\i \cdot C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CHOH$	
„	діетількарбіноль, пентаноль (3)	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CHOH$	
„	тріметільетільалькоголь, 2,2-діметільпропаноль (1)	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2OH$	т. т.
„	діметільетількарбіноль, аміленгідрат, 2-метільбутаноль (2)	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!COH$	
$C_6H_{14}O$	гексільалькоголь норм., гексаноль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2OH$	
$C_7H_{16}O$	гептільалькоголь норм., гептаноль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2OH$	
$C_8H_{18}O$	октільалькоголь норм., октаноль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2OH$	
$C_9H_{20}O$	нонільалькоголь норм., нонаноль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2 \cdot OH$	
$C_{10}H_{22}O$	децільалькоголь норм., деканоль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2 \cdot OH$	т. тан
$C_{11}H_{24}O$	ундеціалькоголь норм., ундеканоль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_2 \cdot OH$	„ „
$C_{12}H_{26}O$	додецільалькоголь нор., додеканоль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_2 \cdot OH$	„ „
$C_{13}H_{28}O$	тридецільалькоголь сек., тридеканоль (7)	$\begin{matrix}CH_3 \cdot (CH_2)_5\\CH_3 \cdot (CH_2)_5\end{matrix}\!\!>\!CHOH$	„ „
$C_{14}H_{30}O$	тетрадецільалькоголь н., тетрадеканоль (2)	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CH_2OH$	„ „
$C_{16}H_{34}O$	гексадецільалькоголь н., цетільальк., гексадеканоль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2OH$	„ „
$C_{18}H_{38}O$	октадецільальк. н., октадеканоль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_2OH$	„ „
$C_{26}H_{54}O$	церільалькоголь, гексакозаноль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_{24} \cdot CH_2OH$	„ „
$C_{30}H_{62}O$	міріцільалькоголь, тріаконтаноль (1)	$CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CH_2 \cdot OH$	„ „

Загальні власности фізикальні алькоголів є видні з перегляду. Передусім виказують нормальні алькоголі найвисші точки вару. Низші алькоголі: C_1 аж C_4 є течи рухливі, леткі, середні C_5 аж C_{11} є оліясті, висші від C_{12} на гору є при звичайній температурі матерії тугі. Точка вару алькоголів анальоґічної конституції підвисшується з числом атомів вугля в молекулі за 1. скупленя — CH_2 — приблизно о 19—20°. Високі члени ряду не є леткі і не можна їх дестіллювати — хиба у вакуу. Найнизші члени C_1—C_3 мішаються з водою в кожній пропорції; висші розпускаються що раз менше, а найвисші є у воді зовсім нерозпустні. Усі алькоголі реаґують неутрально; їх густота є завсігди менша як 1. Найнисші мають характеристичний алькоголічний запах, середні члени ряду мають запах неприємнй, тугі алькоголі є без запаху.

Метільалькоголь, метаноль, карбіноль, деревний спірт $CH_3 \cdot OH$ находиться вязаний в естерах, які находяться в ростинах, напр. в ростині Gaultheria procumbens; вільний є в овощах ріжних родів Heracleum.

Виробляється фабрично сухою дестілляцією дерева в залізних ретортах. Головні продукти виробу є: деревне вугля, ґази, дьоготь і водний дестіллят.

О деревнім вуглю і о ґазах, які витворюються, була уже бесіда в неорганічній хемії і при вугльоводнях. О дьогтю буде бесіда при вугльоводнях ароматичних.

Водний дестіллят містить побіч численних инших злук, головно метільалькоголь, ацетон і кислоту оцтову. Кислоту оцтову неутралізують вапном, а метільалькоголь і ацетон вигоняють з течи дестілляцією.

В обезводненій мішанині метільалькоголю і ацетону витворює кальціумхльорід кріcталлічну злуку: метільалькоголькальціумхльорід, котра — відділена від ацетону — при дестілляції з водною парою дає метільалькоголь. Цим способом можна метільалкоголь відділити від ацетону.

Безводній препарат виробляється варенням з паленим вапном і на кінець повтореною дестілляцією з металлічним кальціем (пор. кисл. оцтову).

Хемічно чистий метільалькоголь виробляється з метільоксаляту (гл. естери оксалевої кислоти).

Метільалькоголь є теча безбарва, запальна, густ. = 0·7965 при 15°, т. в. = 64·56°; тужавіє при — 93·9°. Є подібний до етільалькоголю, але дуже отруйливий. Уживається єго до виробу анілінових барвників, формальдегіду, покостів (політур), також (сирого) до „денатурованя“ звичайного алькоголю, до розпускання товщів, живиць, етеричних оліїв і и.

Етільалькоголь, етаноль, метількарбіноль, спірт $C_2H_5 \cdot OH$ находиться в деяких овощах, в слідах в ріллі (персти), у воздусі, а теж в звірячих висших організмах.

Виробляється технічно у великанских кількостях „алькоголічним квашенням“, яке настає діланням ріжних родів дріжджів (Saccharomyces) в розчинах богатьох цукрів, особливо грознового і мальтози. При цім розкладається коло 95% грознового цукру на алькоголь і двоокис вугля:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5 \cdot OH + 2\,CO_2.$$
цукор грозн. етільалькоголь

Окрім цего витворюється при цім технічнім виробі мала кількість гліцеріну, кислоти янтарової, ацетальдегіду і и., дальше алькоголі: пропіль-, три бутіль- і два амільалькоголі, які головно творять т. зв. недогін.

На основі усіх дотеперішних дослідів процесу алькоголічного квашення витворилася думка, що цукор не розпадається безпосередно на алькоголь і двоокис вугля, але що витворюються з цукру найсамперед переходові злуки, які дальше розщеплюються. Ціле питання не є ще достаточно вияснене і є кілька ріжних поглядів, з котрих найліпше угрунтований є цей, що з цукру твориться найсамперед пірогрознова кислота і гліцерін. Згадана кислота розпадається дальше на ацетальдегід і двоокис вугля, а ацетальдегід перемінюється опісля редукцією воднем на алькоголь:

$$C_6H_{12}O_6 = CH_3{-}CO{-}COOH + C_3H_8O_3$$
грозн. цукор пірогрозн. кисл. гліцерін,

$$CH_3{-}CO{-}COOH = CH_3{-}CHO + CO_2,$$
ацетальдегід

$$CH_3{-}CHO + H_2 = CH_2{-}CH_2 \cdot OH.$$

До редукції потрібний водень походить мабуть з гліцеріну, який перемінюється либонь на тріозу (гл. тріози). Як що до розчину цукру, який квасить алькоголічно дати каліумбісульфіт, витворюється его злука з ацетальдегідом, яка не розкладається на алькоголь і кількість ацетальдегіду збільшується значно а теж і кількість гліцеріну. (Пор. теж ацетальдегід і гліцерін.)

Як що реакція розчину є алькалічна, є переміна альдегіду мабуть така, що з 2. молекул его витворюється молекула алькоголю і молекула оцтової кислоти:

$$2\,CH_3{-}CHO + H_2O = CH_3{-}CH_2 \cdot OH + CH_3{-}COOH$$
ацетальдегід алькоголь оцтова кисл.

Як витворюються алькоголі „недогону“ буде показано при розгляді цих злук.

До виробу алькоголю і алькоголічних продуктів, не уживається безпосередно чистих цукрів, лише матерій, які містять або крохмаль, котрий найсамперед треба перемінити діланням „ензіму діастатичного“ (діастази) на цукор, або уживається субстанцій, які містять цукри.

До виробу спірту і алькоголічних напоїв уживається:

1. ріжних субстанцій, які мають богато крохмалю: збіжа (ячменю, — виріб пива; жита, кукурудзи — виріб спірту), бараболь (виріб спірту), рижу (виріб арраку);

2. деяких продуктів, що містять цукри і квашенням цих цукрів витворюється алькоголь, зглядно алькоголічні напої:

а) з цукру грознового і овощевого, з винних грознів і ріжних овощів (виріб вина, коняку, лікерів, горілок),

б) з цукру тростинового, з цукрових буряків, який лишається в т. зв. мелляссі по вилученню цукру (виріб спірту),

в) з цукру з мелясси тростини цукрової (виріб руму),

г) з цукру молочного з молока кобилячого (виріб кумису), з коровячого (виріб кефіру) і и.

При алькоголічнім квашенню відбуваються звичайно також і инші побічні процеси і витворюються ріжні инші продукти, особливо „арома“, „букет“ ітд. алькоголічних напоїв, витворених квашенням.

Пива містять 3—12%, вина 8—10%, тяжкі вина аж до 24%, шампанське до 9%, рум до 70%, коняк 50—60%, ріжні горілки 30—60% алькоголю.

В фабриках, де виробляють спірт з матеріалів богатих на крохмаль, як і в звичайних ґуральнях, не перемінюють крохмалю на цукор чистою діастазою, лише уживають солоду, кільченого зерна, звичайно ячменю (ячмінного солоду), який виробляється цим способом, що відповідно звохчений ячмінь при 15° лежить у верстві коло 12 цм. високій так довго, аж покільчиться.

Солод містить діастазу, яка перемінює крохмаль в некільченім збіжу, або в инших продуктах, напр. в бульвах, корінню і и., як що ці продукти змішати зі солодом і розчинити теплою водою: „запарити“. Так само запарюють з солодом бараболі, які треба перед тим перегрітою парою водною перемінити на рідку кашу. „Запара“ (затір) по дуже короткім часі (коло 20 мінут при 60—62°) містить в розчині цукор витворений з крохмалю.

До цеї течи придають дріжджі. Квашення відбувається при температурі низше 33° і тріває 3—4 дні. Тоді теча шумить: вибавляє богато двоокису вугля; цукор є перемінений на алькоголь і двоокис вугля — запара є сквашена.

„Сквашену запару“, в котрій буває найвисше 18% алькоголю, дестіллюють, щоби алькоголь відділити від водної течи, в „кольонових“ приладах, в котрих відбувається так досконала фракціонована дестілляція, що від разу дістається спірт більше як 90%-ний. В дестілляційнім котлі лишається водна теча: „брага“, яка містить білковини сирого матеріалу і и.; брагою кормлять скот.

„Сирий спірт“ рафінують дальше фракціонованою дестілляцією, при котрій відділюють, з него найменше 4 фракції:

1. Передня фракція, яка містить легко леткі примішки, як ацетальдегід; т. вару = 20·8°;

2. „Чистий спірт“, 93%-ий алькоголь;

3. Спірт, 90%-ий алькоголь;

4. „Недогін“, т. є. примішки з висшою точкою вару; між ними головно мішанина висших алькоголів, особливо ізомерних амільалькоголів (стор. 64.).

Як що треба виробити алькоголь більш як 93%-ий, піддається чистий спірт і спірт 90%-ий повтореній фракціонованій дестілляції і одержиться алькоголь 96%-ий.

Зовсім безводній, т. зв. абсолютний алькоголь виробляється з 96%-ного дестілляцією з кусками паленого вапна або поташу, або з безводнім купрісульфатом, або окисом барія. Усі ці злуки віднімають алькоголю воду, з котрою сполучуються. Останні сліди води можна відсторонити лише натрієм, яке розкладає воду і творить NaOH; опісля треба чистий алькоголь віддестілювати.

Також зроблено спроби виробляти етільалькоголь з дерева, єго відпадків і з т. зв. сульфітових лугів, які відпадають при виробі целлюльози (гл. там).

Також є на увазі кальціумкарбід, згл. ацетілєн, який легко можна перемінити на ацетальдегід (стор. 44), з котрого редукцією витворюється алькоголь (стор. 64.).

Ці спроби не дали ще бажаних вислідів.

Квашенням водного витягу ячмінного солоду з докладом хмелю витворюється теча, яка містить кілька процент алькоголю і називається „пивом“.

О виробі численних алькоголічних продуктів, які витворюються алькоголічним квашенням ріжних матеріалів, не може бути мови на цім місци.

Етільалькоголь є безбарва, дуже рухлива теча, характеристичного запаху, густ. = 0·787 при 20°, точки вару 78·3° при тиску 760 мм., точки тужавіння — 111·8°; горить синявою, несвітлою полуміню; є дуже гіґроскопічний і мішається з водою в кожній пропорції, але при цім настає зменшення обєму (контракція), яка не є однакова по змішанню ріжних кількостій обох течий і може виносити майже 4%; напр. як що змішаеться 53·9

обємів алькоголю і 49·8 обємів води витворюється 100 обємів розчину замість 103·7.

З цеї причини спец. вага воднатого алькоголю не зростає правильно з кількостю води. Тому що концентрація воднатого алькоголю визначується зі спец. ваги (алькогольометрія), визначується % алькоголью за помочю табелльок емпірично зладжених спец. ваг, мішанин обох течий (алькоголю і води) в дуже численних пропорціях змішаних.

Алькоголь є дуже добрим розчиником незвичайно богатьох органічних злук; уживається єго дуже богато в промислі, в лябораторіях і у фармації; служить до виробу ляків, барвників, алькальоідів, ріжних хемічних препаратів, колльодія, парфум, покостів. З него виробляється кислота оцтова, етер, етільацетат, хльороформ, йодоформ, хльораль, ріжні тінктури, ессенції ітд. Тому, що має власности антісептичні, служить також до консервования анатомічних препаратів. Дуже богато алькоголю споживається в ріжних формах.

Алькоголь, який служить до палення і тому є дешевший, є „денатурований", щоби не можна ужити єго до пиття. Називають єго на В. Україні „ганжа". „Денатурованнє" алькоголю буває ріжне; звичайно в алькоголю розпускають засади піріднові, терпентін, сирий деревний алькоголь, який містить більше ацетону і аллільалькоголь і и.

Цей денатурований алькоголь має неприємний запах і є значно отруйливий.

В терапії уживається алькоголю 90—91·2% (обєм.): „Spiritus vini concentratus" і 67·5—70% (обєм.): Spiritus vini dilutus. Окрім того уживається ще препаратів вироблених дестілляцією вина: французький спірт (Spiritus vini gallicus) який містить аж 85%, коняк (Spiritus vini cognac) коло 50—60% алькоголю. Ці препарати виробляються тепер по більшій части штучно: змішанням алькоголю з водою і з відповідною парфумою.

Пропільалькоголі, пропанолі $C_3H_7 \cdot OH$ є два:

1. **Прімарний пропільалькоголь** $CH_3—CH_2—CH_2 \cdot OH$ виробляється з недогону фракціонованою дестілляцією. Є подібний до етільалькоголю. При оксідації перемінюється на кислоту пропіонову.

2. **Секундарний пропільалькоголь,** ізопропільалькоголь, діметількарбіноль $CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ виробляється з ізопропільйодіду; при оксідації дає ацетон. Кипить при температурі о 16° низшій як попередний.

Бутільалькоголі $C_4H_9 \cdot OH$ є 4:

1. **Нормальний бутільалькоголь,** бутаноль (1) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2\cdot OH$ має острий запах, находиться в недогоні і перемінюється при оксідації на кислоту масляну; редукцією можна єго з цеї кислоти виробити.

2. **Секундарний бутільалькоголь,** етіль-метількарбіноль $CH_3—CH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3$ є тека приємного запаху, т. вару о 17° низшоі як алькоголь прімарний. Оксідацією перемінюється на етільметількетон $CH_3—CH_2—CO—CH_3$, з котрого редукцією виробляється.

3. **Ізобутільалькоголь прімарний,** квасний бутільалькоголь ізопропількарбіноль $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—CH_2\cdot OH$ находиться в недогоні (особливо при виробі алькоголю з бараболь). Безбарва тека особливого запаху; кипить при температурі о 10° низшій як норм. алькоголь. Оксідацією дає кислоту ізомасляну

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—COOH.$$

4. **Тріметількарбіноль,** терціарний бутільалькоголь $(CH_3)_3C\cdot OH$ находиться в маленькій кількості в недогоні. Ромбічні крістали, т. таня 25°, особливого запаху.

Амільалькоголі $C_5H_{11}\cdot OH$. Теоретично є 8 амільалькоголів можливих і усі є знані (гл. перегляд): 4 прімарні, 3 секундарні і 1 терціарний. З них є більше займаві:

Ізоамільалькоголь, квасний амільалькоголь, 2-метілбутаноль(4) $(CH_3)_2:CH—CH_2—CH_2\cdot OH$. Недогін складається головно з цего алькоголю. Тека дуже неприємного запаху; є значно отруйливий.

Питання, яким способом витворюється при алькоголічнім квашенню недогін, який складається головно з мішанини ріжних наведених висших алькоголів, вирішив Ehrlich. Він показав, що є це продукт діяльности клітин дріжджових, які з декотрих амінокислот, що находяться в запарі, особливо з лєвціну, ізолєвціну і валіну (гл. амінокислоти) вибавляють азот в подобі аммоніаку, якого потребують, і перемінють їх на алькоголі: з лєвціну твориться ізоамільалькоголь, з ізолєвціну актівний — амільалькоголь, з валіну ізобутільалькоголь. Очевидно витворюються також инші алькоголі так само з инших амінокислот.

Напр.:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-\underset{\text{лєвцін}}{CH(NH_2)-COOH}+H_2O=$$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{\text{ізоамільалькоголь.}}{CH-CH_2-CH_2\cdot OH}+CO_2+NH_3$$

Амінокислоти походять з білковин сирих матеріалів, з котрих виробляється алькоголь. Як що до запари придати амінокислот (лєвцінів), витвориться більше недогону. З другої сторони меншає єго кількість, як що до запари придати якихсь инших злук азоту, котрі дріжджі ассімілюють і наслідком цего не розкладають амінокислот.

При квашенню витворена янтарова кислота твориться з ґлютамінової кислоти. (гл. ці кислоти).

Так отже показався первісний погляд Pasteur-a, що алькоголі недогону витворюються з цукру діланням бактерій, нестійним і що цілий цей процес є більш припадковий.

Активний амільалькоголь, 2-метільбутаноль(1)

$CH_3-CH_2-\overset{*}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}}-CH_2\cdot OH$ є знаний в 3. оптично ріжних модіфікаціях: d-, l- і r-, з котрих l- модіфікація находиться в недогоні де витворюється з ізолєвціну. Має 1 асімметричний атом (*) вугля і належить до найбільш простих оптично активних злук (пор. стор. 15). Амільалькоголь торговлі є мішаниною обох згаданих алькоголів і особливо недогін мелясовий є богатий на активний амільалькоголь. Єго могучість відхилювання $\alpha_D = -5{\cdot}83^0$.

Терціарний амільалькоголь, діметільетілкарбіноль, амілєнгідрат $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_3$ є теча безбарва, запаху камфорового, яка має учинок гіпнотичний і з цеї причини уживається в терапії: Amylenum hydratum, пенталь.

З висших алькоголів варт згадати:

Нормальний гексадецільалькоголь, цетільалькоголь, або еталь $C_{16}H_{33}\cdot OH$ находиться в тілі звірячім в подобі естеру кислоти пальмітінової, з якого головно складається т. зв. „цетацеум“, тверда до товщу подібна матерія, яка находиться в заглубинах черепа кита Physeter macrocephalus. Вільний алькоголь виробляється варенням цетацеа з лугом („змиленням“).

Цетільалькоголь тіло туге, крісталлізує в табличках, тане при 49·5°. Не розпускається у воді; розпускається в алькоголю і в етеру.

Церільаькоголь $C_{27}H_{55} \cdot OH$ і

Міріцільалькоголь, або **меліссільалькоголь** $C_{30}H_{61} \cdot OH$ находяться в подобі естерів в ріжних родах воску. Є тіла тугі, крісталлічні. Перший тане при 79°. другий при 85°.

II. Алькоголі ненасичені $C_nH_{2n-1}OH$.

Ці алькоголі виводяться від олєфінів заступленням одного атому водня гідроксільом.

Загалом є ці алькоголі подібні до насичених алькоголів, але ріжняться від них цим, що молєкула алькоголю ненасиченого сполучується аддіцією з 2. атомами водня або гальоґену, або з одною молєкулою гальової кислоти і витворюються так насичені алькоголі, зглядно субстітуційні гальові продукти алькоголів.

Як що в алькоголях є скуплення $-CH{=}CH \cdot OH$, тоді алькоголі є непостійні і перемінюються на постійнійші альдегіди, зглядно згадане ненасичене алькоголічне скуплення їх перемінюється на насичене альдегідичне (гл. дальше).

До цего ряду належать напр.:

Вінільалькоголь, етеноль $CH_2{=}CH \cdot OH$, який находиться в звичайнім етері, з котрого повстає при оксідації (гл. етер.). Злука непостійна, яка при реакціях перемінюється на ізомерний альдегід CH_3-CHO.

Ненасичені алькоголі, у котрих є гідроксіль на атомі вугля, який не є подвійно вязаний, є постійні і знані в більшім числі. Напр.:

Аллільалькоголь, пропеноль-3 $CH_2{=}CH-CH_2 \cdot OH$ находиться в сирім деревнім алькоголю. Витворюється редукцією з ненасиченого альдегіду акролєіну:

$$\underset{\text{акролєін}}{CH_2{=}CH-CHO} + H_2 = \underset{\text{аллільалькоголь.}}{CH_2{=}CH-CH_2 \cdot OH}$$

Виробляється з аллільйодіду (водою):

$$CH_2{=}CH-CH_2 \cdot J + H_2O = CH_2{=}CH-CH_2 \cdot OH + HJ$$

і з ґліцеріну (гл. там.) загріванням з оксалевою кислотою на 260°.

Аллільалькоголь є безбарва теча, колючого запаху, т. вару 96°, густ. = 0·854 при 20°; при −50° перемінюється на крісталли; з озоном сполучується на аллільалькогольозонід:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2OH. \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ O-O-O \end{array}$$

Фітоль $C_{20}H_{40}O$ одержано відщепленням з хльорофілю ріжних ростин. Безбарвий олій. Дестіллює у вакуу при 145°.

III. Алькоголі ненасичені $C_nH_{2n-3}\cdot OH$

виводяться від ацетілєну або аллєну і їх гомольогів і сполучуються адціцією з воднем, гальоґенами і т. д. як ацетілєни і аллєни, напр.:

Пропаргільалькоголь $CH{\equiv}C{-}CH_2\cdot OH$. Тєча приємного запаху, у воді нерозпустна, т. в. = 115°, густ. = 0·984. Витворює як ацетілєни експльозівні злуки з мідю і сріблом.

Ґераніоль $C_{10}H_{18}O$:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2\cdot OH.$$

Тєча приємного запаху, т. в. = 121° при 17 mm. тиску; находиться в олію ґераніовім, цитриновім, рожевім і бог. инших етер. оліях.

Алькоголяти.

Витворюються, як уже перед тим було згадано, заступленням гідроксільового водня алькоголю металлем.

Найзвичайнійші алькоголяти є:

Натріуметілят $CH_3{-}CH_2\cdot O\cdot Na$ і

Натріумметілят $CH_3\cdot O\cdot Na$,

котрі витворюються розпущенням натрія в безводім етіль-, зглядно метільалькоголю. При реакції вибавляється водень (стор. 55).

Кристаллічні злуки, які розпускаються в дотичних алькоголях і витворюють з ними кристаллічні злуки. Вода розкладає їх на алькоголі і гідроксід натрія:

$$CH_3\cdot O\cdot Na + H_2O = CH_3\cdot OH + NaOH.$$

Анальоґічні злуки витворюють пропіль-, аміль- і инші алькоголі.

З другої сторони витворюють теж инші металлі анальоґічні злуки: алькоголяти барія, кальція, алюмінія і и.

В хемії уживається алькоголятів до ріжних сінтетичних реакцій.

Етери.

Етери виводяться від алькоголів: дві молєкули алькоголю сполучуються разом по вилученню одної молєкули води. Етери є отже ангідрідами алькоголів, так само як окиси металлів є ангідрідами гідроксідів металлів:

$$\left.\begin{matrix}Na\cdot OH\\Na\cdot OH\end{matrix}\right\}-H_2O = \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}>O; \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\cdot OH\\C_2H_5\cdot OH\end{matrix}\right\}-H_2O = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>O$$

натріумгідроксід натріумоксід етільалькоголь етільетер.

Таким чином можна етери називати оксідами алькілів; напр. $(C_2H_5)_2O$ є етільоксідом.

Етери витворюються лише з алькоголів прімарних і секундарних; оба алькілі етеру можуть бути однакові, напр. перше згаданий етільетер і такі етери називаються етерами простими, або етер може бути зложений з двох ріжних алькілів, напр.: $C_2H_5—O—CH_3$, етільметільетер, і такі етери називаються етерами мішаними.

Конституцію етерів пояснює найліпше їх сінтеза з алькоголяту і алькільгальоґену, напр.:

$$C_2H_5\cdot O\cdot Na + J\cdot C_2H_5 = JNa + C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Цею методою можна виробляти етери прості і мішані. Перші витворюються, як що алькоголят і алькільгальоґен мають однакові алькілі — як в наведенім випадку, — другі, як що алькілі є ріжні, напр.:

$$\underset{\text{натріум-метілят}}{CH_3\cdot O\cdot Na} + \underset{\text{етільйодід}}{J\cdot C_2H_5} = JNa + \underset{\text{метіль-етільетер.}}{CH_3\cdot O\cdot C_2H_5}$$

Виріб етерів. Практично важна метода „етеріфікації“ є виріб етерів загріванням алькоголів з сульфатовою кислотою. Реакція перебігає в двох фазах, напр.:

I. $$\underset{\text{етіль-алькоголь}}{C_2H_5\cdot OH} + HO\cdot SO_2\cdot OH = \underset{\text{кислота етільсульфатова,}}{C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH} + H_2O$$

II. $$\underset{\text{кислота етільсульфатова}}{C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH} + C_2H_5\cdot OH = \underset{\text{етільетер.}}{C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5} + H_2SO_4.$$

Найсамперед витворюється отже кислота етільсульфатова, яка опісля з новим алькогольом дає етер; тим часом кислота сульфатова відтворюється знов і з новим алькогольом витворює кислоту етільсульфатову, котра з алькогольом знов розкладається на етер і кислоту сульфатову і т. д. Кислота сульфатова могла би отже теоретично постійно витворювати етер безконечне. Практика показує тимчасом, що реакція є пречінь обмежена з цеї причини, що кислота розріджується водою, витвореною при реакції і що перебігають реакції побічні, при котрих витворюється з сульфатової кислоти двоокис сірки.

Sabatier і Mailhe створили загальну методу виробу етерів і естерів за помочю каталітичного учинку окисів металлів. При реакції витворюєься переходовий непостійний продукт: металькоголят, який миттю розкладається на етер і окис металлю.

Напр. метільетер витворюється, як що пару метільалькоголю проводити через окис алюмінія Al_2O_3 при 250°. Первісно витворений алькоголят $(CH_3 \cdot O)_6Al_2$:

$$6\ CH_3 \cdot OH + Al_2O_3 = (CH_3O)_6\ Al_2 + 3\ H_2O,$$

розпадається зараз на $Al_2O_3 + 3\ CH_3{-}O{-}CH_3$. Замість Al_2O_3 можна ужити TiO_2 , ThO_2, також синього W_2O_5 як каталізаторів.

З цих нових помічень виходить, що окиси металлів є дуже добрими каталізаторами теж при инших орґанічних сінтезах: етілєнів, альдегідів, кетонів, тіоалькоголів, прім. і секунд. амінів.

Етери витворюються також з гальоґеналкілів окисом срібла, напр.:

$$2\ C_2H_5J + Ag_2O = (C_2H_5)_2 : O + 2\ AgJ.$$

Етери є злуки неутральні, леткі, у воді мало розпустні, постійні; алькаліями, кислотами, фосфорпентахльорідом не порушуються при звичайній температурі, але варенням з розрідженою кислотою розщіплюються на алькоголі:

$$C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O = 2\ C_2H_5 \cdot OH.$$

Конц. сульфатовою кислотою за тепла витворюються кислоти алкільсульфатові, йодоводнем алкільйодіди; оксідаторами оксідуються як алькоголі.

Етери витворюють при низьких температурах з гальовими кислотами, теж з гальоґенами і з богатьма комплєксними кислотами напр, з ферроціановоднем $H_4Fe(CN)_6$ а д д і ц і й н і з л у к и, в котрих треба кисень вважати п е р в н е м ч о т и р о в а р т і с н и м, напр. метільетер витворює:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\ ,\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} J \\ H \end{matrix}\ ,\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\ \text{і т. д.}$$

Цей чотировартісний кисень має слабі засадні прикмети і тому названо такі злуки (анальог. аммоніовим) **„оксоніовими злуками“**, о котрих буде ще пізнійше бесіда.

Ізомерії. Етери виказують ізомерії між собою і з алькоголями. Напр.: C_2H_6O є метільетер $CH_3—O—CH_3$ і етільалькоголь $CH_3—CH_2 \cdot OH$,; $C_4H_{10}O$ є бутільалькоголь $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2 \cdot OH$ (і 3 ізомерні бутільалькоголі), дальше етільетер $C_2H_5—O—C_2H_5$ і метільпропільетер $CH_3—O—C_3H_7$ і т. д. Ізомерії, які проявляють етери між собою називаються метамеріями.

Метільетер, діметільетер, метаноксіметан **(о. н.)** $CH_3—O—CH_3$ виробляється з метільалькоголю загріванням з сульфатовою кислотою. Ґаз, який згущується на течу при — 20°, є запальний, „етеричного“ запаху.

Етільетер, діетільетер, етаноксіетан **(о. н.)**, звичайно просто етер званий $CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ є найважнійшим етером. Виробляється технічно загріванням мішанини алькоголю 90% (5 частий на вагу) і конц. сульфатової кислоти (9 частий на вагу). При 135°—140° дестіллює етер і вода; до дестілляційної кольби притікає постійно алькоголь.

Щоби цей сирий етер відділити від води, алькоголю і двоокису сірки, мішається з паленим вапном і дестіллює з лазні водної при 50°. Щоби відсторонити і послідні сліди алькоголю, перемішується з водою, сушиться над перетопленим хльорідом вапня і на кінець дестіллюється над натрієм.

Воздушним киснем а ще скорше озоном витворюється з етеру вінільалькоголь, побіч H_2O_2:

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2 \\ CH_3—CH_2 \end{matrix}\!\!>O + O_3 = 2\,CH_2 = CH \cdot OH + H_2O_2.$$

Тому старі препарати етеру містять вінільалькоголь.

Етер є безбарва, дуже рухлива теча, особливого „етеричного“ запаху, кипить при 35·6°, тане при — 113°, густ.=0·736 при 0°, з алькогольом мішається в кожній пропорції; у воді розпускається мало (1 обєм в 11. об. води при 2·5°); води розпускається в етеру теж мало: 2 обєм. % при 12°. Є розчинником дуже богатьох злук орґанічних, як вугльоводнів, товщів оліїв, живиць, алькальоідів і п. До цеї ціли уживається етеру дуже богато в ляборатоpіах і в індустрії. Є легкозапальний і горить світлою полуміню. Пара єго змішана з киснем або з воздухом вибухає. При вдихуванню пари етеру настає нестяма і нечутливість. В терапії уживається етеру під назвою aether, так як хльороформу, до інгаляцій. Випаруванням на поверхні якоїсь части тіла, настає льокальна анестезія наслідком сильного охолодження.

Мішанина 1. ч. етеру і 3. ч. 90% алькоголю є т. зв. Spiritusaetheris, Liquor Hoffmanni (Гоффманові краплі).

Тіоалькоголі і тіоетери.

Так як неорґанічні злуки сїрки мають по части подібні власности як анальоґічні злуки кисня, виказують теж орґанічні злуки сїрки подібні власности як анальоґічні злуки кисневі.

Як що заступити кисень алькоголів атомом сїрки, витворюються:

тіоалькоголі або **меркаптани,** також алькільсульфгідрати звані. **„о. н.“** називає їх тіолями. Загальна їх формула є: $C_nH_{2n+1}\cdot SH$.

Так само виводяться від етерів **тіоетери,** або алькільсульфіди, заг. формули: $C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot C_nH_{2n+1}$.

Одні і другі виводяться від сїрководня в котрім один, або 2 атоми водня заступлені алькілями:

$$H—S—H\ ,\ H—S—C_nH_{2n+1}\ ,\ C_nH_{2n+1}-S—C_nH_{2n+1}.$$

З цеї причини мають меркаптани подібно як сїрководень слабі кислі прикмети хоть инакше є подібні до алькоголів і дають злуки з окисами металлів: заступленням водня скуплення SH металлем, особливо ртутию; відси їх назва меркаптани (Mercurium captans). Згадані злуки називаються **меркаптідами,** напр., меркаптід ртути $(C_2H_5\cdot S)_2Hg$. Натріуммеркаптід $C_2H_5\cdot S\cdot Na$ є зовсім анальоґічний натріумалькоголяту. Є знані теж такі злуки візмуту, олова, міди і п. Кислоти вибавляють з меркаптідів меркаптан.

Меркаптани виробляються з алькільгальоґенів або алькільсульфатових солий каліумсульфгідратом:

$$CH_3J\cdot + KSH = CH_3\cdot SH + JK$$

$$C_2H_5\cdot SO_4K + KSH = C_2H_5\cdot SH + K_2SO_4.$$

Меркаптани повстають також з алькоголів фосфорпентасульфідом:

$$5\,C_2H_5\cdot OH + P_2S_5 = 5\,C_2H_5\cdot SH + P_2O_5,$$

і біохемічною редукцією тіоальдеґідів дріжджами. Тіоальдеґіди витворюються легко з альдеґідів (змішанням альдеґідів з аммонсульфідом); цей сирий продукт дріжджі редукують на меркаптан.

Меркаптани є течі, які мають низшу точку вару як відповідні алькоголі і дуже неприємний запах. Уже воздушним киснем перемінюються на дісульфіди напр.:

$$2\,C_2H_5\cdot SH + O = C_2H_5—S—S—C_2H_5 + H_2O.$$

Кислотою нітратовою оксідуються на сульфокислоти

$$C_2H_5 \cdot SH + 3\,O = C_2H_5 \cdot SO_3H.$$

З альдегідами витворюються **меркапталі,** з кетонами **меркаптолі** напр.:

$$\underset{\text{ацетальдегід}}{CH_3-CHO} + 2\,HS \cdot C_2H_5 = H_2O + \underset{\text{меркапталь}}{CH_3-CH<\begin{matrix}S \cdot C_2H_5\\S \cdot C_2H_5\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{діметілкетон}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO} + 2\,HS \cdot C_2H_5 = H_2O + \underset{\text{меркаптоль.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}}$$

Метільмеркаптан, метантіоль, $CH_3 \cdot SH$ витворюється як продукт розкладовий з білковин і альбуміноідів при гниттю їх і находиться в газах кишкових; при деяких патольогічних процесах виділюється також мочою. При звичайній температурі газ, який охолодженням згущується на течу, т. вару $= +6^0$; має дуже неприємний запах.

Етільмеркаптан, етантіоль $CH_3 - CH_2 \cdot SH$ є тека дуже неприємного запаху, т. вару $= 36^0$, яка у воздусі оксідується на етільдісульфід $(C_2H_5)_2\,S_2$. Виробляється технічно і служить до виробу сульфоналю (гл. там).

Тіоетери виробляються анальогічно як меркаптани, але замість каліумсульфгідрату треба ужити сульфіду, напр.:

$$2\,C_2H_5\,J + K_2\,S = C_2H_5-S-C_2H_5 + 2\,JK.$$

Тіоетери є неутральні, леткі течі, дуже неприємного запаху, які з металлічними солями дають подвійні злуки, напр.:

$$(C_2H_5)_2\ S \cdot Hg\,Cl_2.$$

Енергічною оксідацією (нітратовою кислотою) витворюються з них сульфони, напр.

$$(C_2H_5)_2\,S + O_2 = (C_2H_5)_2\,SO_2,\ \text{діетільсульфон};$$

при слабій оксідації творяться сульфоксіди, напр.:

$$(C_2H_5)_2\,S + O = (C_2H_5)_2\,SO\ \text{діетільсульфоксід.}$$

Алькільполісульфіди витворюються, як що при виробі тіоетерів з гальогеналькілю або з алькільсульфату замість каліум-

моносульфіду взяти каліумполісульфід. Тоді витвориться відповідний ді-, трі- і т. д. полісульфід, напр. $(CH_3)_2S_2$, метільдісульфід, $(CH_3)_2S_3$, метілтрісульфід і т. д. напр.:

$$2\,CH_3J + K_2S_2 = CH_3{-}S{-}S{-}CH_3 + 2JK,$$

жовті течі дуже неприємного запаху, які легко оксідуються.

Аллільдісульфід $(C_3H_5)_2S_2$ находиться в часнику. Теча острого запаху.

Подібно як сїрка витворюють також селєн і теллюр анальогічні злуки.

Естери.

Естери витворюються з кислот і алькоголів зовсім анальогічно як неорганічні соли, котрі повстають з кислот і гідроксідів металлів. В обох випадках вилучується вода:

$$NO_3H + NaOH = Na\cdot NO_3 + H_2O,$$

$$NO_3H + C_2H_5\cdot OH = C_2H_5\cdot NO_3 + H_2O.$$

Кислоти односитні витворюють лишь один естер, так само як одну, неутральну сіль.

Кислоти двоситні витворюють два роди естерів: 1) кислі естери, анальогічні кислим солям і 2) неутральні естери, анальогічні неутральним солям:

з $SO_2{<}^{O\cdot H}_{O\cdot H}$ витворюється:

$SO_2{<}^{O\cdot K}_{O\cdot H}$ кисл. каліумсульфат.

$SO_2{<}^{O\cdot C_2H_5}_{O\cdot H}$ кислий етільсульфат, або кислота етільсульфатова;

і

$SO_2{<}^{O\cdot K}_{O\cdot K}$ неутр. каліумсульфат

$SO_2{<}^{O\cdot C_2\cdot H_5}_{O\cdot C_2\cdot H_5}$ неутр. етільсульфат.

Троситні кислоти можуть витворити 3 роди естерів так як 3 роди солий ітд.

Неутральні естери є звичайно неутральні течи, часто приємного запаху, у воді майже або зовсім нерозпустні.

Кислі естери, які називаються також естеро-кислотами, мають прикмети кислот, можуть витворювати соли, розпускаються у воді, не мають запаху і не є так постійні як неутральні естери.

Усі естери розкладаються при варенню з каліовим або натроновим лугом або з перегрітою водною парою на алькалісоли кислот, згл. на кислоти і алькоголі. Цей процес називається „змилюванням," тому що виріб мила з товщів, які є також естерами, відбувається так само, напр.:

$$C_2H_5 \cdot NO_3 + KOH = C_2H_5 \cdot OH + KNO_3.$$

Естерокислоти розкладаються часто уже при змішанню з водою за звичайної температури, легко при варенню з водою:

$$C_2H_5 \cdot SO_4H + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4.$$

Естери витворюються:

1. Часто діланням кислоти на алькоголь, напр.:

$$CH_3 \cdot OH + HCl = CH_3 \cdot Cl + H_2O.$$

Творення естерів, „естеріфікація", не відбувається так скоро як аналь огічне творення солий. Як що змішати розчини кислоти і гідроксіду, є процес миттю скінчений, тому що реагують лише іони $H^{\cdot}$ і OH' (Неорг. хемія). Естеріфікація перебігає поволи, тому що реагує алькоголь неіонізований з кислотою.

2. З гальогеналкілів і солий срібла напр.:

$$C_2H_5\,J + AgNO_3 = C_2H_5 \cdot NO_3 + JAg.$$

3. З хльорідів кислот і алькоголів, напр.:

$$POCl_3 + 3\,C_2H_5 \cdot OH = 3\,HCl + PO(OC_2H_5)_3.$$

Естери неорґанічних кислот.

Естери сульфатової кислоти:

1. Кислі естери, які називаються звичайно кислотами алькільсульфатовими, витворюються при змішанню алькоголів з конц. сульфатовою кислотою або сполученням алькілєнів з конц. сульфатовою кислотою (стор. 39.). Реагують кисло; їх соли розпускаються по більшій части у воді і кристаллізують.

2. Неутральні естери витворюються при загріванню кислот алкільсульфатових (гл. дальше), або при загріванню алкоголів з кислотою сульфатовою.

Діметільсульфату $(CH_3)_2SO_4$ уживається богато до „метільовання“, впроводження метілю до молєкул инших злук; теча т. вару 188°, дразнить слизниці. Виробляється загріванням кислоти метільсульфатової:

$$SO_2{<}^{O\cdot CH_3}_{OH} + SO_2{<}^{OH}_{O\cdot CH_3} = SO_2{<}^{O\cdot CH_3}_{O\cdot CH_3} + SO_2{<}^{OH}_{OH}.$$

Естери гальових кислот витворюються з алкоголів гальовими кислотами. Є це т. зв. алькільгальогени, о котрих була уже бесіда (стор. 47. і 55.).

Естери нітратової кислоти, алькільнітрати: $R\ O\cdot NO_2$ творяться діланням конц., чистої нітратової кислоти на алькоголі. Рухливі течи, у воді майже нерозпустні, які при скорім загріванню вибухають.

З естерів нітрітової кислоти, алькільнітрітів: $R\cdot O\cdot NO$, які є ізомерні з нітропараффінами $R\cdot NO_2$ уживається амільнітріту $C_5H_{11}\cdot O\cdot NO$ під назвою Amylium nitrosum в терапії. Цей естер виробляється проводженням тріоксіду азоту до горячого квасного амільалькоголю (стор. 68.). Теча жовтава, т. вару 98°, особливого запаху, нерозпустна у воді; розпускається в алькоголю і в етеру. Препарат фармацевтичний Spiritus aetheris nitrosi містить:

етільнітріт $C_2H_5\cdot O\cdot NO$.

Естери сульфітової кислоти є

неутральні, напр. діетільсульфіт $C_2H_5{-}O{>}S{:}O$ ($C_2H_5{-}O$)

і кислі, напр. кислота етільсульфітова $C_2H_5{-}O{>}S{:}O$ (HO).

Є злуки непостійні.

Злуки азоту з алькілями.

I. Нітрозозлуки.

Нітрозовугльоводні є злуки, в яких алькіль є сполучений з одновартісним скупленням нітрозільовим —N:O. Ці злуки, досліджені щойно в останнім часі, можна виробляти:

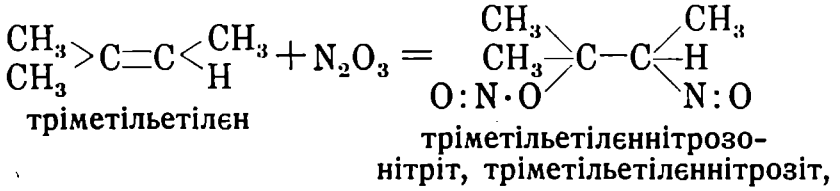
1. Оксідацією оксімів (напр. бромом), особливо як що функційний атом вугля оксіму при цім стає терціарним, напр.:

$$\underset{\text{ацетоксім}}{(CH_3)_2{=}C{:}N{\cdot}OH} + Br_2 = \underset{\text{бромнітрозопропан.}}{(CH_3)_2{=}C{<}^{NO}_{Br}} + BrH.$$

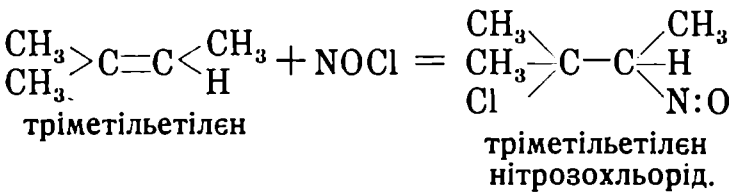
2. Оксідацією амінів з терціарним атомом С (сульфомонопер-кислотою), напр.:

$$\underset{\text{тріметільметільамін}}{(CH_3)_3{\equiv}C{-}NH_2} \rightarrow (CH_3)_3{\equiv}C{\cdot}NH{\cdot}OH \rightarrow \underset{\text{терціар. нітрозобутан.}}{(CH_3)_3{\equiv}C{\cdot}NO}$$

3. З алкілєнів учинком тетра-, тріоксіду азоту, нітрозіль-хльоріду і -броміду: витворюються нітрозовугльоводні, котрі окрім —NO містять ще инші субстітуенти (гл. стор. 40.), напр.:



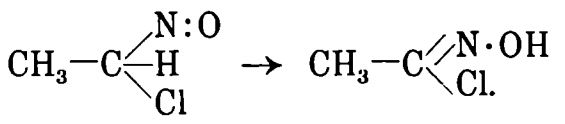
тріметільетілєн — тріметільетілєннітрозо-нітріт, тріметільетілєннітрозіт,



тріметільетілєн — тріметільетілєн нітрозохльорід.

Нітрозозлуки є течи або кристаллічні тіла темносиньої барви, характеристичного, колючого запаху, леткі. Полімерізуються на бімолєкулярні злуки, які є безбарві і тугі, але ростоплюються і розпускаються на течи сині. Напр. перше згаданий нітрозобутан $(CH_3)_3C{\cdot}NO = C_4H_9NO$ є синій, полідімер $C_8H_{18}N_2O_2$ є безбарвий. Діссоціяція бімолєкулярної злуки в розчині настає уже при звичайній температурі.

Нітрозовугльоводні виявляють десмотропію, (гл. ст. десмотропія) т. є. переміщенням атомів в молєкулі перемінюються самочинно на ізомерні **гідроксіми**; напр. монохльорнітрозоетан в етеричнім розчині перемінюється на ацетгідроксімхльорід:



При оксідації витворюються з нітрозовугльоводнів нітро-вугльоводні, при редукції аміни:

$$\underset{\text{терц. нітрозобутан}}{(CH_3)_3C{\cdot}NO} + O = \underset{\text{терц. нітробутан}}{(CH_3)_3C{\cdot}NO_2};$$

$$(CH_3)_3C\cdot NO + 2H_2 = (CH_3)_3C\cdot NH_2 + H_2O$$

терц. нітрозобутан — терц. бутільамін.

II. Нітрозлуки.

Нітровугльоводні мають алкіль сполучений з одновартісним нітроскупленням — NO_2.

Вони витворюються з алкільйодідів і нітріту срібла, напр. з етільйодіду витворюється нітроетан:

$$CH_3—CH_2\cdot J + AgNO_2 = CH_3—CH_2—NO_2 + JAg,$$

але при реакції повстає рівночасно теж естер (нітріт):

$$CH_3—CH_2J + AgNO_2 = CH_3—CH_2—O—NO + JAg.$$

З продукту витвореного при реакції, одержиться фракціонованою дестілляцією дійсне дві зовсім ріжні злуки: одна кипить при 17°, друга при 114°. Перша при варенню з розчином лугу розкладається на алькоголь і на кислоту нітрітову, є отже естером нітрітової кислоти, етільнітрітом; друга не змилюється лугом і називається нітрозлукою, нітроетаном.

Воднем при зроді перемінюється нітрозлука на амін, тимчасом коли нітріт дає алькоголь і аммоніак:

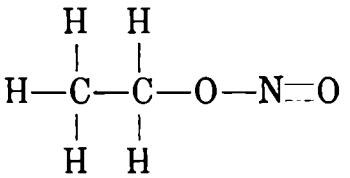
$$CH_3—CH_2\cdot NO_2 + 6H = CH_3—CH_2\cdot NH_2 + 2H_2O,$$

нітроетан — етільамін

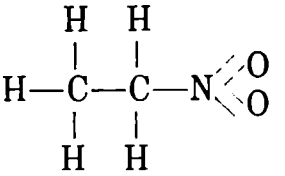
$$CH_3—CH_2\cdot O\cdot NO + 6H = CH_3—CH_2\cdot OH + NH_3 + H_2O$$

етільнітріг — етільалькоголь.

З цего виходить, що в нітрозлуках є азот безпосередно сполучений з вугльом; у нітрітів є супротив цего азот сполучений з вугльом через кисень. Обі злуки мають отже таку конституцію:



етільнітріт ;



нітроетан.

Нітровугльоводні виробляються також з α-гальових масних кислот і натріумнітріту, напр. з кислоти хльороцтової, з котрої

витворюється найсамперед кислота нітрооцтова, яка відщеплює опісля CO_2:

$$\underset{\text{кисл. хльороцтова}}{CH_2Cl—COOH} + NaNO_2 = \underset{\text{кисл. нітрооцтова}}{CH_2(NO_2)—COOH} + NaCl,$$

$$\underset{\text{кисл. нітрооцтова}}{CH_2(NO_2)—COOH} = \underset{\text{нітрометан.}}{CH_3 \cdot NO_2} + CO_2$$

Нітропараффіни є безбарві течи, приємного запаху, у воді нерозпустні, які киплять при значно висших температурах як ізомерні нітріти.

Відріжняються нітрозлуки прімарні, секундарні і терціарні (подібно як алькоголі), т. є. з прімарним, секундарним або терціарним атомом С, на котрім є NO_2- скуплення, напр.:

$$\underset{\text{прімарна —}}{CH_3—CH_2 \cdot NO_2} \quad , \quad \underset{\text{секундарна —}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CH \cdot NO_2} \quad , \quad \underset{\text{терціарна нітрозлука.}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C \cdot NO_2}$$

У перших двох є на функційнім атомі вугля, де є нітроскуплення, 2 зглядно 1 атом водня. Цей атом водня має кислі прикмети, так що можна єго заступити алькалічним металлем, особливо натрієм: алькоголічний розчин нітрозлуки треба змішати з розчином натріуметіляту або — метіляту; при цім переміщуються атоми, так що з — NO_2 твориться $=NO \cdot OH$ і водень гідроксілю заступається натрієм:

$$CH_3—CH_2—NO_2 + NaO \cdot C_2H_5 \rightarrow CH_3—CH{=}NO \cdot O \cdot Na + C_2H_5 \cdot OH.$$

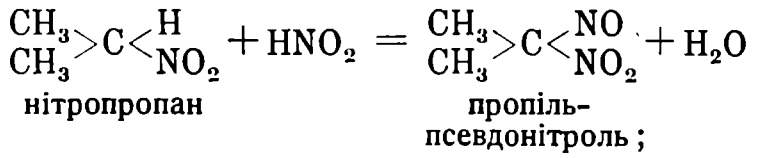
Ці ізомерні злуки, які називаються ізонітропараффінами або аці-нітропараффінами (acidum) є дуже непостійні і як що окислити розчин аці-нітропараффіну, перемінюється на нітропараффін.

З кислотою нітрітовою реаґують ріжні нітропараффіни ріжно:

прімарні витворюють **нітроль-кислоти,** які в алькаліях розпускаються червоною барвою:

$$\underset{\text{нітроетан}}{CH_3—C\!<\!\begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix}} + HNO_2 = \underset{\text{етільнітроль-кислота;}}{CH_3—C\!<\!\begin{matrix} N \cdot OH \\ NO_2 \end{matrix}} + H_2O$$

секундарні дають з кислотою нітрітовою т. зв. **псевдонітролі,** які є нітро-нітрозозлуками:

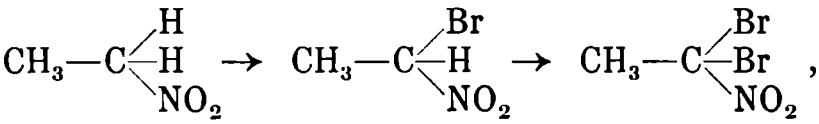


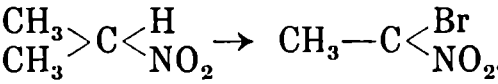
нітропропан — пропіль-псевдонітроль;

терціарні злуки не реаґують з нітрітовою кислотою.

Цею реакцією є також можливо відріжняти прімарні, секундарні і терціарні алькоголі: треба їх перемінити на йодіди, які з нітрітом срібла дають нітропараффіни і ці треба спитувати нітрітовою кислотою.

Бром і хльор витворюють з прімарними і секундарними нітровугльоводнями субстітуційні продукти, в котрих гальоґен находиться на атомі вугля, де є нітроскуплення. Напр.:





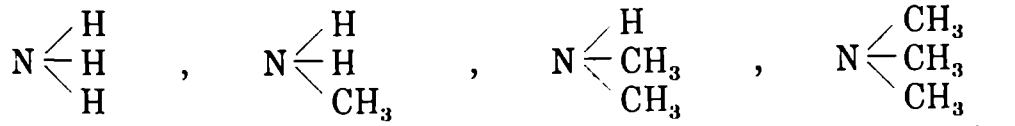
Нітро-олефіни є до тепер мало знані.

Нітроетілен $CH_2{=}CH{\cdot}NO_2$ виробляється з β-нітроетільалькоголю $CH_2(OH)—CH_2{\cdot}NO_2$ відщепленням води (фосфорпентоксідом ін.). Теча рухлива, т. вару 98·5°, яка дуже прудко дразнить слизниці очий і дишок, подібно як акролєін (гл. там). Алькаліями полімерізується прудко експльозівно.

III. Аміни і аммоніові засади.

Аміни виводяться від аммоніаку заступленням єго водня алькілями, аммоніові засади так само від аммоніумгідроксіду.

Відповідно до числа атомів водня заступлених в аммоніаку алькільом, відріжняються аміни прімарні або амідові, секундарні або імідові і терціарні або нітрільові, як що мають 1 або 2 або 3 алькілі в молєкулі; кватернарні аммоніові засади мають 4 алькілі, напр.:



аммоніак — метільамін, зас. прімарна амідова — діметільамін, зас. секундарна імідова — тріметільамін, зас. терціарна нітрільова

аммоніумгідроксід тетраметільаммоніумгідроксід, кватерна засада.

Аміни виказують ріжні, численні ізомерії, які є залежні від розгалуження ланцюгів вугля, від уміщення азоту в алкілях, напр. $CH_3—CH_2—CH_2·NH_2$ пропільамін, $CH_3—CH(NH_2)—CH_3$ ізопропільамін, дальше, як що є довші вугльові ланцюги від того, на котрім атомі вугля є азот, і від того чи аміни є прімарні, секундарні чи терціарні. Напр. C_2H_7N може бути $C_2H_5 \cdot NH_2$ етільамін і $NH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ діметільамін; C_3H_9N може бути $NH_2—CH_2—CH_2—CH_3$, пропільамін, $NH<\begin{matrix}CH_3\\CH_2—CH_3\end{matrix}$, метільетільамін і $N\begin{matrix}\diagup CH_3\\—CH_3\\\diagdown CH_3\end{matrix}$ тріметільамін ітд.

Є це знов випадки метамерії.

Виріб амінів. Аміни виробляються ріжними методами, при котрих водень аммоніаку заступається алкілями: найпростійше загріванням аммоніаку з алкільгальогенами напр.:

$$1.\quad NH_3 + JCH_3 = NH_2 \cdot CH_3 \cdot JH.$$

Витворюється отже метільамін і JH, який але сполучується з аміном на йодід, з котрого амін можна вигнати лугом:

$$NH_2 \cdot CH_3 \cdot JH + KOH = JK + NH_2 \cdot CH_3 + H_2O.$$

2. метільамін дає з алкільгалоьгеном знов JH і діметільамін, які знов сполучуються:

$$NH_2 \cdot CH_3 + CH_3J = NH(CH_3)_2 \cdot JH.$$

Також з діметільамінйодіду виганяє луг вільну засаду, яка повтореним діланням метільйодіду витворює тріметільамінйодід:

$$3.\quad NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3 \cdot JH.$$

Лугом увільнений тріметільамін витворює на кінці з метільйодідом тетраметільаммоніумйодід:

4. $N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4 \cdot J$,

який при дестілляції з лугом не розкладається, але з вохким окисом срібла вилучує вільну засаду, тетраметільаммоніумгідроксід:

$$N(CH_3)_4 \cdot J + AgOH = JAg + N(CH_3)_4 \cdot OH.$$

При наведеній реакції алкільовання аммоніаку перебігають згадані 4 фази побіч себе рівночасно, так що дістається мішанину усіх 4 засад. Котра з них витвориться в найбільшій кількости, як продукт головний, залежить від уладження реакції і від прикмет алкілю. Відділювання поодиноких засад від себе не є легке — лише кватернарні соли при дестілляції з лугом не розкладаються і не дестіллюють і так можна їх легко відділити. Решта (3 засади) дестілює разом. Ці 3 засади можна лише франкціонованою дестілляцією відділити від себе.

В NH_3 можна водень заступити скупленням метільовим, виробляти метільаміни також за помочю формальдегіду CH_2O:

$$2NH_3 + 3CH_2O = 2NH_2 \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O;$$

$$2NH_3 + 6CH_2O = 2NH(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O;$$

$$2NH_3 + 9CH_2O = 2N(CH_3)_3 + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Також з алькоголів витворюються аміни учинком аммоніяку за помочю каталізаторів: деяких окисів металлів (Sabatier і Mailhe): треба пару напр. етільалькоголю і аммоніаку проводити через окис алюмінія при 360°. Витворюється етільамін побіч ді — і тріетільаміну:

$$CH_3—CH_2 \cdot OH + NH_3 = CH_3—CH_2 \cdot NH_2 + H_2O.$$

Прімарні аміни самі (без секундарних і терціарних) витворюються:

1. При редукції нітро- і нітрозопараффінів (воднем); при реакції повстають як продукти переходові алькільгідроксільаміни:

$$\underset{\text{нітрометан}}{CH_3 \cdot NO_2} \rightarrow \underset{\text{метільгідроксільамін}}{CH_3 \cdot NH \cdot OH} \rightarrow \underset{\text{метільамін.}}{CH_3 \cdot NH_2}$$

2. При редукції нітрілів або алькільціанідів, напр.

$$\underset{\text{ацетонітіль}}{CH_3 \cdot CN} + 4H = \underset{\text{етільамін.}}{CH_3—CH_2 \cdot NH_2}$$

3. Варенням ізоціанатів з лугом:

$$\underset{\text{метільізоціанат}}{O:C:N \cdot CH_3} + 2KOH = K_2CO_3 + \underset{\text{метільамін.}}{NH_2 \cdot CH_3}$$

4. З амідів кислот бромом і лугом витворюється амін, який має 1. атом С менше як амід:

$$\underset{\text{ацетамід}}{CH_3{-}CO\cdot NH_2} + Br_2 + KOH = \underset{\text{монобромацетамід.}}{CH_3{-}CO\cdot NHBr} + KBr + H_2O,$$

$$\underset{\text{монобромацетамід}}{CH_3{-}CO\cdot NHBr} + 3\,KOH = \underset{\text{метільамін.}}{CH_3\cdot NH_2} + KBr + K_2CO_3 + H_2O.$$

Переміна амінів на алькоголі дріжджами і цвіллями.

Ріжні роди дріжджів розкладають аміни: ассіміюють їх азот а вугльовий ланцюг лишається цілий в подобі алькоголю:

$$\underset{\text{етільамін}}{CH_3{-}CH_2\cdot NH_2} + H_2O = \underset{\text{етільалкоголь.}}{CH_3{-}CH_2\cdot OH} + NH_3.$$

Подібно ділають також означені цвіллї.

Переміна амінів нітрітовою кислотою:

1. Прімарні аміни перемінюються нітрітовою кислотою на алькоголі і азот;

2. секундарні аміни на нітрозоаміни;

3. терціарні аміни не реагують з кислотою нітрітовою або розкладаються:

$$1.\ CH_3\cdot NH_2 + HO\cdot NO = CH_3\cdot OH + N_2 + H_2O,$$

$$2.\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH + HO\cdot NO = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!N{-}NO + H_2O.$$

Нітрозоаміни є жовті або червоно жовті олії особливого запаху; загріті з фенольом і конц. сульфатовою кислотою дають по розрідженню водою і пересиченню лугом, синє аж віолетове забарвлення. Цею (Liebermann-овою) реакцією можна доказувати усі нітрозоаміни і богато инших нітрозозлук.

Переміна амінів хльорідами кислот, особливо бензольсульфохльорідом $C_6H_5\cdot SO_2\cdot Cl$:

Прімарні і секундарні аміни дають **бензольсульфозлуки**; перші типу: $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NHR$, розпустні в алькаліях,

- секундарні дають бензольсульфозлуки типу: $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(R)_2$, які є нерозпустні в алькаліях;

терціарні аміни не реагують загалом.

Перегляд деяких амінів.

Формула молекул.	Назва	Формула структурна	Точка вару
	Прімарні аміни:		
CH_5N	метільамін, аміометан	$CH_3 \cdot NH_2$	-6^0
C_2H_7N	етільамін, аміноетан	$CH_3-CH_2 \cdot NH_2$	$+19^0$
C_3H_9N	пропільамін н., 1-амінопропан	$CH_3-CH_2-CH_2 \cdot NH_2$	49^0
„	ізопропільамін, 2-амінопропан	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH \cdot NH_2$	32^0
$C_4H_{11}N$	бутільамін н., 1-амінобутан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2 \cdot NH_2$	76^0
„	ізобутільамін, 1-аміно-2-метільпропан	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2 \cdot NH_2$	67^0
„	секунд. бутільамін, 2-амінобутан	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH \cdot NH_2$	63
„	терц. бутільамін, 2-аміно-2-метіль-пропан	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C \cdot NH_2$	44^0
$C_5H_{13}N$	амільамін н., 1-амінопентан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \cdot NH_2$	104^0
$C_6H_{15}N$	гексільамін н., 1-аміногексан	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	129^0
$C_7H_{17}N$	гептільамін н., 1-аміногептан	$CH_3(CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	154^0
			т. таня
$C_{10}H_{23}N$	децільамін н., 1-амінодекан	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$+17^0$
$C_{12}H_{27}N$	додецільамін н., 1-амінододекан	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_2 \cdot NH_2$	28^0
$C_{15}H_{33}N$	пентадецільамін н., 1-амінопентадекан	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$36{\cdot}5^0$
$C_{16}H_{35}N$	гексадецільамін н., 1-аміногексадекан	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2 \cdot NH_2$	45^0
$C_{17}H_{37}N$	гептадецільамін н., 1-аміногептадекан	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH_2 \cdot NH_2$	49^0
	Секундарні аміни:		
			т. вару
C_2H_7N	діметільамін	$(CH_3)_2NH$	$+7{\cdot}3$
$C_4H_{11}N$	діетільамін	$(C_2H_5)_2NH$	$55{\cdot}5^0$
$C_6H_{15}N$	ді-н-пропільамін	$(CH_3-CH_2-CH_2)_2NH$	110^0
„	ді-ізо-пропільамін	$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH\right]_2 NH$	84^0
$C_8H_{19}N$	ді-н-бутільамін	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2)_2NH$	160^0
$C_{10}H_{23}N$	ді-ізо-амільамін	$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2\right]_2 NH$	187^0
			т. таня
$C_{16}H_{35}N$	ді-н-октільамін	$(CH_3(CH_2)_7)_2NH$	$36{\cdot}5^0$
	Терціарні аміни:		
			т. вару
C_3H_9N	тріметільамін	$(CH_3)_3N$	$3{\cdot}5^0$
$C_6H_{15}N$	тріетільамін	$(CH_3-CH_2)_3N$	89^0
$C_9H_{21}N$	трі-н-пропільамін	$(CH_3-CH_2-CH_2)_3N$	$156{\cdot}5^0$
$C_{12}H_{27}N$	трі-н-бутільамін	$(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$	$216{\cdot}5^0$
$C_{24}H_{51}N$	трі-н-октільамін	$[CH_3 \cdot (CH_2)_7]_3N$	366^0

Прімарні аміни дають з хльороформом реакцію ізонітрільову (стор. 50.);

з конц. нітратовою кислотою витворюють **нітраміни:**

$$\underset{\text{етільамін}}{CH_3{-}CH_2\cdot NH_2} + HNO_3 = \underset{\text{етільнітрамін.}}{CH_3{-}CH_2\cdot NH\cdot NO_2} + H_2O$$

Аміни є засади зовсім подібні до аммоніаку: низші мають подібний запах, витворюють з хльороводнем дим, і сполучуються з кислотами адділією — як аммоніак — на соли. Низші аміни є гази запальні, які у воді розпускаються легко, висші є течи, які з водою мішаються, найвисші є тугі тіла без запаху, які не розпускаються у воді, але є розпустні в алькоголю і в етеру.

Водні розчини амінів проводять елєктричну струю ще ліпше як еквімолєкулярні розчини аммоніаку — є отже сильнійшими засадами як аммоніак.

Аммоніові засади є крісталлічні тіла, які розпливаються і мають подібні власности як KOH.

Ріжні аміни находяться в тілі звірячім і в ростиннім, деякі витворюються як продукти розкладу при ріжних реакціях з органічних злук орґанізмів.

Метільамін $CH_3\cdot NH_2$ находиться в ростині Mercurialis perennis. Безбарвий ґаз аммоніакального запаху; горить жовтою полуміню.

Діметільамін $(CH_3)_2{=}NH$ находиться в тузлуку (росолі, ропі, в якій солять рибу) з оселедців; теча, яка кипить при $+7^0$; пахне по аммоніяку.

Тріметільамін $(CH_3)_3{\equiv}N$ находиться в деяких ростинах а особливо в тузлуку з оселедців, який пахне цим аміном. Тріметільамін є теча, яка кипить при $3{\cdot}5^0$. Виробляється зі згаданого тузлуку а теж з мелясової браги дестілляцією.

Тетраметільаммоніумгідроксід $(CH_3)_4{\equiv}N\cdot OH$ є біла крісталлічна маса, сильно засадних прикмет. При загріванню розкладається на тріметільамін і метільалькоголь:

$$(CH_3)_4N\cdot OH = (CH_3)_3N + CH_3\cdot OH.$$

Засади аммоніові, які мають алькілі зложені з більше атомів вугля, розкладаються при загріванню теж на терціарний амін. Алькоголь в цім випадку не повстає — він розкладається на воду і вугльоводень C_nH_{2n}, напр.:

$$(C_2H_5)_4N\cdot OH = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O.$$

Фосфіни, арсіни, стібіни, візмутіни.

Алкільдеріватам азоту є анальоґічні алкільдерівати инших первнів, які належать до 5. гуртка первнів періодичного систему, т. є. фосфору, арсену, антімону і візмуту.

Фосфіни виводяться зовсім анальоґічно, як аміни від аммоніаку, від фосфіну PH_3, заступленням водня алкілями. Цим способом повстають прімарні, секундарні, і терціарні фосфіни і накінець анальоґічні аммоніовим засадам кватернарні фосфоніові засади, напр.:

PH_3	PH_2CH_3	$PH(CH_3)_2$	$P(CH_3)_3$
фосфін	метільфосфін прімарна	діметільфосфін секундарна	тріметільфосфін терціарна

$$P\begin{cases}(CH_3)_4\\OH\end{cases}$$

тетраметільфосфоніумгідроксід
кватернарна засада.

Алкільфосфіни є течи неприємного запаху, яких засадність збільшується з числом алкілів в молекулі.

Арсіни виводяться анальоґічно від арсеноводня AsH_3, який не має зовсім прикмет засади. Прімарні і секундарні арсіни є дуже непостійні і не мають, таксамо як і терціарні, засадних прикмет, які є виразні у кватернарних арсоніових засад.

З алкільарсінів є найліпше знані т. зв. какодільові злуки.

Одновартісне скуплення $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>As-$ називається скупленням какодільовим; від него виводяться ріжні какодільові злуки.

Арсендіметіль, какоділь (дікакоділь) $(CH_3)_2As—As(CH_3)_2$ витворюється при загріванню каліумацетату з As_2O_3 (Cadet-ова арсенікальна теча). Виробляється з какодільхльоріду цинком:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2As\cdot Cl\\(CH_3)_2As\cdot Cl\end{matrix}+Zn=\begin{matrix}(CH_3)_2\cdot As\\|\\(CH_3)_2\cdot As\end{matrix}+ZnCl_2.$$

Самозапальний олій; кипить при 170°.

Какодільоксід, окис какодільовий $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>As\right)_2O$ витворюється головно при згаданій дестілляції триокису арсену з каліум-

ацетатом. Теча оліяста, т. вару 120°, відразливого запаху, дуже отруйлива.

Кислота какодільова $(CH_3)_2As\cdot O\cdot OH$ витворюється при оксідації (помочю HgO) какодільового окису; безбарві крісталли; тане при 200°.

Какодільхльорід $(CH_3)_2\cdot As\cdot Cl$ витворюється з окису діланням хльороводня.

Натріумкакоділяту (natrium kakodylicum) уживається в терапії; є без запаху, отруйливий.

Зі **стібінів** є знані терціарні і кватернарні злуки; останні мають прикмети засадні.

З **візмутінів** істнують лише дуже непостійні терціарні злуки.

Алькільові злуки бору і сіліція є також знані.

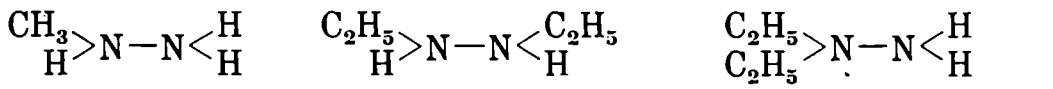
О алькільових злуках металлів була уже бесіда. (стор. 53.)

Злуки анальоґічні аммоніовим засадам творять теж первні вуголь, сірка, йод, цина, олово і ртуть. Цей рід злук названо **оніумзасадами** (Baeyr).

IV. Алькільгідразіни і алькільгідроксільаміни.

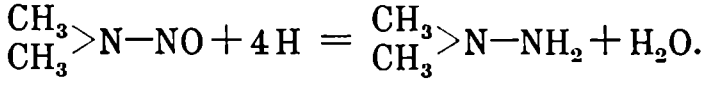
Від гідразіну або діаміду $H_2N—NH_2$ виводяться заступленням єго воднів алькілями,

алькільгідразіни, з яких є знані прімарні і секундарні, напр.:



монометільгідразін (прімарний) | сімметр. діетільгідразін (секундарний) | несімметр. діетільгідразін (секундарний).

Витворюються безпосередно алькільованням гідразіну, або редукцією нітрозамінів (стор. 86):



Течи, подібні до амінів, але визначені сильними редукційними прикметами: редукують розчин Фелінґа при звичайній температурі.

Алькільгідразіни не мають практичного значіння; дуже важним і богато уживаним реаґенсом є ароматична злука: фенільгідразін $C_6H_5\cdot NH—NH_2$, о котрім буде бесіда при злуках ароматичних.

Алкільгідроксільаміни. Від гідроксільаміну $NH_2 \cdot OH$ виводяться заступленням водня алкілями два ряди злук: алкільгідроксільамінів, напр.:

$NH_2 \cdot O \cdot CH_3$
α-метільгідроксільамін

$CH_3 > N \cdot OH$
H
β-метільгідроксільамін.

V. Алкільдіазозлуки.

Ці злуки є характеризовані діазоскупленням $-N=N-$ і мають загальну формулу $C_nH_{2n+1} \cdot N=N-X$. Напр. з етільгідразінсульфонату калія $C_2H_5 \cdot NH-NH \cdot SO_3K$ витворюється при осторожній оксідації діазосульфонат калія $C_2H_5 \cdot N=N \cdot SO_3K$.

Найпростійша діазозлука є

діазометан $CH_2 \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$, який повстає розкладом нітрозометіль-

уретану; жовтий, отруйливий ґаз, розжирає слизниці. Від него виводиться ряд діазоестерів.

Аліфатичні діазозлуки не мають покищо більшого значіння, тимчасом коли ароматичні діазозлуки, о котрих буде пізнійше бесіда, грають в хемії важну ролю.

Альдегіди, кетони і кетени.

Вже при алькоголях була згадка о цім, що при оксідації прімарних алькоголів витворюються альдегіди, при оксідації секундарних алькоголів, кетони, напр.:

$$\underset{\text{етільалькоголь}}{CH_3-CH_2 \cdot OH} + O = \underset{\text{ацетальдегід}}{CH_3-CHO} + H_2O,$$

$$\underset{\substack{\text{секунд.} \\ \text{пропільалькоголь}}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3} + O = \underset{\text{діметількетон.}}{CH_3-CO-CH_3} + H_2O$$

Загальна формула насичених алькоголів є $C_nH_{2n+2}O$, загальна формула альдегідів і кетонів, які з цих алькоголів витворюється є $C_nH_{2n}O$.

Альдегіди і кетони витворюються отже з алькоголів так, що алькоголі тратять 2 атоми водня.

Скупленням функційним, типічним альдегідів і кетонів є т. зв. карбоніль $-\overset{\overset{\|}{O}}{C}-$, сполучений у альдегідів з одним

атомом водня і з одним алкільом, у кетонів з двома алкілями, так що загальна формула альдегідів є: $C_nC_{2n+1}-\overset{\overset{\|}{O}}{C}\cdot H$, кетонів: $C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{\|}{O}}{C}-C_nH_{2n+1}$.

Що констітуція альдегідів відповідає дійсно наведеній формулі, виходить з такого міркування: загальна формула насичених прімарних алкоголів є $C_nH_{2n+1}\cdot CH_2\cdot OH$. Енергічною оксідацією витворюються з них накінець, як уже у алкоголів було згадано, кислоти загальної формули $C_nH_{2n+1}\cdot COOH$. При цій оксідації не змінюється алкіль, лише скуплення алкоголічне $-\overset{\overset{|}{OH}}{CH_2}$ пере-

мінюється на —COOH цим способом, що замість H_2 вступає до молєкули O (пор. статтю о констітуції кислот). Тому що альдегіди витворюються як продукти перехідні — з алкоголів витворюються осторожною оксідацією альдегіди, сильнійшою кислоти — мусять також альдегіди мати незмінений алкіль і оксідація алкоголю мусить відбуватися лише в скупленню $-\overset{\overset{|}{OH}}{CH_2}$ так, що з цего скуплення зникнуть 2 атоми H.

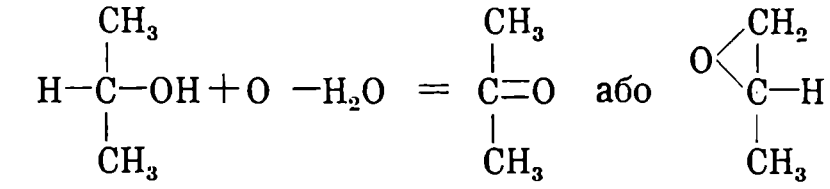
Так отже моглиби альдегіди мати такі структурні формули:

$$C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{\|}{O}}{C}\cdot H \text{ або } C_nH_{2n+1}-C-O\cdot H.$$

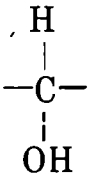
Як що прийняти другу формулу, требаби прийняти двовартісний вуголь, або з 2. вільними валєнціями, але це є мало імовірне; дальше альдегіди мусілиби мати прикмети злук, які мають гідроксіль в молєкулі: мусілиби витворювати естери, етери ітд.; цей гідроксіль булоби можна заступати атомом хльору ітд. Усіх цих прикмет не мають альдегіди і як що хльор входить до молєкули альдегіду, заступають 2 атоми Cl 1 атом O. З цего виходить, що альдегідам може відповідати лише перша формула:

$$C_nH_{2n+1}\overset{\overset{\|}{O}}{C}\cdot H.$$

Констітуція кетонів. Кетонам, які витворюються оксідацією секундарних алкоголів, моглиби відповідати 2. формули, напр.:



секунд. пропільалкоголь — кетон.

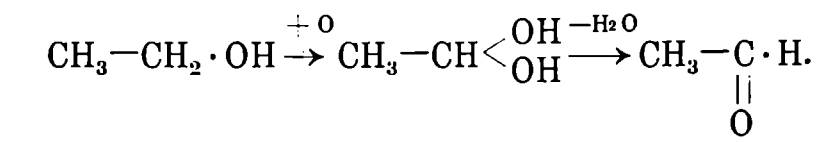
Друга формула, яка приймає, що 2 атоми H, які при оксідації вийшли з молєкули, були вязані на 2. ріжних атомах C, є загалом мало імовірна вже з огляду на анальоґічне творення альдегідів. Але кетон не може бути дальше оксідований як такий, і розпадається так, що атомові скуплення по обох боках первісного алькоголічного скуплення  відщіплюються. Це є доказом,

що атом O мусить бути вязаний лиш на однім атомі C на скуплення , а не на двох C, як зясовано в другій формулі, тому

що функційне скуплення не є здатне до оксідації, не може більше кисня прийняти. Колиби була вірна друга формула, булаби оксідація кетону прецінь можлива, тому що на середнім атомі C є ще 1 атом H, який можна оксідувати на OH — отже кетон можна би було оксідувати без розпаду.

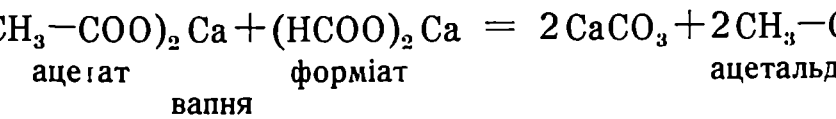
Кетони мають отже карбоніль — CO — вязаний на 2 алкілі.

При оксідації алькоголів витворюється либонь переходовий продукт, який має два скуплення — OH на однім атомі C. Але такі дігідроксі-злуки є непостійні; відщеплюють воду і лишається карбоніль, напр.:



Виріб. Альдегіди і кетони витворюються не лише оксідацією алькоголів, але також при инших реакціях:

1. Сухою дестілляцією солий масних кислот вапня або барія змішаних з форміатом вапня, витворюються альдегіди, напр.:



ацетат вапня — форміат — ацетальдегід.

При сухій дестілляції самих солий вапяних і баріових масних кислот, витворюються анальогічно кетони:

$$(CH_3-COO)_2Ca = CaCO_3 + CH_3-CO-CH_3$$

кальціумацетат — діметількетон;

$(CH_3-COO)_2Ca$ кальціумацетат	$2CaCO_3$
$(CH_3-CH_2-COO)_2Ca$ кальціумпропіонат	$2\,CH_3-CO-CH_2-CH_3$ метільетількетон.

Замість сухою дестілляцією виробляються альдегіди також каталітичною редукцією хльорідів або ангідрідів кислот (каталізатори: Pd-, Pt- розчини), або проводженням мішанини пар кислот масних і кислоти муравинної при 300° через тітаноксід:

$$R-COOH + H\cdot COOH = CO_2 + H_2O + R-CHO.$$

Кетони витворюються каталітично з кислот при 300—380° за присутности Al або Th:

$$R-COOH + R-COOH = CO_2 + H_2O + R-CO-R.$$

2. З вугльоводнів, які мають 2 атоми гальоґену на однім атомі C учинком води витворюються альдегіди або кетони, напр.:

$$CH_3-CHCl_2 + H_2O = CH_3-CHO + 2HCl;$$

$$CH_3-CCl_2-CH_3 + H_2O = CH_3-CO-CH_3 + 2HCl.$$

3. З хльорідів кислот і цинкалькілів творяться злуки, які водою розкладаються на кетони, напр.:

$$C_nH_{2n+1}\cdot C\langle{}^{O}_{Cl} + Zn\langle{}^{CH_3}_{CH_3} = C_nH_{2n+1}\cdot C\langle{}^{OZn\,CH_3}_{CH_3}{}_{Cl}$$

$$C_nH_{2n+1}\cdot C\langle{}^{O\,Zn\,CH_3}_{CH_3}{}_{Cl} + H_2O = C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot CH_3 + ZnO + CH_4 + HCl.$$

4. З ціану, нітрілів і амідів повстають діланням магнезіум-алькільйодідів кристаллічні злуки, які водою розкладаються на кетони, напр.:

$$R\cdot CN + J\cdot Mg\cdot R^1 = \begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!>C:N\cdot Mg\cdot J$$

нітріль

$$2\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!>C:N\cdot Mg\cdot J + 4H_2O = 2R\cdot CO\cdot R^1 + 2NH_3 + MgJ_2 + Mg(OH)_2.$$

5. Кетони витворюються при розкладі ацетоцтового естеру (гл. там).

Реакції альдегідів і кетонів. Ці злуки є дуже реактівні; витворюють цілий ряд особливо адціційних продуктів, тому що атом O є у функційнім скупленню подвійно вязаний і це єго вязання перемінюється легко на просте вязання, так що инші скуплення атомів можуть сполучитися з C функційного скуплення, або цей атом O сполучується з 2. H инших скуплень на H_2O і ці скуплення прилучуються на C функційного скуплення замість O.

1. Воднем при зроді перемінюються альдегіди на алькоголі прімарні, кетони на алькоголі секундарні, напр.:

$$\underset{\text{ацетальдегід}}{CH_3-CHO} + 2H = \underset{\text{етільалькоголь}}{CH_3-CH_2\cdot OH}.$$

$$\underset{\text{діметількетон}}{CH_3-CO-CH_3} + 2H = \underset{\substack{\text{секунд. пропільаль-}\\\text{коголь.}}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3}$$

2. З натріумбісульфітом витворюють альдегіди і кетони подвійні кристаллічні злуки **альдегіднатріумсульфіти,** згл. **кетоннатріумсульфіти**, які при загріванню з кислотами і алькаліями вилучують знов альдегіди і кетони:

$$\underset{\text{ацетальдегід}}{CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O} + Na\,HSO_3 = \underset{\text{ацетальдегіднатріумсульфіт}}{CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle O-SO_2Na,}{\underset{|}{OH}}}$$

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-CH_3} + Na\,HSO_3 = \underset{\text{ацетоннатріумсульфіт.}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH\ \ O\cdot SO_2\,Na.}{\overset{/\quad\backslash}{C}}-CH_3}$$

Ця реакція служить до відділювання і чищення альдегідів і кетонів.

3. З ціановоднем сполучуються на **оксінітрілі або ціангідріни:**

$$\underset{\text{ацетальдегід}}{CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O} + CNH = \underset{\text{ацетальдегідціангідрін}}{CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{OH}};}$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CNH = CH_3-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{OH\ CN}{C}}-CH_3$$

ацетон — ацетон-ціангідрін.

Ціангідринів уживається богато до сінтез; їх можна виробляти ще простійше зі злук з натріумбісульфітом змішанням з розчином ціанкалія:

$$CH_3-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{OH\ O\cdot SO_2\cdot Na}{C}}-CH_3 + KCN = CH_3-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{OH\ CN}{C}}-CH_3 + KNa\,SO_3.$$

4. Учинком фосфорпентахльоріду заступається атом O двома атомами хльору, напр.:

$$CH_3-CHO + PCl_5 = CH_3-CH\,Cl_2 + PO\,Cl_3;$$
$$CH_3-CO-CH_3 + PCl_5 = CH_3-CCl_2-CH_3 + POCl_3.$$

5. Гідроксільамін $NH_2\cdot OH$ витворює **„оксіми“**: сполучується з альдегідами на **альдоксіми**, з кетонами на **кетоксіми**; в обох випадках вилучується вода:

$$CH_3-CH\boxed{O + H_2}N\cdot OH = CH_3-CH=N\cdot OH + H_2O,$$

альдоксім

$$CH_3-C\boxed{O}-CH_3 + \boxed{NH_2}\cdot OH = CH_3-\underset{\underset{N\cdot OH}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O.$$

кетоксім.

6. З фенільгідразіном $C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$ (гл. ряд ароматичний) витворюються характеристичні злуки **гідразони**; при реакції відщеплюється вода, напр.:

$$CH_3-CH\boxed{O + H_2}N-NH-C_6H_5 = CH_3-CH=N-NH-C_6H_5 + H_2O,$$

фенільгідразон ацеталдегіду,

$$CH_3-C\boxed{O}-CH_3 \quad \boxed{NH_2}-NH-C_6H_5 = CH_3-\underset{\underset{N-NH-C_6H_5}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O.$$

фенільгідразон ацетону

7. Альдегіди і кетони сполучуються адділією з маґнезіумгальоґеналкілями (стор. 60.) на злуки, котрі водою розкладаються на секундарні, згл. терціарні алькоголі.

8. Альдегіди і кетони, які мають в молекулах кілька гальогенів, сполучуються з водою на гідрати, які при висшій температурі цю воду пускають:

$$CCl_3{-}CHO + H_2O = CCl_3{-}CH(OH)_2$$
хльораль — хльоральгідрат,

$$CCl_3{-}CO{-}CH_3 + H_2O = CCl_3{-}C(OH)_2{-}CH_3.$$
тріхльорацетон — трілхъорацетонгідрат.

Реакції з меркаптанами гл. стор. 76.

Окрім цих реакцій, які виказують альдегіди і кетони, проявляють лише альдегіди ще такі реакції:

З аммоніаком сполучуються на **альдегідаммоніаки**:

$$CH_3{-}CHO + NH_3 = CH_3{-}CH{<}\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$
альдегідаммоніак.

З амінами витворюють **альдегідіміди** напр.:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH{-}C{<}\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \quad \begin{matrix}H_2N\cdot CH_3\\+\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH{-}CH{:}N\cdot CH_3 + H_2O.$$
ізобутіральдегід — ізобутіральдегідімід.

З алькоголями витворюють (особливо учинком середників, які віднімають воду) злуки звані **ацеталями**, напр.:

$$CH_3{-}CHO + \begin{matrix}HO\cdot C_2H_5\\HO\cdot C_2H_5\end{matrix} = CH_3{-}CH{<}\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$
ацетальдегід — етільалькоголь — ацеталь.

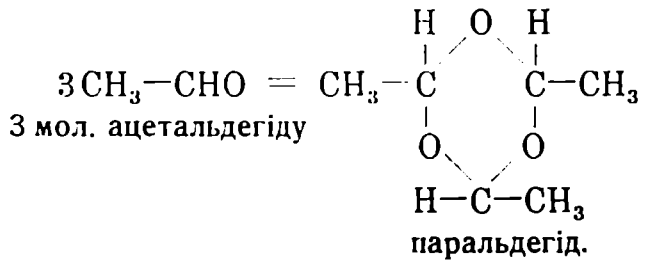
Альдегіди підлягають легко **полімерізації** і **кондензації**:

Напр. ацетальдегід є теча т. вару = 21°; як що змішати єго з маленькою кількостию концентрованої сульфатової кислоти при звичайній температурі, мішанина сильно загріється.

По скінченню цеї реакції має теча зовсім инші власности як первісний альдегід і кипить при 124°. Витворена нова злука має однаковий процентовий склад, як альдегід, але з молекулярної ваги вираховується єї формула $C_6H_{12}O_3$, т. є. $3\times CH_3{-}CHO$ — витворилася отже сполученням 3 молекул альдегіду. Ця злука називається паральдегідом і дає при дестілляції з розрідженою сульфатовою кислотою знов звичайний альдегід, т. вару = 21°.

Як що конц. сульфатова кислота ділає на альдегід при температурі низше 0°, витворюється инша відміна альдегіду, т. зв. метальдегід, який є тугий, кристаллічний, у воді нерозпустний, а в алькоголю і етеру мало розпустний. Метальдегід вважано давніще стереоізомером паральдегіду — він дає при загріванню також звичайний альдегід, — але новійші досліди показали, що він є висшим полімером паральдегіду.

З усіх прикмет паральдегіду виводиться его структура така, що завсігди вуголь одної молекули є вязаний з киснем другої, так що витворюється циклічна злука:

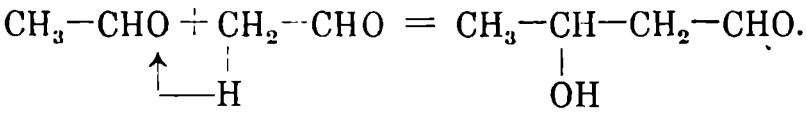


3 мол. ацетальдегіду

паральдегід.

Це сполучування кількох молекул якоїсь злуки на одну молекулу нової злуки, котра легко знов розпадається на первісні менші молекули, називається полімерізацією; розпад на первісні менші молекули деполімерізацією (стор. 10.).

Зовсім инакше скуплюються альдегіди на більші молекули учинком маленької кількости розрідженого лугу. Напр. з ацетальдегіду витворюється цим способом злука, яка має однаковий склад, але подвійну молекулярну формулу $C_4H_8O_2$. В цім випадку має витворена злука відчинений ланцюг вугльовий з 4 атомів вугля і не перемінюється при загріванню на альдегід; називається **альдольом.** Перебіг реакції такий:



альдоль.

Альдоль є рівночасно алькогольом і альдегідом і звідси походить его назва = альдегідалькоголь.

Цей процес називається **альдольовою конденсацією,** яка може настати між ріжними альдегідами, між двома кетонами, а також між альдегідом і кетоном.

Декотрі альдегіди перемінюються при загріванню з розрідженими алькаліями на високомолекулярні продукти, подібні до живиць: альдегідові живиці.

Кондензацією альдегідів витворюються також цукри (гл. цукри).

Доказування альдегідів. Окрім реакцій перед тим наведених служать до доказування альдегідів ще такі реакції. Аль-

Перегляд деяких альдегідів.

Формула молєкул.	Назва	Формула структурна	Точка вару
CH_2O	формальдегід, метаналь	$H{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	—21°
C_2H_4O	ацетальдегід, етаналь	$CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	+20·8°
C_3H_6O	пропіональдегід, пропаналь	$CH_3{\cdot}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	48·8°
C_4H_8O	бутіральдегід н., бутаналь	$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	74°
„	ізобутіральдегід, метільпропаналь	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!>\!CH{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	64°
$C_5H_{10}O$	валєральдегід н., пентаналь	$CH_3{\cdot}(CH_2)_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	103·4°
„	ізовалєральдегід, 2-метільбутаналь (4)	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!>\!CH{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	92·5°
„	метіль-етільацетальдегід, 3-метільбутаналь (4)	$\begin{smallmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{smallmatrix}\!>\!CH{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	91°
„	тріметільацетальдегід, діметільпропаналь	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!>\!C{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	75°
$C_6H_{12}O$	капрональдегід н., гексаналь	$CH_3{\cdot}(CH_2)_4{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	128°
$C_7H_{14}O$	енантальдегід н., гептаналь	$CH_3(CH_2)_5{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	155°
$C_8H_{16}O$	капрільальдегід н., октаналь	$CH_3{\cdot}(CH_2)_6{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	62° (при 10 мм)
$C_9H_{18}O$	пелярґональдегід, нонаналь	$CH_3(CH_2)_7{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	81° (при 13 мм)
$C_{10}H_{20}O$	капрінальдегід, деканаль	$CH_3{\cdot}(CH_2)_8{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	106° (при 15 мм)
$C_{12}H_{24}O$	лаврінальдегід, додеканаль	$CH_3{\cdot}(CH_2)_{10}{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	т. таня 44·5°
$C_{14}H_{28}O$	мірістінальдегід, тетрадеканаль	$CH_3{\cdot}(CH_2)_{12}{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	52·5°
$C_{16}H_{32}O$	пальмітінальдегід, гексадеканаль	$CH_3{\cdot}(CH_2)_{14}{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	58·5°
$C_{18}H_{36}O$	стеарінальдегід, октодеканаль	$CH_3{\cdot}(CH_2)_{16}{\cdot}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	63·5°

дегіди оксідуються дуже легко і тому мають ріжні власности редукційні, на підставі яких пізнаються. Напр. з аммоніакального розчину срібла вилучують металь, в подобі „срібного дзеркала“, особливо при нагріванню. Масні альдегіди редукують розчин Фелінга: вилучується червоний купрооксід.

Фуксінсульфітова кислота, т. є. розчин розаніліну відбарвлений кислотою сульфітовою, забарвлюється альдегідами знов червоно аж червоновіолєтово.

Реакція Анґелї-а: водні розчини нітрогідроксільаміннатрія витворюють з альдегідами кислоти гідроксамові, які з ферріхльорідом дають характеристичні червоні забарвлення.

Кетони не полімерізуються, але витворюють продукти кондензаційні, як уже перше було згадано.

Номенклятура. Назва „альдегід“ витворена скороченням з аль коголь дегід рогенізатус. Назва „кетон“ походить від першого члена ряду ацетону. Поодинокі альдегіди означуються після кислот, які витворюються при їх оксідації: альдегід кислоти муравинної, формальдегід, кислоти оцтової, ацетальдегід ітд. **„О. н.“** означує їх назвами вугльоводнів, з закінченням **„аль“**: метаналь, етаналь, пропаналь ітд.

Кетони означуються алкілями, які сполучені з карбонільом —CO—: діметількетон, діетількетон, метільетількетон ітд. **„О. н.“** означує їх так як вугльоводні з закінченням **„он“**: пропанон ітд.

Кетони, які мають в молєкулі 2 однакові алкілі, називаються простими; кетони, які мають 2 ріжні алкілі, називаються мішаними.

Альдегіди і кетони є злуки неутральні течні або тугі, лише формальдегід є ґаз. Низші члени обох рядів є течи леткі, у воді розпустні, особливого запаху. Зі зростом числа атомів вугля в молєкулі зменшується розпустність у воді, так що висші члени у ній не розпускаються, але є розпустні в алькоголю і етеру. Найвисші члени є тіла тугі, крісталлічні, без запаху.

Альдегіди.

Формальдегід, метільальдегід, метаналь H·CH:O виробляється оксідацією метільалькоголю: єго пари змішані з воздухом проводяться рурою, в котрій находиться спіраля мідяна або плятинова, яку треба з початку трохи загрівати. Коли мішанина пари метільалькоголю і воздуху зіткнеться з розігрітою спіралею, оксідується метільалькоголь дуже енергічно і при цім вибавляється стільки тепла, що спіраля розжариться і буде постійно навіть без загрівання жевріти, як що приводити мішанину постійно до рури і оксідація відбувається дальше.

Формальдегід є при звичайній температурі ґаз, який сильним охолодженням перемінюється на безбарву течу, т. вару — 21°;

має колючий проникливий запах, є отруйливий, убиває бактерії найріжнійших родів і тому служить як дуже міцний середник до дезінфекції. У воді розпускається легко; єго 40%-ний водний розчин є в торговлі під назвою формалін або формоль. До цих розчинів примішують звичайно також 12—18% метільалькоголю, щоби препарати в зимі не замерзали; вони служать до десінфекції.

Формальдегід полімерізується легко, напр. уже при відпарюванню водного розчину лишається біла кристаллічна маса, яка називається

параформальдегідом або оксіметілєном, мабуть молекулярної формули $(CH_2O)_2$; при дестілляції дає він знов формальдегід.

Метаформальдегід, або тріоксіметілєн $(CH_2O)_3$, кристаллічна маса, яка тане при 172°, витворюється при трошки відмінній полімерізації.

Як що змішати водний розчин формальдегіду з кальціум-, або магнезіум-гідроксідом кондензується 6 молєкул альдегіду на мішанину цукрів $C_6H_{12}O_6$, звану формозою (гляд. цукри).

Ця кондензація грає дуже важну ролю при фотосінтезах в ростинних зелених, хльорофільових організмах. Двоокис вугля, який ростина приймає, редукується на формальдегід і з него витворюються цукри, крохмалі, целлюльози, гумми і п.

З аммоніаком не витворює формальдегід альдегідаммоніаку, лише тріоксітріметільамін $N(CH_2OH)_3$, з котрого водою повстає діоксізлука $NH(CH_2OH)_2$, дальше моноксізлука $NH_2(CH_2OH)$, а на кінець комплікована злука **гексаметілентетрамін** $(CH_2)_6N_4$, якої під назвою уротропін або формін уживається в терапії.

Формальдегідсульфооксілят $CH_2O \cdot SO_2HNa \cdot 2H_2O$ витворюється діланням альдегіду на натріумгіпосульфіт, побіч формальдегідбісульфіту $CH_2O \cdot SO_3HNa \cdot H_2O$. Є це т. зв. ронгаліт торговлі, уживаний в промислі красковім.

Метільаль $CH_2<^{O \cdot CH_3}_{O \cdot CH_3}$ є ацеталь (стор. 97.) якого уживається в хемії замість формальдегіду і як розчинника богатьох органічних злук. Виробляється оксідацією метільалькоголю піролюзітом і сульфатовою кислотою. Теча, т. в. = 42°.

Ацетальдегід, етільальдегід, етаналь $CH_3—CH:O$ виробляється оксідацією етільалькоголю каліум-біхроматом і сульфатовою кислотою. При виробі спірту дістається цей альдегід як побічний продукт (стор. 64.) Виробляється також з ацетілєну прилученням води:

$$CH \equiv CH + H_2O = CH_3—CHO.$$

Тому що ацетальдегід легко оксідується на кислоту оцтову, є ця реакція основою виробу оцтової кислоти з ацетілєну, згл. з кальціумкарбіду. (стор. 44.).

Безбарва, рухлива теча, т. вару 21°, т. таня — 121° густ. =0 8, легко розпустна у воді, алькоголю і в етеру. О полімерізації і конденсації ацетальдегіду на паральдегід, метальдегід і альдоль була уже бесіда (стор. 97.).

Паральдегіду уживається як гіпнотичного ліку; метальдегід є отруйливий.

Ацеталь $CH_3-CH<^{O\cdot C_2H_5}_{O\cdot C_2H_5}$ витворюється побіч альдегіду при оксідації алькоголю; теча, т. вару = 104°.

Тріхльорацетальдегід, хльораль $CCl_3-CH:O$ виробляється проводженням хльору до алькоголю (з початку треба охолоджувати, на кінець нагрівати) і дестіляцією витвореного продукту з кислотою сульфатовою, при чім витворений хльоральальалкоголят $CCl_3-CH<^{OH}_{O\cdot C_2H_5}$ учинком сульфатової кислоти розпадається на хльораль і алькоголь.

Теча оліяста, характеристичного сильного запаху, т. вару = 97°. Алькаліями (KOH) розкладається уже при звичайній температурі на хльороформ, кислоту муравинну, згл. каліумформіят:

$$CCl_3-CHO + KOH = CHCl_3 + HCOOK.$$

Хльоральгідрат $CCl_3-CH<^{OH}_{OH}$ витворюється з хлоралю і води; крісталлізує в моноклінічних плитках, т. таня 57°. При 97° кипить і розкладається на хльораль і воду. Хльоралгідрату уживається як гіпнотичного ліку під назвою Chloralum hydratum. Давнійше була думка, що з хльоральгідрату в орґанізмі витворюється хльороформ (учинком алкаліїв на хльоральгідрат), але показалося, що так не є і що хлоральгідрат відходить з тіла в подобі кислоти урохльоральової.

Теоретично є хльораль і анальогічні гідрати хльорованих альдегідів і кетонів займаві в цім напрямі, що належать до небогатьох злук, у котрих є 2 гідроксілі на однім атомі вугля.

Кетони.

Ацетон, діметількетон $CH_3-CO-CH_3$ витворюється при сухій дестілляції цукрів, целлюльози і инших вугльогідратів; виробляється технічно сухою дестілляцією дерева. Находиться в дестілляті разом з метільалькогольом (стор. 63.). Виробляється теж

Перегляд кетонів.

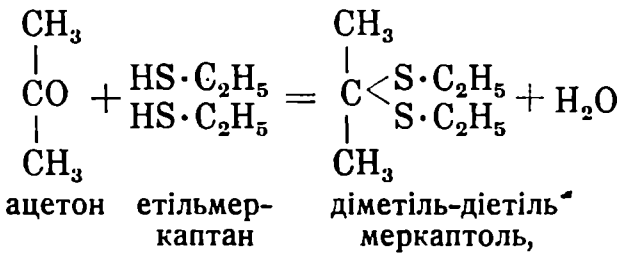
Назва	Формула структурна	Точка вару
Прості кетони:		
діметількетон, пропанон	$CH_3—CO—CH_3$	56°
діетількетон, пентанон (3)	$C_2H_5—CO—C_2H_5$	1. 2·7°
діпропількетон, гептанон (4)	$CH_3·CH_2·CH_2—CO—CH_2·CH_2·CH_3$	143·5°
діізопропількетон, 2, 4-діметільпентанон (3)	$(CH_3)_2·CH·CO·CH·(CH_3)_2$	123·7°
діізобутількетон, 2, 6-діметільгептанон (4)	$(CH_3)_2·CH·CH_2·CO·CH_2·CH·(CH_3)_2$	181°
ді-н-амількетон, ундеканон (6)	$CH_3·(CH_2)_4·CO·(CH_2)_4·CH_3$	226·3°
дігексількетон, тридеканон (7)	$CH_3·(CH_2)_5·CO·(CH_2)_5·CH_3$	264°
дігептількетон, пентадеканон (8)	$CH_3·(CH_2)_6·CO·(CH_2)_6·CH_3$	т. таня 40°
діоктількетон, гептадеканон (9)	$CH_3·(CH_2)_7·CO·(CH_2)_7·CH_3$	50·5°
дінонількетон, еннеадеканон (10)	$CH_3·(CH_2)_8·CO·(CH_2)_8·CH_3$	58°
діундецількетон, трікозанон (12)	$CH_3·(CH_2)_{10}·CO·(CH_2)_{10}·CH_3$	69°
дітридецількетон, гептакозанон (14)	$CH_3·(CH_2)_{12}·CO·(CH_2)_{12}·CH_3$	76·3°
дипентадецількетон, гентріаконтанон (16)	$CH_3·(CH_2)_{14}·CO·(CH_2)_{14}·CH_3$	82·8°
дігептадецількетон, пентатріаконтанон (18)	$CH_3·(CH_2)_{16}·CO·(CH_2)_{16}·CH_3$	87·8°
Мішані кетони:		
метільетількетон, бутанон	$CH_3·CO·C_2H_5$	т. вару 80·6°
метіль-н-пропількетон, пентанон (2)	$CH_3·CO·CH_2·CH_2·CH_3$	102°
метілізопропількетон, метілбутанон	$CH_3·CO·CH(CH_3)_2$	92·4°
метіль-н-бутількетон, гексанон (2)	$CH_3·CO·(CH_2)_3·CH_3$	127°
метілізобутількетон, 2-метілпентанон (4)	$CH_3·CO·CH_2·CH(CH_3)_2$	116°
метіль-сек-бутількетон, 3-метілпентанон (2)	$CH_3·CO·CH(CH_3)(C_2H_5)$	117°
метіль-терц-бутількетон, діметілбутанон	$CH_3·CO·C(CH_3)_3$	106°
етіль-н-пропількетон, гексанон (3)	$C_2H_5·CO·CH_2·CH_2·CH_3$	123°
етіль-ізо-пропількетон, 2-метілпентанон (3)	$C_2H_5·CO·CH(CH_3)_2$	114°
метіль-н-амількетон, гептанон (2)	$CH_3·CO·(CH_2)_4·CH_3$	151°
метілгексількетон, октанон (2)	$CH_3·CO·(CH_2)_5·CH_3$	172°
метілпентадецількетон, гептадеканон (2)	$CH_3·CO·(CH_2)_{14}·CH_3$	т. таня 48°
метілгептадецількетон, еннеадеканон (2)	$CH_3·CO·(CH_2)_{16}·CH_3$	55·5°

сухою дестілляцією кальціумацетату (стор. 94.). Находиться в малій кількости в течах звірячого тіла (кров, моч), в більшій кількости при горячкових хоробах, при цукрівці, особливо в мочи (т. зв. ацетонурія).

Тєча, особливого запаху, т. вару = 56°, густ. = 0.812 (при 0°); розпускається у воді, алькоголю, етеру; є добрим розчинником ріжних органічних злук; служить до виробу хльороформу, йодоформу, бромоформу, сульфоналю, кавчуку.

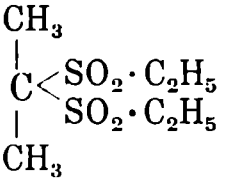
Нітрітовою кислотою витворюється з ацетону ізонітрозоацетон $CH_2{-}CO{-}CH = N\cdot OH$.

Сульфональ $C_7H_{16}S_2O_4$: ацетон сполучується з етільмеркаптаном на меркаптоль (стор. 76.), анальогічний ацеталю:



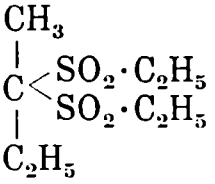
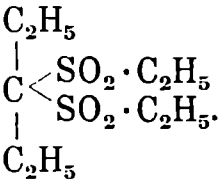
ацетон — етільмеркаптан — діметіль-діетіль меркаптоль,

який оксідацією каліумперманганатом дає сульфональ:



Сульфональ крісталлізує в безбарвих стовпцях, які тануть при 125°; розпускається в 500 ч. води; служить як гіпнотичний лік.

В терапії уживається також:

Тріональ  і **тетрональ**  .

Обі злуки крісталлізують; перший тане при 76°, другий при 89°; тріональ виробляється з метільетількетону і етільмеркаптану, тетрональ з діетількетону і етільмеркаптану.

Ненасичені альдегіди і кетони

виводяться від ненасичених алькоголів і містять в молєкулі о 2 або 4 атоми водня менше, як анальогічні насичені альдегіди і кетони.

Акролєін, аллільальдегід, пропеналь, альдегід кислоти акрільової $CH_2 = CH—CHO$, витворюється оксідацією аллільалькоголю і з ґліцеріну відняттям води (гл. ґліцерін). Безбарва тєча, т. вару $= 52^0$, дуже неприємного, острого запаху (звідси назва: acer, oleum); дразнить слизниці. Полімерізується на біле, туге тіло дісакріль; оксідується легко на кислоту акрільову.

Неприємний акролєіновий запах помічується по згашенню лойової свічки, якої ґніт ще тліє; цей запах виходить з фабрик, в котрих переробляють товщі, особливо де виробляють мило. Такі фабрики докучують цілому сусідству, тому що при праці витворюється акролєін з ґліцеріну товщів (лою, олію ітд.), при загріванню на висші температури.

Кротональдегід $CH_3—CH=CH—CHO$ витворюється з ацетальдегіду загріванням з розрідж. кислотою сільною. Як переходовий продукт повстає альдоль, з котрого відщепленням 1 мол. води витворюється кротональдегід:

$$CH_3—CHO + CH_3—CHO \rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3—CH=CH—CHO + H_2O.$$

Цітраль, ґераніаль $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH—CH_2—CH_2—C(CH_3)=CH—CHO$

визначується приємним запахом і находиться в ріжних етеричних оліях; кипить при 226° (при тиску низше 760 mm). Розчином поташу розщіплюється по прилученню води на:

метільгептенон і ацетальдегід:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH—CH_2—CH_2—C(CH_3)=CH—CHO + H_2O =$$
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH—CH_2—CH_2—CO—CH_3 + CH_3—CHO.$$

Також альдегіди з ряду ацетілєнового є знані, напр.:

пропарґільальдегід $CH\equiv C—CHO$, тєча, т. вару 60°.

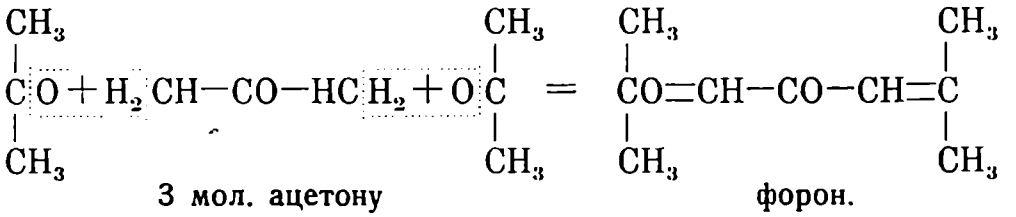
Істнують також ненасичені кетони; напр. кондензацією ацетону (ClH, H_2SO_4, $ZnCl_2$) витворюються:

мезітільоксід (з 2 молєк. ацетону):

$$\left.\begin{matrix}CH_3—C(O)—CH_3\\HC(H_2)—CO—CH_3\end{matrix}\right\} = CH_3—C(=CH—CO—CH_3)—CH_3 + H_2O$$

2 мол. ацетону — мезітільоксід;

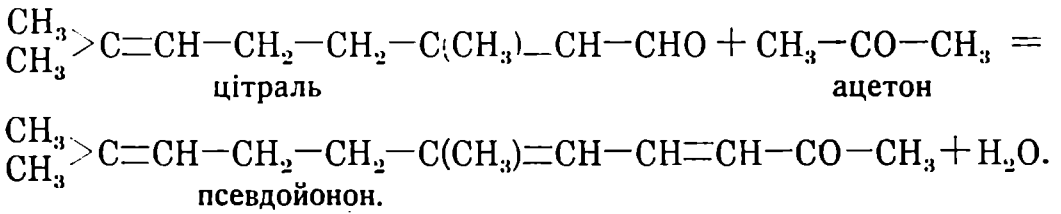
форон (з 3 мол. ацетону) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH—CO—CH=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$:



3 мол. ацетону — форон.

Перший є тече мяткового запаху, т. вару 122°, другий тугий, тане при 28°.

Псевдойонон є ненасичений кетон, який витворюється конденсацією перед тим згаданого альдегіду цітралю з ацетоном (барітовою водою):

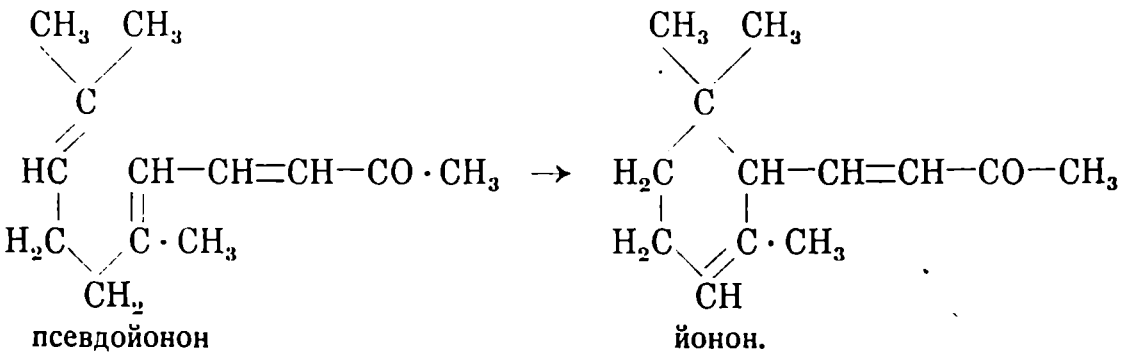


цітраль — ацетон

псевдойонон.

Псевдойонон перемінюється при варенню з розрідж. кислотою сульфатовою на

йонон, який має такий самий склад, але структуру ціклічну; він є деріватом бензолю:



псевдойонон — йонон.

Є ізомерний з **іроном** $C_{13}H_{20}O$, який находиться в коріню фіялки і має знаний її запах. Йонон пахне таксамо і з цеї причини виробляється технічно назначеним способом як парфума.

Кетени.

В новійшім часі відкрито новий тип аліфатичних злук т. зв. кетенів, які можна вважати за гомольоги одноокису вугля CO. Сюди належать:

простий кетен $CH_2{=}CO$ (Wilsmore),

субстітуовані кетени $R_2{=}C{=}CO$ (R = алькіль) (Staudinger) і

подвійний кетен, званий також **субоксідом вугля** (Diels) $O{=}C{=}C{=}C{=}O$.

Вуголь в кетенах 4-вартійсний; характеристичне скуплення їх є $=C=C=O$, але вони не виказують реакцій карбонільових.

Субстітуовані кетени загальної формули $R_2C=C=O$ виробляються редукцією *a*-гальоґенсубстітуованих галідів кислот цинком; напр. з діметільбромацетільброміду витворюється діметількетен

$$(CH_3)_2CBr-COBr + Zn = (CH_3)_2C=CO + ZnBr_2.$$

Простий кетен $CH_2=CO$ виробляється дуже легко: проводженням пари ацетону роспаленою до червона рурою, в якій находяться куски глини; ацетон роспадається на кетен і метан:

$$CH_3-CO-CH_3 = CH_2=CO + CH_4.$$

Кетени сполучуються, подібно як инші злуки з 2 подвійними вязаннями з водою, алькоголями, аммоніаком, амінами, фенільгідразіном і перемінюються при цім на кислоти, зглядно на дерівати кислот, напр.:

$$R_2C=C=O + HOH = \underset{\text{кислота,}}{R_2CH-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}}$$

$$R_2C=C=O + NH_3 = \underset{\text{амід кислоти.}}{R_2CH-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix}}$$

Иншою їх прикметою є, що вони підлягають автооксідації і що з хіноліном, піридіном і иншими терціарними засадами витворюють „кетенові засади“.

Вони сполучуються також з иншими злуками з подвійними вязаннями на чотирокруги і полімерізуються, при чім повстають звичайно двомолекулярні продукти, цікльобутан-дерівати:

$$\begin{matrix}R_2C=CO\\ +\\ R_1=R_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R_2C-CO\\ |\quad|\\ R_1-R_2\end{matrix}\ ;\ 2\,R_2C=CO \rightarrow \begin{matrix}R_2C-CO\\ |\quad|\\ OC-R_2.\end{matrix}$$

Кетен $CH_2=CO$ є безбарвий ґаз, дуже неприємного занаху по хльору і ангідріду оцтової кислоти; при -56^0 згущується на течу.

Метількетен $CH_3-CH=CO$ знаний лише в етеричнім розчині, який є безбарвий; при охолодженню течним воздухом перемінюється на крісталли; як що температура піднесеться над -80^0, полімерізується.

Діметількетен $(CH_3)_2C{=}CO$ є жовтава тека дуже неприємного, душливого запаху; кипить при 34°; полімерізується дуже скоро на тетраметільдікетоцікльобутан $(CH_3)_2C{-}CO$ | | $OC{-}C(CH_3)_2$.

Подвійний кетен гл. мальонова кислота.

Тіоальдегіди і тіокетони

витворюються діланням сірководня на альдегіди і кетони. Є течи дуже неприємного запаху, які дуже легко полімерізуються на тугі злуки (трітіо-альдегіди, згл. — кетони). Сюди належать напр.:

Тіоацетальдегід, етантіаль $CH_3{-}CH:S$, олій, який кондензується на

трітіоальдегід $(CH_3{-}CH:S)_3$, який є тугий.

Трітіоацетон $(CH_3{-}CS{-}CH_3)_3$ повстає з ацетону сірководнем і конц. сульфатовою кислотою; тане при 24°.

Односитні або монокарбонові кислоти.

Односитні кислоти можуть бути насичені або ненасичені. Перші виводяться від параффінів, другі від ненасичених вугльоводнів.

Односитні насичені або масні кислоти $C_nH_{2n}O_2$.

Як уже передше було згадано, перемінюються прімарні алькоголі при оксідації на кислоти, які мають однакове число атомів вугля в молекулі. Напр.:

$$\underset{\text{етільалькоголь}}{C_2H_5\cdot OH} + O_2 = \underset{\text{кисл. оцтова.}}{C_2H_4O_2} + H_2O.$$

Конституція оцтової кислоти і гомольоґічних кислот виводиться з таких реакцій:

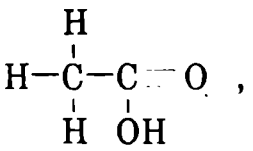
1. Найсамперед можна доказати, що в молекулі кислоти оцтової находиться гідроксіль, —OH, тому що з фосфорпентахльорідом реагує як инші злуки гідроксільові: гідроксіль заступається хльором і витворюється хльорід кислоти оцтової, ацетільхльорід:

$$\underset{\text{кисл. оцтова}}{C_2H_4O_2} + PCl_5 = \underset{\text{ацетільхльорід}}{C_2H_3O\cdot Cl} + HCl + POCl_3;$$

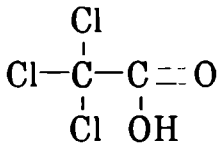
ацетільхльорід перемінюється водою знов на оцтову кислоту: хльор заступається знов гідроксільом:

$$\underset{\text{ацетільхльорід}}{C_2H_3O\cdot Cl} + H_2O = \underset{\text{кисл. оцтова.}}{C_2H_3O\cdot OH} + HCl.$$

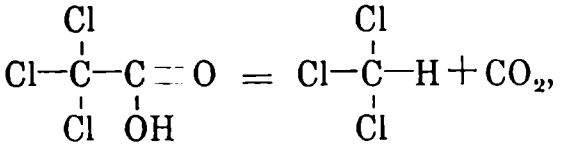
Дальше можна доказати, що в молєкулі оцтової кислоти є 3 атоми водня вязані на однім атомі вугля, тимчасом коли атом кисня і гідроксіль мусять бути вязані на другім атомі вугля, як назначує взір:



тому що діланням хльору на оцтову кислоту заступаються усі 3 атоми водня хльором, лише водень гідроксілю не заступається; витворюється кислота тріхльороцтова $C_2Cl_3\cdot O\cdot OH$, яка має 3 атоми хльору на однім атомі вугля:

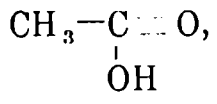


Цю констітуцію кислоти тріхльороцтової треба прийняти тому, що при варенню кислоти тріхльороцтової з водою витворюється хльороформ побіч двоокису вугля:



а в молєкулі хльороформу є 3 атоми хльору на однім атомі вугля вязані.

Так отже може оцтовій кислоті відповідати лише перше наведена формула:



т. є алькіль (метіль) є сполучений зі скупленням — $CO\cdot OH$. Инші кислоти цего гомольоґічного ряду мусять мати анальоґічну структуру, тому що мають зовсім однакові хемічні власности.

2. Ціаніди або нітрілі перемінюються (діланням кислот або алькаліїв) на орґанічні кислоти і аммоніяк, напр.:

$$\underset{\text{етільціанід}}{CH_3-CH_2-CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{кисл. пропіонова.}}{CH_3-CH_2-COOH} + NH_3$$

Ця реакція може перебігати лише в скупленню ціановім — CN але не в алькілю (етілю), тому що в цім випадку мусів би ланцюг вугля розірватися і не моглаби витворитися кислота пропіонова, лише кислота, яка має в молєкулі менше атомів вугля. При реакції відщеплюється в скупленню — C — N азот від вугля і мабуть 3 молєкули води мають уділ на реакції:

$$-C\equiv N + 3\,H_2O \rightarrow -C\begin{matrix}\diagup OH\ H\diagdown\\ -OH\ H-N.\\ \diagdown OH\ H\diagup\end{matrix}$$

Тому що злуки, які містять 3 гідроксілі на однім атомі вугля не істнують, бо зараз вилучують 1. молєкулу води, витворюється на кінець:

$$\text{з } -C\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \text{ скуплення } -\underset{\underset{OH}{|}}{C}\equiv O + H_2O.$$

Ця типічна реакція, котрою можна виробляти усі анальоґічні кислоти, доказує отже також, що в усіх односитних кислотах мусить бути алькіль сполучений зі скупленням $-CO\cdot OH$.

3. Так само творення кислот, згл. їх солий з алькоголятів і одноокису вугля доводить цю думку:

$$\underset{\text{натріумметілят}}{CH_3\cdot O\cdot Na} + CO = \underset{\text{натріумацетат.}}{CH_3-COONa}$$

Натріумацетат, згл. оцтова кислота може витворитися лише сполученням CO з $\cdot O\cdot Na$ на скуплення — COONa, згл. — COOH, яке є сполучене з метільом.

Инші методи, якими можна виробляти односитні кислоти, є ще такі:

4. З натріумалькілю двоокисом вугля, напр.:

$$\underset{\text{натріумметіль}}{CH_3\cdot Na} + CO_2 = \underset{\text{натріумацетат.}}{CH_3-CO\cdot ONa}$$

5. З алькільмагнезіумгалідів двоокисом вугля і розкладом витворенних адділійних продуктів розрідженою кислотою, напр.:

$$CH_3 \cdot MgJ + CO_2 = CH_3—COO \cdot Mg \cdot J,$$

$$CH_3—COO \cdot Mg \cdot J + H_2O = CH_3—COOH + Mg(OH)J.$$

6. Дальше витворюються кислоти розкладом естерів ацетоцтових; о цій видатній реакції буде пізнійше бесіда.

7. Технічно виробляються висші односитні кислоти при виробі мила (гл. там).

О елєктролітичній сінтезі кислот, які мають більше вугля, з мішанин солий кислот, які мають менше вугля буде ще пізнійше бесіда.

Односитні кислоти називаються також *масними кислотами* (находяться в товщах) або *алькількарбоновими кислотами*, тому що складаються завсігди з алькілю сполученого зі скупленням $—C(=O)—OH$, котре називається *скупленням карбоксільовим* або *карбоксільом;* їх загальна формула єсть отже:

$$C_nH_{2n+1}—C(=O)—OH.$$

Карбоксіль є типічним скупленням кислот; має прикмети кислі і водень лише в цім функційнім скупленню є воднем кислим, т. є. при твореннюо солий заступається металлем.

Масні кислоти мають в молєкулі лише один карбоксіль, один функційний водень і є отже односитні. Число атомів водня, які находяться в молєкулі окрім цего функційного атому, не має впливу на кислі прикмети кислоти.

Кислоти, які мають в молєкулі 2, 3 і більше карбоксілів, т. є. ді- трі- і полікарбонові кислоти, є 2-, 3-, і більшситні. О цих кислотах буде опісля бесіда.

Ізомерії. Число ізомерних насичених монокарбонових кислот з означенним числом атомів вугля, є однакове, як число відповідних альдегідів і прімарних алькоголів, тому що ізомерії є спричинені лише ріжним розміщенням атомів в алькілях, сполучених з карбоксільом.

Три найнизші кислоти: муравинна, оцтова і пропіонова, не можуть витворювати ізомерів і істнують лише в одній формі:

$HCO \cdot OH$ кисл. муравинна, , $CH_3—CO \cdot OH$ оцтова, , $CH_3—CH_2—CO \cdot OH$ пропіонова.

Дальша, висша кислота, себто масляна $C_4H_8O_2$ істнує в 2 формах:

$CH_3—CH_2—CH_2—CO \cdot OH$ і $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—CO \cdot OH$

кисл. масляна норм. кисл. ізомасляна.

Дальша, кислота валєріанова $C_5H_{10}O_2$ має 4 ізомерні форми:

1. $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CO \cdot OH$, кисл. валєріанова норм.

2. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—CH_2—CO \cdot OH$, кисл. ізовалєріанова,

3. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3—CH_2\end{matrix}\!>\!CH—CO \cdot OH$, кисл. метільетільоцтова

4. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C—CO \cdot OH$. кисл. тріметільоцтова.

Кислот капронових $C_6H_{12}O_2$ є 8, капрінових $C_{10}H_{20}O_2$ є аж 211 можливих ітд.

Так само як радікали „алькілі“, які входять в ріжні злуки і виводяться від вугльоводнів, виводяться від кислот радікали масних кислот, т. зв. *„аціділі“* або *„ацілі“*, які лишаються, як що кислоті масній відняти гідроксіль зі скуплення карбоксільового; вони входять також як одновартісні скуплення замість инших одновартісних скуплень до ріжних злук.

Ці радікали означуються:

у кислоти муравинної HCO— форміль,
„ „ оцтової $CH_3—CO$— ацетіль,
„ „ пропіонової $CH_3—CH_2—CO$— пропіоніль,
„ „ масляної $CH_3-CH_2-CH_2—CO$— бутіріль ітд.

Власности. Низші масні кислоти є течи, мають острий, колючий, кислий запах, розжирають шкіру і слизниці, дестіллюють без розкладу і розпускаються легко у воді на розчини, котрі реагують сильно кисло. Дальші, висші кислоти C_4 аж C_9 воняють неприємно як несвіжі товщ' або як піт, є оліясті і розпускаються у воді менше легко.

Кислота капрінова $C_{10}H_{20}O_2$ і висші кислоти є при звичайній температурі тугі, без запаху; не розпускаються у воді, але розпускаються в алькоголю і в етеру.

Точки вару нормальних кислот підвишуються правильно з числом атомів вугля в молєкулі; точки таня їх виказують инші прикмети: точки таня кислот з паристим числом атомів вугля є висші, як точки таня обох кислот найблизших з непаристим числом атомів вугля.

Перегляд масних кислот.

Форм. молек.	Назва кислоти	Формула структурна	Точка таня	Точка вару
CH_2O_2	муравинна, метанкислота	H·COOH	+ 8·6°	100·8°
$C_2H_4O_2$	оцтова, етан-к.	$CH_3—COOH$	+17·5°	118°
$C_3H_6O_2$	пропіонова, пропан-к.	$CH_3—CH_2—COOH$	—22°	140·7°
$C_4H_8O_2$	масляна, норм. бутан-к.	$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	— 7·9°	162·3
„	ізомасляна, метільпропан-к.	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—COOH$	—79°	154°
$C_5H_{10}O_2$	валеріанова нор., пентан-к.	$CH_3·(CH_2)_3·COOH$	—58·5°	186°
„	ізовалеріанова, 2-метіль-бутан-к. (4)	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—CH_2—COOH$	—51°	176·3°
„	метільетільоцтова, 3-метіль-бутан-к. (4)	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH·COOH$	—	173°
„	тріметільоцтова, діметіль-пропан-к.	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C·COOH$	+35°	163°
$C_6H_{12}O_2$	капронова нор., гексан-к.	$CH_3·(CH_2)_4·COOH$	— 1·5°	205°
$C_7H_{14}O_2$	енантова, гептан-к.	$CH_3·(CH_2)_5·COOH$	—10·5°	223°
$C_8H_{16}O_2$	капрільова, октан-к.	$CH_3·(CH_2)_6·COOH$	+16·5°	237·5
$C_9H_{18}O_2$	пеларгонова, нонан-к.	$CH_3·(CH_2)_7·COOH$	+12·5°	253°
$C_{10}H_{20}O_2$	капрінова, декан-к.	$CH_3·(CH_2)_8·COOH$	+31·4°	269°
$C_{11}H_{22}O_2$	ундецільова, ундекан-к.	$CH_3·(CH_2)_9·COOH$	+28·5°	212·5° при 100 мм.
$C_{12}H_{24}O_2$	лаврова, додекан-к.	$CH_3(CH_2)_{10}·COOH$	43·6°	225° „ „ „
$C_{13}H_{26}O_2$	тридецільова, тридекан-к.	$CH_3(CH_2)_{11}·COOH$	40·5°	236° „ „ „
$C_{14}H_{28}O_2$	мірістінова, тетрадекан-к.	$CH_3(CH_2)_{12}·COOH$	53·8°	248° „ „ „
$C_{15}H_{30}O_2$	пентадецільова, пентадекан-к.	$CH_3(CH_2)_{13}·COOH$	51°	260° „ „ „
$C_{16}H_{32}O_2$	пальмітінова, гексадекан-к.	$CH_3(CH_2)_{14}·COOH$	62·6°	278·5° „ „ „
$C_{17}H_{34}O_2$	гептадецільова, гептадекан-к.	$CH_3(CH_2)_{15}·COOH$	59·9°	280·5° „ „ „
$C_{18}H_{36}O_2$	стеарінова, октодекан-к.	$CH_3(CH_2)_{16}·COOH$	69·3°	291° „ „ „
$C_{19}H_{38}O_2$	нонадецільова, нонадекан-к.	$CH_3(CH_2)_{17}·COOH$	66·5°	—
$C_{20}H_{40}O_2$	арахінова	—	77°	—
$C_{22}H_{44}O_2$	бегенова	—	84°	—
$C_{24}H_{48}O_2$	карнаубова	—	72·5°	—
$C_{26}H_{52}O_2$	церотінова	—	78°	—
$C_{30}H_{60}O_2$	меліссінова	—	91°	—

Масні кислоти находяться в тілах звірячих і ростинних. Вільні або в подобі солий бувають особливо декотрі низші кислоти; висші кислоти є звязані в естерах і витворюють воски, товщі і олії звірячі та ростинні; виробляються з них розкладом, т. зв. „змиленням“.

Муравинна кислота, метанова, acid. formicicum $H \cdot CO \cdot OH$ находиться в муравлях (звідси назва) в гусеницях, в кропивах, в деяких овощах і в маленькій кількості в ріжних органах і течах тіла висших звірят.

Витворюється з метільалькоголю, хльороформу, ціановодня, одно- і двоокису вугля, як уже передтим згадано і и. Давнійше вироблялася з кислоти оксалевої загріванням з гліцеріном на 100—110°:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + HCOOH.$$

кисл. оксалева

В новітнім часі виробляється технічно загріванням одноокису вугля з натроновим вапном; витворюється натріова сіль, з котрої кислотами вилучується вільна кислота:

$$CO + NaOH = H \cdot COONa.$$

До виробу служить генераторовий газ (гл. хем. неорг.) в котрім є гойно (коло 26%) CO.

Безбарва теча, т. вару = 100·6°, має проникливий, кислий, колючий запах, витворює на шкірі міхурі і розжирає єї. Єі соли: форміати є у воді розпустні, лише соли Pb і Hg розпускаються тяжко.

Тому що має в молєкулі скуплення альдегідічне H—C=O, (побіч гідроксілю) виказує власности редукційні і оксідується легко на CO_2 і H_2O:

$$H \cdot COOH + O = CO_2 + H_2O.$$

Цим ріжниться муравинна кислота від своїх висших гомольоґів. При 160° розпадається муравинна кислота на CO_2 і H_2 — особливо легко за присутности каталізаторів (Rh, Jr, Ru) має отже нахил, відщеплювати водень — навпаки є єї редукція на метільалькоголь або на формальдегід трудна і можлива лише при помочи каталізаторів. З концентр. сульфатовою кислотою розпадається при загріванню на одноокис вугля і воду:

$$HCOOH = CO + H_2O.$$

Оцтова кислота, етанова, acidum aceticum $CH_3—COOH$.

Маленька кількість єї солий находиться в соках деяких ростин; у звірят в деяких органах (селезінка, мязиво), в поті, крови, мочи; вільна находиться звичайно у вимітах і витворюється часто в шлунковім змісті.

Виріб. Кислота оцтова виробляється технічно у великих кількостях трьома методами:

1. Розріджена оцтова кислота, **„оцет“** виробляється з течий, які містять розріджений алькоголь (вино, пиво, алькоголічно сквашені соки з овощів) оцтовим квашенням етільалькоголю учинком мікробів, головно Bacterium aceti, які находяться у воздусі і буяють в розріджених алькоголічних течах — як що є присутні теж инші матерії потрібні до їх розвою і відповідна температура.

Вони переносять кисень з воздуху на алькоголь і витворюють з него оцтову кислоту (винний, пивний, овощевий оцет); оцет має 5—8% кислоти оцтової.

Великі куфи наповняють буковими гоблівками і звохчують їх оцтом. По гоблівках стікає поволеньки з гори алькоголічна теча і приходить на великій поверхні гоблівок до стику з воздухом, який входить дірками в стінах куф і підноситься в гору. Температура льокалів, де відбувається квашення, удержується на 30°—35°. Щоби увесь алькоголь зоксідувався, перепускають течу кілька разів куфами. Цілий процес тріває коло 14 днів і називається „скорим виробом оцту“.

2. Концентрована оцтова кислота виробляється сухою дестільяцією дерева (lignum) (пор. метільалькоголь) і називається з цеї причини Acidum aceticum pyroligenosum. При сухій дестілляції дерева одержана водна теча складається головно з води і містить коло 10% оцтової кислоти, коло 1—2% метільалькоголю і коло 0·1—0·5% ацетону.

По відділенню від дьогтю дестіллюють цю течу з котлів і дестіллят проводять до вапяного молока; оцтова кислота і гомольоґічні кислоти, які є присутні в малій кількости, неутралізуються на вапяні соли, тимчасом коли метільалькоголь і ацетом відходять, кондензуються і їмаються осібно. Сирий кальціумацетат мішають опісля з сульфатовою кислотою і дестіллюють; так дістається 70—75%-на оцтова кислота. Або кальціумацетат перемінюють на натріумацетат натріумсульфатом:

$$\begin{matrix}CH_3—COO\\CH_3—COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,CH_3—COONa$$

кальціумацетат — натріумацетат.

Натріумацетат можна легко крісталлізацією очистити і відділити від инших солий (кислот пропіонової, масляної і и.) Ви-

сушена, перетоплена ця сіль дестіллюється потім з конц. сульфатовою кислотою. Дестіллят є чиста безвода оцтова кислота, яка по охолодженню тужавіє на білу, до леду подібну масу. Є це т. зв. **кислота оцтова льодяна (ледова)** Acidum aceticum glaciale.

Сиру нечисту оцтову кислоту, яку дістають при прімітівнім, домашнім виробі дьогтю і смоли називають на Україні світлухою.

3. В новітнім часі виробляється кислота оцтова з ацетілєну: прилученням води (каталітичним учинком солий ртутьових) витворюється з ацетілєну ацетальдегід а цей оксідацією перемінюється на кислоту оцтову звану „кислотою оцтовою з кальціумкарбіду“ (стор. 44.).

Чиста оцтова кислота є безбарва теча, острого запаху; розжирає шкіру; по охолодженню крісталлізує; крісталли тануть при 16·6°; кипить при 118° і має густ. = 1·0497. Є дуже гіґроскопічна, постійна супротив оксідаторів (кисл. хроматової, каліумперманґанату); мішається в кожній пропорції з водою. Густота розчинів змінюється при розрідженю неправильно.

В терапії уживається: Acetum, (оцет) Acetum aromaticum, оцет в якім є розпущені екстракти з ріжних ростин; Acetum Scillae, оцтовий екстракт морської цибулі; Acidum aceticum concentratum, безвода оцтова кислота, і Acid. aceticum dilutum з 20·4% оцтової кислоти.

Соли оцтової кислоти ацетати, оцтани розпускаються легко у воді, лише сіль срібла розпускається тяжко.

Натріумацетат $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ уживається технічно до виробу термофорів.

Каліумацетат $KC_2H_3O_2 \cdot H_2O$ розпливається на воздусі; находиться в препаратові Kalium aceticum solutum або Liquor kalii acetici, який виробляється з поташу розрідж. оцтовою кислотою.

Аммоніумацетат $NH_4C_2H_3O_2$ находиться в Ammonium aceticum solutum або Liquor ammonii acetici.

Алюмініумацетат $Al(OH)(CH_3-COO)_2$ є в препаратові Aluminium aceticum solutum або Liquor aluminii acetici, або Liquor Burrowi, який виробляється з розчину алюмініумсульфату змішанням з кислотою оцтовою і кальціумкарбонатом; по 24 год. треба осад кальціумсульфату відфільтрувати.

Неутральний плюмбоацетат, оловяний цукор $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ витворюється розпущенням ґлейту в розрідженій оцтовій кислоті і випарованням розчину до крісталлізації. Оффіціальний препарат називається Plumbum aceticum або Saccharum saturni.

Засадні ацетати олова витворюються з неутрального ацетату і глейту, або діланням кислоти оцтової на глейт в надвишці. Оффіцінальний препарат Plumbum aceticum basicum solutum або Acetum lithargyri є розчин: $2Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$ побіч $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$.

Купріацетат, мідянка $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ витворюється розпущенням мідьового окису в оцтовій кислоті, або таксамо з засадних оцтанів. мідьових, котрі виробляються учинком оцтової кислоти на мідяні плити в подобі синіх або зелених порошків, які служать як барви.

Швайнфуртська зелень $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ вилучується по змішанню кипячого, концентрованого розчину кислоти арсенітової з розчином купріацетату.

Пропіонова кислота, пропанова, метільоцтова $CH_3—CH_2—COOH$ находиться в поті, в жовчі, також в шлунковім змісті і витворюється при квашеннях побіч кислоти оцтової і масляної з кальціумляктату. Виробляється оксідацією пропільалькоголю, змиленням етільціаніду (стор. 110), також редукцією кислоти молочної. Є подібна до оцтової кислоти; т. вару = 141°. З водного розчину вилучується солями в подобі олію і звідси походить її назва (пропіонова = перша масна кислота).

Масляні кислоти $C_4H_8O_2$.

Нормальна масляна кислота, етільоцтова, бутанова, квасна масляна кислота, acidum butyricum $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ находиться побіч инших кислот в подобі гліцерінового естеру (бутіріну) в маслі. Вільна находиться в поті, у вимітах, часом в шлунковім змісті. Її соли находяться в маленькій кількости в ріжних звіринних органах, а естери в деяких ростинах. Витворюється при стопленню білковин з каліумгідроксідом, при гниттю і оксідації їх хроматовою кислотою. Витворюється теж масляним квашенням з цукрів, крохмалю, також з кислоти молочної учинком деяких мікробів (Bacillus butyricus), і находиться з цеї причини в квасній капусті, квасних огірках і п.

Тече неприємного запаху, т. вару = 162·3°; її соли називаються бутіратами.

Кислота ізомасляна, діметільоцтова, β-метільпропанова $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH—COOH$ находиться у вимітах і витворюється при гниттю білковин. Виробляється оксідацією ізобутільалькоголю.

Тече неприємного запаху, т. вару = 154°.

Валеріанові кислоти $C_5H_{10}O_2$ є знані 4:

нормальна валеріанова кислота, пентанкислота $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$, т. вару = 185°,

ізовалеріанова кислота $(CH_3)_2CH—CH_2—COOH$, т. вару 175°,

метіль-етіль-оцтова кислота $(CH_3)(C_2H_5)CH-COOH$, точки вару = 177°,

тріметільоцтова кислота $(CH_3)_3C-COOH$, т. вару = 164°.

Ізовалеріанова кислота, метіль-3-бутанова, находиться вільна в деяких ростинах, напр. в корінню аверьяни (Valeriana officinalis) також в тілі звірячім, почасти в подобі естерів. Витворюється при гниттю білковин і левціну, і з него витворена є в поті.

Теча неприємного запаху; кислоти і деяких її солий (Bi, Zn, Al і и.) уживається в терапії.

Гексанові, капронові кислоти $C_6H_{12}O_2$.

З 8 теоретично можливих ізомерів є знаних 7.

Нормальна капронова кислота, гексанкислота $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$. Находиться в маслі в подобі гліцеріду, вільна у вимітах і витворюється квашенням з молочної кислоти, з гліцеріну і з цукрів.

Теча дуже неприємного запаху, т. вару 205°.

Вищі масні кислоти

можуть витворювати велику кількість ізомерів. В природі находяться вищі масні кислоти лише нормальні і мають число атомів вугля в молекулі завсігди лише паристе: C_8, C_{10}, C_{12}, C_{16}, C_{18} ітд.; кислоти з непаристим числом атомів вугля вироблено лише штучно. Природні вищі кислоти находяться звичайно в подобі естерів, а саме сполучені з троситним алькогольом гліцеріном

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ \quad|\quad\;|\quad\;| \\ OH\;\;OH\;\;OH. \end{array}$$

Є це товщі і масні олії, які находяться в тілі звірячім і ростиннім. З односитними вищими алькоголями витворюють вищі масні кислоти естери, з котрих головно складаються воски (гл. статтю Товщі, олії і воски).

Усі ці естери „змиленням", т. є. варенням з кислотами або з гідроксідами алькаліїв розщеплюються на масні кислоти і алькоголі; напр.:

$$\underset{\text{міріцільпальмітат}}{C_{16}H_{31}O\cdot O\cdot C_{30}H_{61}} + H_2O = \underset{\text{кисл. пальміт.}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{міріціль-алькоголь,}}{C_{30}H_{62}O}$$

$$\underset{\text{трістеарін}}{C_3H_5O_3(OC_{18}H_{35})_3} + 3H_2O = \underset{\text{гліцерін}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\underset{\text{кисл. стеарінова.}}{C_{18}H_{36}O_2}$$

З цих кислот є найважнійші:

Пальмітінова кислота $C_{16}H_{32}O_2$ і

стеарінова кислота $C_{18}H_{36}O_2$. Обі є білі, крісталлічні матерії, без запаху, не розпускаються у воді, розпускаються в алькоголю і етеру; перша тане при 62·6°, друга при 69·2°.

Инші масні висші кислоти є рідші.

Односитні ненасичені кислоти $C_nH_{2n-2}O_2$.

Цей ряд кислот називається рядом кислоти акрільової або теж кислоти олійової, тому що ці обі кислоти є найважнійші. Від насичених кислот ріжняться цим, що мають в молекулі 2 атоми водня менше як насичені кислоти. Вони виводяться від олєфінів і тому називаються також кислотами олєфінокарбоновими. Як злуки ненасичені сполучуються так як олєфіни з 2. атомами водня або гальоґену і тоді перемінюються на насичені кислоти. Напр. кислота акрільова перемінюється воднем при зроду на кислоту пропіонову:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + 2\,H = CH_3{-}CH_3{-}COOH.$$

Ці кислоти витворюються анальоґічно як насичені кислоти:

1. Оксідацією прімарних алькоголів і альдеґідів — розуміється — ненасичених. Напр. з аллільалькоголю твориться кислота акрільова;

$$\underset{\text{аллільалькоголь}}{CH_2{=}CH{-}CH_2OH} + O_2 = \underset{\text{кисл. акрільова.}}{CH_2{=}CH{-}COOH} + H_2O.$$

2. Змиленням ненасичених нітрілів, напр.:

$$\underset{\text{кротоннітріль}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{кисл. кротонова.}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH} + NH_3$$

3. З насичених кислот витворюються теж: або з моногальових масних кислот відщепленням гальоводня або з моногідроксікислот відщепленням води:

$$\underset{\beta\text{-йодпропіон. кисл.}}{J\cdot CH_2{-}CH_2{-}COOH} = \underset{\text{акрільова кисл.}}{CH_2{=}CH{-}COOH} + JH,$$

$$\underset{\beta\text{-гідроксіпропіон. кисл.}}{HO\cdot CH_2{-}CH_2{-}COOH} = \underset{\text{акрільова кисл.}}{CH_2{=}CH{-}COOH} + H_2O$$

Фізикальні і хемічні власности цих кислот є подібні до власностий насичених кислот; ріжниці є такі: з гальоґенами сполучуються а д д і ц і є ю на дігальоґен-кислоти, з гальоводнями на моногальоген-кислоти напр.:

$$CH_2 = CH—COOH + Cl_2 = CH_2Cl—CHCl—COOH,$$

$$CH_2 = CH—COOH + JH = CH_2J—CH_2—COOH.$$

Сполучуються теж з 2. атомами водня при зроду і перемінюються на насичені кислоти, напр. по рівнанню наведеному перше.

На основі новійших дослідів упрощено цю давніще досить сутужливу реакцію так, що уживають єї тепер навіть в техніці. Вистане звичайний, молєкулярний водень, але температура мусить бути відповідно підвисшена і мусить бути присутний каталізатор. Є це т. зв. к а т а л і т и ч н е г і д р о в а н н я (гідроґенізування).

Гідруються так теж високі кислоти напр. олійова на стеарінову, особливо легко за помочію колльоїдного паллядія як каталізатора. Це гідрування настає також у кислот сполучених на естери, які находяться в ріжних ростинних і звірячих товщах, напр. олій ріціновий, оливовий, тран, які містять гойно ґліцерідів ненасичених кислот, перемінюються гідруванням на тугі, крісталлічні, до лою подібні товщі з н а с и ч е н и м и к и с л о т а м и. Цей процес є виужиткований технічно і у фабриках на товщі перероблюються до поживи мало або зовсім непридатні течні товщі на тугі товщі, як мають ліпший смак і даються добре переховувати, від коли при гідруванню уживається замість дорогого паллядія, ніклю як каталізатора а є і дешевий технічний водень.

З озоном витворюють ненасичені кислоти о з о н і д и, як усі олєфінові злуки.

Вони оксідуються також легко: при осторожній оксідації приймає кислота два гідроксілі і перемінюється на діоксікислоту (1); як що оксідація йде дальше, — є більше енерґічна, розривається ланцюг на місци подвійного вязання і витворяться 2 кислоти (2), напр.

1. $CH_3—CH = CH—COOH + H_2O + O = CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH.$

2. $CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH + 3O = CH_3—COOH + COOH—COOH + H_2O.$

Також стопленням ненасичених кислот з гідроксідами аль-

каліїв за приступу воздуху, витворюються 2 кислоти зглядно їх соли:

$$CH_3–CH=CH–COOK + KOH + H_2O = CH_3–COOK + CH_3–COOK + H_2.$$

В цім випадку розривається ланцюг не завсігди на місци подвійного вязання — часом настає розщеплення близше карбоксілю.

Звичайні назви цих кислот є відмінні від назв кислот насичених і походять звичайно від назв матеріалів, з котрих дотичні кислоти в перве вироблено (напр. олійова ітд.)

„О. н." означує ці кислоти назвами вугльоводнів олєфінонових: кислота акрільова називається пропеновою тому що виводиться від пропену, кротонова:

$$\overset{1.}{CH_3}–\overset{2.}{CH}=\overset{3.}{CH}–\overset{4.}{COOH} = \text{бутенова(2)кислота(4) ітд.}$$

Акрільова кислота $CH_2=CH–COOH$ виробляється оксідацією (Ag_2O) акролєіну (стор. 105.) і з β-йодпропіонової кислоти відщепленнєм JH (стор. 119.).

Теча прикрого запаху, т. вару 141°, т. таня +7°; розпускається у воді; полімерізується.

Кротонові кислоти $C_4H_6O_2$.

Теоретично є 3 структурно-ізомерні кислоти $C_4H_6O_2$ можливі:

1. $CH_2=CH–CH_2–COOH$ кислота вінільоцтова,
2. $CH_3–CH=CH–COOH$ „ кротонова,
3. $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}–COOH$ „ метільакрільова.

Але дійсно вироблено не лише ці три наведені кислоти, а ще й четверту, т. зв. ізокротонову кислоту, котра має однакову структуру як 2. і є єї стереоізомером.

Кротонова кислота є туге тіло, яке крісталлізує в голочках, т. таня 71°, т. вару = 180°; виробляється загріванням мальонової кислоти (гл. цю кислоту) з паральдегідом і ангідрідом оцтової кислоти.

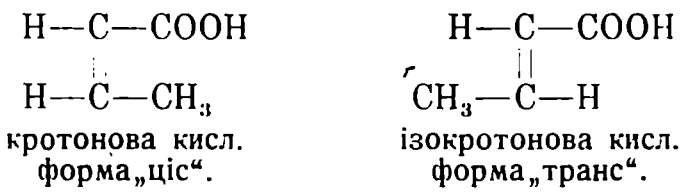
Ізо- або **алльо-кротонова кислота** є теча, т. таня = 15°, т. вару = 169°. Має такі самі хемічні власности як кротонова кислота і перемінюється на цю кислоту загріванням на 170°—180°.

Є це випадок стереоізомерії у злуки, в молєкулі котрої находяться 2 атоми С подвійно звязані і сполучені з ріжними ато-

Перегляд олефінокарбонових кислот.

Форм. молєк.	Назва кислоти	Формула структурна	Точка таня	Точка вару
$C_3H_4O_2$	акрільова	$CH_2{=}CH{-}COOH$	7°	141°
$C_4H_6O_2$	кротонова	$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$	71°	180°
„	ізокротонова (стереоізомер)	„ „	15°	169°
„	вінільоцтова	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$	теча	171°
„	метакрільова	$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$	15°	160·5°
$C_5H_8O_2$	ангелікова	$CH_3{\cdot}CH{=}C(CH_3){\cdot}COOH$	45·5°	185·5°
„	тіглінова	„ „	64·5°	198°
„	аллільоцтова	$CH_2{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$	теча	188°
„	пропіліденоцтова	$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH{=}CH{\cdot}COOH$	10°	200°
$C_6H_{10}O_2$	гідросорбінова	$C_2H_5{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$	теча	208°
„	піротеребінова	$(CH_3)_2C{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$	„	—
$C_7H_{12}O_2$	гептілєнова	$CH_3(CH_2)_2{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$	„	227°
$C_9H_{16}O_2$	нонілєнова	$CH_3(CH_2)_5{\cdot}CH{=}CH{\cdot}COOH$	„	—
$C_{10}H_{18}O_2$	децілєнова	$C_6H_{13}{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$	10°	—
$C_{11}H_{20}O_2$	ундецілєнова	$CH_3{\cdot}CH{=}CH(CH_2)_7{\cdot}COOH$	24·5°	—
$C_{16}H_{30}O_2$	гексадекенова	$CH_3(CH_2)_7{\cdot}CH{=}CH(CH_2)_5{\cdot}COOH$	теча	236° при 15 мм
$C_{18}H_{34}O_2$	олійова	$CH_3(CH_2)_7{\cdot}CH{=}CH(CH_2)_7{\cdot}COOH$	14°	223° „ 10 „
„	еляідінова (стереоізомер)	„ „	51°	225° „ „ „
„	петрушкова (ізомер)	$CH_3(CH_2)_{10}{\cdot}CH{=}CH(CH_2)_4{\cdot}COOH$	34°	—
$C_{22}H_{42}O_2$	ерукова	$CH_3{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}CH{=}CH{\cdot}(CH_2)_{11}{\cdot}CCOH$	34°	254° „ „ „
„	брассідінова (стереоізомер)	„ „	65°	256° „ „ „

мами, згл. скупленнями атомовими (стор. 19). Обом цим стереоізомерам відповідають формули:



кротонова кисл. форма „ціс". ізокротонова кисл. форма „транс".

Метакрільова кислота, метільпропенова $CH_2=C(CH_3)-COOH$ теча, т. таня 15°, т. вару = 160·5°; находиться в олійку роменовім.

Вінільоцтова кислота є теча т. вару 71° при 13 мм.

Олійова кислота $C_{18}H_{34}O_2$ т.є. $CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH=CH(CH_2)_7\cdot COOH$ находиться в подобі гліцерінового естеру, тріолеїну в товщах, особливо в масних оліях (оливовім, міґдаловім) і виробляється з них змиленням; при виробі стеарінової кислоти з товщів дістається як відпадок. Єї сіль оловова розпускається в етеру (відділювання олійової від стеарінової і пальмітінової кислоти). Є при звичайній температурі безбарва теча, без запаху і смаку, т. таня 14°; на воздусі оксідується, жовтне і дістає неприємний запах. Редукцією воднем витворюється з неї стеарінова кислота. Подвійне вязання в єї молекулі находиться по середині ланцюга (гл. формулу на горі), бо при оксідації дає 2 кислоти, з котрих кожна має в молекулі 9 атомів С: односитну кисл. пелярґонову $C_8H_{17}\cdot COOH$ і двоситну азеляінову $COOH-(CH_2)_7-COOH$.

Діланням маленької кількости нітрітової кислоти переміюється на тугу злуку, т. таня 51°,

Еляідінову кислоту, стереоізомер кислоти олійової. Є це такий самий випадок стереоізомерії, як обі кислоти кротонові. З олійової кислоти виробляються мила.

Ізомерна є:

Петрозелінова, петрушкова кислота $C_{18}H_{34}O_2$: $CH_3\cdot(CH_2)_{10}\cdot CH=CH\cdot(CH_2)_4\cdot COOH$ находиться в олію з насіння петрушки: туга злука, т. таня = 34°. Кислотою нітрітовою переміюється також на стереоізомер.

Ерукова кислота, $C_{22}H_{42}O_2$ находиться в олію ріпаковім. Мала кількість кислоти нітрітової переміює єї на

Брассідінову кислоту, стереоізомер.

Односитні ненасичені кислоти $C_nH_{2n-4}O_2$.

Так як від олефінів виводяться кислоти олефінокарбонові, можна теж від вуглеводнів ряду аллєнового і ацетілєнового виводити ненасичені кислоти.

Ці аллєнкарбонові і ацетілєнкарбонові кислоти мають в молєкулі о 2 атоми водня менше як кислоти олєфінокарбонові а о 4 атоми водня менше як кислоти насичені.

Загалом є вони подібні до кислот олєфінокарбонових, але ріжняться від них цим, що можуть прийняти до 1 молєкули 4 атоми водня або гальоґену.

Сюди належать напр.

З ряду аллєнового:

Сорбінова кислота, гексадієн(2,4)кислота(6) $CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH \cdot COOH$; туга злука, т. таня = 134·6°; находиться в нестиглій горобині, Sorbus aucuparia, (з відси назва);

З ряду ацетілєнового:

Пропіольова кислота, пропаргільова, пропінова $CH{\equiv}C{-}COOH$; теча розпустна у воді, алькоголю і етеру, точки вару = 144°; охолодженням тужавіє на крісталли, т. таня 6°. Виводиться від пропаргільалькоголю, має подібний запах як оцтова кислота і полімерізується на сонішнім світлі на злуку бензольову, кислоту трімезінову $C_6H_3(COOH)_3$. Редукцією перемінюється на кислоту пропіонову.

Витворюється при загріванню ацетілєндікарбонової кислоти з водою:

$$HOOC{-}C{\equiv}C{-}COOH = CO_2 + CH{\equiv}C{-}COOH.$$

Дерівати масних кислот.

З масних кислот витворюються численні дерівати при субстітуції їх гідроксілів, або кисня, або воднів иншими атомами або атомовими скупленнями.

Один рід цих дериватів повстає при субстітуції в карбоксілю, другий при субстітуції в алькілю кислоти.

A. Злуки кислот, витворені субстітуцією в карбоксілю.

1. Хльоріди, броміди і йодіди кислот.

Хльоріди. В цих злуках є гідроксіль кислоти заступлений хльором, так що вони мають замість карбоксільового скуплення $-CO \cdot OH$ скуплення $-CO \cdot Cl = -C\langle{}^{O}_{Cl}$ — є отже злуками ациділю з хльором і називаються також ацідільхльорідами.

Гідроксіль кислоти заступається хльором цими самими реакціями як гідроксіль алькоголічний і в практиці уживається фосфор-пента- або тріхльоріду:

$$C_nH_{2n+1}\cdot COOH + PCl_5 = C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot Cl + POCl_3 + HCl.$$

Броміди і йодіди. З хльорідів витворюються учинком бромозгл. йодоводня в надвишці, броміди, згл. йодіди кислот:

$$C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot Cl + JH \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot C\begin{matrix}J\\OH\\Cl\end{matrix} \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot J + HCl.$$

Практично є найважнійші хльоріди. Хльоріди низших кислот є безбарві течи, острого запаху, дразнять слизниці, дестілюють без розкладу, їх точки вару є низші як дотичних кислот. Водою, ба навіть уже вохкістю воздуху розкладаються на кислоти і кислоту сільну:

$$CH_3-CO\cdot Cl + H_2O = CH_3-CO\cdot OH + HCl.$$

З алькоголями і фенолями витворюють естери:

$$\underset{\text{етільалькоголь}}{CH_3\cdot CH_2\cdot OH} + \underset{\text{ацетілхльорід}}{Cl\cdot CO-CH_3} = HCl + \underset{\text{етільацетат}}{CH_3-CH_2\cdot O\cdot CO-CH_3}.$$

Хльорідів, особливо ацетілхльоріду уживається до доказування гідроксілів в злуках: витворюються ацетільові злуки.

2. Ангідріди кислот.

Виводяться від 2. молєкул кислоти відщепленням 1 молєкули води, напр.:

$$\left.\begin{matrix}CH_3-COOH\\CH_3-COOH\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

Виробляються з хльорідів кислот і алькалісолий напр.:

$$\left.\begin{matrix}CH_3-CO\cdot Cl\\CH_3-CO\cdot O\cdot Na\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\!\!>O + NaCl.$$

Так само виробляються також мішані ангідріди, котрі мають 2 ріжні аціділі.

Ангідріди кислот низших є течи, висших тугі, неутральної реакції; киплять при висшій температурі як дотичні кислоти; мають острий запах; водою розкладаються поволі на кислоти.

Хемічно є ангідріди подібні до хльорідів і уживається їх до подібних реакцій як і цих.

Ангідрід кислоти оцтової, або етанової $(CH_3—CO)_2O$ є тече безбарва, запаху подібного як кислота оцтова, т. вару = 137°, густ. = 1·073 при 20°. Так як ацетільхльоріду уживається також ангідріду богато до реакцій на: алькоголі, фенолі, прімарні і секундарні аміни; ці злуки витворюють з ангідрідом ацетільові злуки.

3. Естери масних кислот.

Витворюються анальоґічно як естери мінеральних кислот; їх можна теж анальоґічно означувати (напр. етільацетат).

Виробляються:

1. Безпосередньо з алькоголю і кислоти витворюються при звичайній температурі дуже поволі, при висшій температурі далеко скорше, напр.:

$$\underset{\text{кисл. оцтова}}{CH_3—COOH} + HO \cdot CH_2—CH_3 = \underset{\text{етільацетат}}{CH_3—CO \cdot O—CH_2—CH_3} + H_2O.$$
етільальког.

Цей процес: „естеріфікація“ не перебігає до кінця; перестає, як що витвориться 66% теоретично можливої кількости естеру. Причина є ця, що витворений естер розкладається водою, витвореною при реакції знов на алькоголь і кислоту, так що на кінець настає рівновага, при котрій твориться постійно стільки естеру, скільки єго розкладається в одиниці часу. Така сама рівновага настає, як що чистий естер загрівається з водою, Реакція є зворотна:

$$CH_3—CO \cdot OH + CH_3—CH_2 \cdot OH \rightleftarrows CH_3—CO \cdot O \cdot CH_2—CH_3 + H_2O.$$

Щоби витворилося більше естеру, треба витворену воду вязати: безводою H_2SO_4, газом HCl, $ZnCl_2$, P_2O_5.

2. З хльорідів або ангідрідів кислот і алькоголів, напр.:

$$CH_3—CO \cdot Cl + CH_3—CH_2 \cdot OH = CH_3—CO \cdot O \cdot CH_2—CH_3 + HCl.$$

3. З алькільгальоґенів і солий срібла, напр.:

$$C_2H_5\ Cl + CH_3—COOAg = CH_3—CO \cdot O \cdot C_2H_5 + AgCl.$$

4. В новійшім часі виробляються естери каталітично: з алькоголів і кислот за присутности окисів металів (тітану) при 280°—290°.

Естери низших кислот і алькоголів є безбарві течи, неутральні, розпустні в алькоголю, етеру і у воді; визначуються

звичайно приємним запахом по ріжних овощах і з цеї причини декотрі з них виробляють технічно як „овощеві ессенції".

Естери висших кислот і алькоголів є у воді нерозпустні, без запаху (гл. далі).

Низші естери є напр. такі:

Етільформіат, $CHO \cdot O \cdot C_2H_5$, т. вару $= 55^0$, служить до виробу штучного руму або араку.

Етільацетат, оцтовий естер, aether aceticus $CH_3\text{-}CO \cdot O \cdot C_2H_5$, т. вару 58^0, виробляється фабрично і служить до парфумовання; уживається при виробі вибушних матерій а також як лік.

Амільацетат, $CH_3\text{-}CO \cdot O \cdot C_5H_{11}$, т. вару $= 138^0$, пахне по грушках і служить як овощева ессенція; виробляється з квасного амільалькоголю.

Етільбутірат $C_4H_7O \cdot O \cdot C_2H_5$ має запах ананасу і служить теж як ессенція.

Етільізовалерат $C_5H_9O \cdot O \cdot C_2H_5$ і

Ізоамільізовалерат $C_5H_9 \cdot O \cdot O \cdot C_5H_{11}$ пахнуть як яблока і служать як ессенції.

Висші естери є:

Воски, товщі, масні олії.

Уже перед тим (стор. 118) було сказано, що паристі висші кислоти находяться в природі головно в сполученню з алькоголями на естери, з яких головно складаються воски, товщі і олії.

Воски. Ріжні роди воску складаються з кислот пальмітінової, церотінової і мелісінової, сполучених з високомолекулярними одновартісними алькоголями, але ці кислоти і алькоголі є у воску також почасти вільні.

Звичайний віск складається головно з міріцільпальмітату $C_{30}H_{61} \cdot O \cdot OC_{16}H_{31}$ і вільної кислоти церотінової: $C_{26}H_{52}O_2$.

Офіцінальні препарати: Cera flava є звичайний віск; cera alba є віск вибілений і почасти змінений.

Хінський віск містить головно церільцеротат $C_{26}H_{51} \cdot O \cdot OC_{26}H_{53}$, є продуктом, який витворує Coccus ceriferus.

Карнаубовий віск є з листя бразілійської пальми Copernicia cerifera; містить міріцільцеротат, вільну церотінову кислоту, церіль-і міріцільалькоголь, карнаубову кислоту і и.

Цетацеум, Cetaceum, Sperma ceti є до твердого товщу подібна матерія, яка находиться в заглубинах черепа кита

Physeter macrocephalus і складається головно з цетільпальмітату $C_{16}H_{33}\cdot O\cdot O\cdot C_{16}H_{31}$.

Офіцінальні препарати: Ceratum cetacei і ceratum fuscum є полотугі, воскові масти; перша виробляється з воску, цетацеа і мігдалового олію; друга з воску, пластрової маси і вепрового товщу. Ці складові части ростоплюють разом і опісля мішанина застигає в табличкових формах.

Товщі і **масні олії** ростинні і звірячі складаються головно з гліцерідів, т. є. естерів гліцеріну і кислот пальмітінової, стеарінової і олійової. Гліцерін є тровартісний алькоголь, який має 3 скуплення алькоголічні, гідроксільові; виводиться від пропану і має формулу:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH\ {-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH. \end{array}$$

Тому що є тровартісним алькогольом, може сполучитися з 1, 2 або 3 молєкулами масної кислоти на троякі естери. Напр. з кислотою пальмітіновою $C_{15}H_{31}{-}COOH$ дає:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH\ {-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + HO\cdot OC{-}C_{15}H_{31} = \begin{array}{l} CH_2{-}O{-}OC{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\ {-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + H_2O$$

гліцеринмонопальмітат або монопальмітін,

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH\ {-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + \begin{array}{l} HO\cdot OC{-}C_{15}H_{31} \\ HO\cdot OC{-}C_{15}H_{31} \end{array} = \begin{array}{l} CH_2{-}O{-}OC{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\ {-}O{-}OC\ C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + 2H_2O$$

гліцеріндіпальмітат або дипальмітін,

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH\ {-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + \begin{array}{l} HO\cdot OC{-}C_{15}H_{31} \\ HO\cdot OC{-}C_{15}H_{31} \\ HO\cdot OC{-}C_{15}H_{31} \end{array} = \begin{array}{l} CH_2{-}O{-}OC{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\ {-}O{-}OC{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2\ O{-}OC{-}C_{15}H_{31} \end{array} + 3H_2O$$

гліцерінтріпальмітат або тріпальмітін.

Ці естери виробляються штучно загріванням гліцеріну з масними кислотами.

Природні товщі є мішанинами потрійних злук тріпальмітіну, трістеаріну і тріолеїну, які називаються звичайно просто:

пальмітін, стеарін і **олеїн;** перші два є тугі, олеїн є течний; їх точки таня є ріжні:

пальмітіну $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31})_3$ при 63°
стеаріну $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_3$ „ 65·5°
олеїну $C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33})_3$ „ —6°.

Точка таня згл. тужавіння товщів і масних оліїв і їх консістенція при звичайній температурі залежить від того, в якій пропорції находяться в якімсь товщі згадані ґліцеріди. Твердий товщ лій складається головно з стеаріну і пальмітіну, течний товщ олива переважно з олеїну.

Масні олії і тугі товщі витворюються сінтетично в ростинних і звірячих організмах. Ростина громадить їх, подібно так як крохмаль, як резервні субстанції. Звірята приймають товщі ростинні, але і самі витворюють товщі з инших матерій. Товщі є також у звірят резервними субстанціями, які служать до виживи звіряти при недостачі поживи.

З природних, сирих матеріалів добуваються чисті товщі видавлюванням (олій), витоплюванням, виварюванням і екстракцією відповідними розчинниками.

У воді товщі не розпускаються; в алькоголю розпускаються мало, в етеру, бензіну, сірковуглю, хльороформі і п. дуже легко; течні товщі розпускають тугі.

Чисті товщі реаґують неутрально і не мають запаху. Старі, розложені товщі містять вільні масні кислоти і мають неприємний запах від низших кислот, витворених оксідацією ненасичених кислот (олійової).

Ці кислоти витворюють почасти естери з етільалькогольом, витвореним квашенням вугльогідратів, яких сліди є в товщу. Напр. неприємний запах і смак „притхлого“ коровячого масла походить головно від етільбутірату так витвореного.

Окрім того витворюються теж альдегіди особливо: пеляґон-, капрон- і бутіральдегід, котрі спричинюють теж неприємний запах старих товщів.

Деякі масні олії ростинні перемінюються оксідацією воздушним киснем на тугі, до смоли подібні матерії. Ці олії: лняний, маковий, оріховий „засихають“ на воздусі; инші олії, напр. оливовий, мігдаловий і и. не засихають.

Товщі і олії, які містять богато ґліцерідів кислоти олійової або инших ненасичених кислот і є течні або півтечні, можна „твердити“, т. є. перемінити їх на товщі тугі, тверді. Ця переміна настає по гідроґенізації (пор. стор. 120), учинку водня при

вищій температурі (120°—180°) і тиску коло 10 атмосфер за присутности відповідних каталізаторів (ніклю). Ненасичені кислоти перемінюються на насичені (кислота олійова на стеарінову) адціцією водня.

Цих перероблених тугих товщів, які мають прикмети товщів уживаних до виживи, спотребовується богато до виробу „маргарину", який виробляється у великих кількостях з ріжних ростинних і звірячих товщів і служить до приправи страв замість масла або смальцю. З гірших виробляються мила.

Офіціальний препарат лянолін, Lanolinum виробляється вичищенням товщу добутого з овечої вовни, який містить побіч ґліцерідів також злуки масних кислот з холєстеріном і ізохолєстеріном. Безводний препарат Lanolinum anhydricum є тугий; препарату з 30% води, який дуже добре розмазується, уживається вигідно в терапії.

При загріванню на вищі температури (особливо як що додати каліумбісульфату) улітають масні кислоти і витворюється з ґліцеріну акролєін (стор. 105), який сильно дразнить слизниці очий і носу і видає дуже неприємний запах. Цим способом можна пізнати малу кількість товщу.

Товщі розкладаються досить легко на кислоту масну і ґліцерін. Уже діланням світла і воздуху, учинком мікробів, діланням ензімів, т. зв. стеатопсінів, особливо ензіму, який находиться в залозі черевослинній (панкреас) при температурі звичайній, згл. температурі звірячого тіла.

В новітнім часі уживається навіть в техніці ферментативного розкладу товщів. Розкладають їх за помочю ензіму, який находиться в насінню ріціновім. При 30°—40° розкладаються товщі, розмішані зі згаданим розтертим насінням по 3—4 днях чисто.

Звичайно розкладають товщі у фабриках так, що загрівають їх з алькаліями, вапном, мінеральними кислотами або лише з водою на вищі температури і при вищім тиску з метою виробити мила і з цеї причини називається цей процес „змиленням". При розкладі приймає 1. молєкула ґліцеріду 3. молєкули води, напр.:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot CO{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\cdot O\cdot CO{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot CO{-}C_{15}H_{31} \\ \text{пальмітін} \end{array} + 3\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \\ \text{ґліцерін} \end{array} + 3\,C_{15}H_{31}\cdot COOH \quad \text{кисл. пальміт.}$$

При добуванню вільних масних кислот, з котрих виробляють свічки, розкладають товщі варенням з сульфатовою кислотою або з водою при тиску 15—16 атмосфер і температурі коло 200°. Сирівцями є ту передовсім лій, смалець, товщ коко-

совий і пальмовий. Мішанина масних кислот є мягка, тому що містить побіч кислот пальмітінової і стеарінової, також олійову кислоту, яка відсторонюється видавлюванням. З тугих кислот, до котрих додають трошки воску, виробляють „стеарінові“ свічки.

Ґліцерін, якого спотребується дуже богато, одержиться як побічний продукт.

Мила.

При варенню товщів з лугом натроновим або калійовим витворюються алькалісоли кислот пальмітінової, стеарінової і олійової, т. зв. мила, напр.:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\cdot O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot CH\cdot C_{15}H_{31} \end{array} + 3\,NaOH = \begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \end{array} + 3\,C_{15}H_{31}\cdot COONa$$

пальмітін — ґліцерін — натріумпальмітат (мило).

Натріові мила є тугі, калійові мягкі, мазьові. Одні і другі розпускаються в малій кількости води. Як що до розчину мила придати кухонної соли, мило натронове вилучується зараз в подобі осаду: „висолюється“. Як що в розчині є мило калійове, мазьове, найсамперед перемінюється на натронове, туге мило:

$$C_{15}H_{31}COOK + NaCl = C_{15}H_{31}COONa + KCl$$

Каліумпальмітат — натр. пальмітат

і вилучується в подобі натронового мила.

Є знані соли теж инших металлів з висшими масними кислотами: вапяні, оловяні, цинкові, алюмініові, цинові і п., які також називаються милами, хоть мають зовсім инші власности як згадані властиві мила алькаліїв.

Вапяні мила, (вапяні соли масних кислот) є у воді нерозпустні і з цеї причини мила каліові і натронові, зглядно їх водні розчини вилучують по змішанню з „твердою“ водою, т. є. з водою, яка містить богато вапяних солий, осади і не дають піни. З цеї причини „тверда“ вода не надається до прання і миття.

Оловяні мила називаються (оловяними) пластрами, Emplastra; виробляються загріванням смальцю, оливи або кислоти олійової з ґлейтом. При звичайній температурі є тверді, але огріті (навіть теплом руки), мякнуть, так що можна їх гнітити, і липнуть.

В фармації є в уживанню: Sapo kalinus, або viridis, калійове мило; Sapo medicinalis і Sapo venetus, натронові мила; перше виробляється зі смальцю, друге з оливи і гідроксіду натрія.

Sapones unguinosi, т. зв. молліни є мила, які містять товщ в падвишці. До ріжних мил в тераніі уживаних, є домішані ріжні ліки.

Linimentum ammoniatum, або volatile містить амонате мило; виробляється змішанням оливи з розчином аммоніаку.

Emplastrum Diachylon simplex або Emplastrum Lythargyri simplex виробляється зі смальцю варенням з ґлейтом і з водою. Найбільша часть офіціальних пластрів є мішаниною оловяного пластра з ріжними ліками.

Ділання мила при митю. Мила розпускаються легко у воді, але як що кількість води збільшиться, настає гідролітичне розщеплення цих солий (Хем. неорґан.) на вільну засаду і вільну кислоту, яка витворює з ще нерозложеним милом кислі соли. Увільнений гідроксід (NaOH, KOH) є головним чинником при діланню мила: він розпускає всякі нечистоти і товщі, але не нищить — тому що є у великім розрідженню в розчині воднім — предметів, чищених милом, бо кількість діссоціяцією витвореного гідроксіду збільшується лише з кількістю води.

Творення засади в неутральнім воднім розчині мила можна так показати: концентрований водний розчин мила не є елєктролітично діссоційований і не виказує жадного забарвлення з фенольфталеїном. Але як що цей розчин розрідити сильно водою, забарвиться теча червоно, тому що фенольфталеін червоніє від алькалій. Ґідролітична діссоціяція мила є тим значнійша: розчин червоніє тим більше, чим більше розрідиться розчин водою.

Емульґування товщів. Друга обставина, яка грає ролю при діланню мила, є ця, що товщі емульґуються милами (Емульзії гл. неорґ. хемія), т. є. роздроблюються на дуже дрібненькі часточки і наслідком цего, хоть у воді нерозпускаються, можна їх відсторонити з предметів митих водою і милом.

Емульґування товщів грає також в орґанізмах звірячих дуже важну ролю, тому що товщі поживи резорбуються з проводу травлення в подобі емульзій.

Цей учинок мила на товщі можна зясувати так: до двох кольбок дати трохи дестілльованої води і трошки оливи. Як що течи сильно заколотити, змішається олива з водою, але по короткім часі відділиться верства оливи від води і лишиться на поверхні води. Але коли до одної кольбки придати трошки розчину мила і сильно заколотити мішанину, емульґується олива в цій кольбці і витворюється емульзія: ціла теча перемінюється на білу, подібну до молока суміш, яка є одностайна і олій не відділюється від водної течи в подобі верстви, так як в молоці, в котрім є емульґований товщ (масло). В другій кольбці випливає товщ на верх і по довгім колоченню.

При учинку мила є також і ця обставина важна, що розчин

мила звохчує ріжні матерії і всякає до дірок і порів лекше як вода.

Деякі емульзії є офіцінальними препаратами, напр. Emulsio amygdalina, Emulsio oleosa.

4. Тіокислоти $C_nH_{2n+1}CO{\cdot}SH$

витворюються заступленням кисня в гідроксілю кислот сіркою: учинком KSH на хльоріди кислот:

$$CH_3{-}CO{\cdot}Cl + KSH = CH_3{-}CO{\cdot}SH + KCl;$$

також учинком фосфорпентасульфіду на кислоти:

$$5\,CH_3{-}COOH + P_2S_5 = 5\,CH_3{-}CO{\cdot}SH + P_2O_5.$$

Течи дуже неприємного запаху.

Тіооцтова кислота, $CH_3{-}CO{\cdot}SH$ є безбарва теча, запаху по сірководню і кисл. оцтовій.

О. Н. називає ці кислоти „тіольовими“, напр. кисл. тіооцтова = етантіольова.

5. Карбітіокислоти $C_nH_{2n+1}CS{\cdot}SH$

витворюються учинком алкільмагнезіумгалідів на сірковуголь:

$$R{\cdot}MgJ + CS_2 = R{\cdot}CS_2{\cdot}MgJ;$$

$$RCS_2MgJ + H_2O = RCS_2H + Mg{\cdot}OH{\cdot}J.$$

Є дуже непостійні, так що навіть киснем воздуху розкладаються.

6. Аміди кислот $C_nH_{2n+1}{\cdot}CO{\cdot}NH_2$.

Заступленням гідроксілю скуплення карбоксільового скупленням амідовим $-NH_2$, витворюються аміди. Напр.:

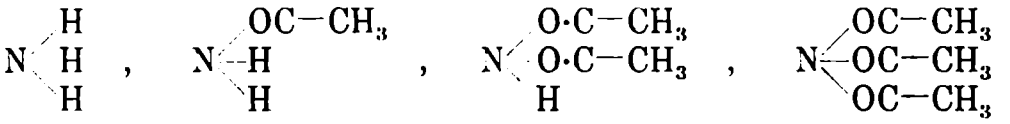
$$CH_3{-}CO{\cdot}OH \rightarrow CH_3{-}CO{\cdot}NH_2$$

кисл. оцтова — ацетамід.

Так само можна їх виводити від аммоніяку, якого один водень заступається ацідільом.

Окрім цих амідів прімарних істнують ще секундарні

і терціарні, які також виводяться від NH_3 в котрім 2, згл. 3 H є заступлені аціділями:



аммоніак — ацетамід (прім. амід) — діацетамід (секунд. амід) — тріацетамід (терц. амід).

Найважнійші, прімарні аміди, витворюються при ріжних реакціях:

1. Загріванням аммонатих солий (на 220°—230°), які пускають 1 молєкулу води:

$$CH_3{-}COO{\cdot}NH_4 = CH_3{-}CO{\cdot}NH_2 + H_2O$$

аммонацетат — ацетамід.

2. З алькільціанідів прилученням води:

$$CH_3{-}CN + H_2O = CH_3{-}CO{\cdot}NH_2$$

метільціанід — ацетамід.

3. Учинком аммоніаку на хльоріди, ангідріди і естери кислот:

$$CH_3{-}CO{\cdot}Cl + NH_3 = CH_3{-}CO{\cdot}NH_2 + ClH,$$

$$(CH_3{-}CO)_2O + 2\,NH_3 = 2\,CH_3{-}CO{\cdot}NH_2 + H_2O,$$

$$CH_3{-}CO{\cdot}OC_2H_5 + NH_3 = CH_3{-}CO{\cdot}NH_2 + C_2H_5{\cdot}OH.$$

Аміди є з винятком течного формаміду, кристаллічні злуки, з котрих низші розпускаються у воді. Точки вару підвисшуються з молєкулярною вагою.

Хоть аміди мають засадне скуплення $-NH_2$, мають лише дуже незначні прикмети засадні; є напр. знана сіль $CH_3{-}CO{\cdot}NH_2{\cdot}HCl$ і под., але ці соли розкладаються уже водою. З другої сторони вони мають також кислі прикмети: H в NH_2— скупленню можна заступити металлем; напр. як що варити розчини аміду з окисом ртутьовим, витворюється сіль ртутьова:

$$2\,CH_3{-}CO{\cdot}NH_2 + HgO = (CH_3{-}CO{\cdot}NH)_2Hg + H_2O.$$

При варенню з водою розкладаються аміди на кислоту і аммоніак:

$$CH_3{-}CO{\cdot}NH_2 + H_2O = CH_3{-}COOH + NH_3.$$

Учинком кислоти нітрітової роскладаються прімарні аміди на кислоти, вибавляючи азот — анальогічно як прімарні аміни дають алькоголь:

$$CH_3—CO\cdot NH_2 + O{:}N\cdot OH = CH_3—CO\cdot OH + N_2 + H_2O.$$

Відняттям води (напр. P_2O_5) перемінюються аміди на нітрілі кислот:

$$CH_3—CO\cdot NH_2 - H_2O = CH_3—CN$$

ацетонітріль.

Редукцією воднем перемінюються на аміни:

$$CH_3—CO\cdot NH_2 + 4H = CH_3—CH_2\cdot NH_2 + H_2O$$

ацетамід — етільамін.

Реакція з бромом і лугом гл. стор. 86.

Алькільовані аміди витворюються, як що при виробі амідів з хльорідів, або ангідрідів кислот, або з естерів (гл. реакції ч. 3 стор. 134.) ужиється замість аммоніаку амінів; в цім випадку в скупленню $—NH_2$ буде H заступлений алькільом. Ці алькільовані аміди виступають в двох ізомерних формах:

I. $R—C(=O)—NHR^1$ і II. $R—C(—O\cdot R^1)=NH$.

I. є алькільований амід; II. є імідоетер.

Формамід, метанамід $HCO\cdot NH_2$ є теча; з HgO дає білу у воді розпустну злуку $(HCO\cdot NH)_2Hg$. З P_2O_5 дає ціановодень:

$$HCO\cdot NH_2 = HCN + H_2O.$$

Ацетамід, амід кислоти оцтової, етанамід $CH_3—CO\cdot NH_2$ творить довгі, білі голчасті кристалли, розпустні у воді і в алькоголю, т. таня = 82°, т. вару = 222°.

Бромдіетільацетамід, неврональ $C_2H_5(Br)C(C_2H_5)—CO\cdot NH_2$ поручено як лік гіпнотичний.

7. Амідхльоріди, імідхльоріди, імідоетери, амідіни.

Амідхльоріди. Діланням фосфорпентахльоріду на аміди ви-

творюються заступленням кисня 2 атомами хльору амідхльоріди напр.:

Ацетамідхльорід $CH_3—CCl_2 \cdot NH_2$:

$$CH_3—CO \cdot NH_2 + PCl_5 = CH_3—CCl_2 \cdot NH_2 + POCl_3.$$

Імідхльоріди. Амідхльоріди є дуже непостійні: відщеплюють легко молєкулу HCl і перемінюються на імідхльоріди, напр.:

Ацетімідхльорід $CH_3—C\begin{matrix}=NH\\-Cl\end{matrix}$:

$$CH_3—CCl_2 \cdot NH_2 = CH_3—CCl:NH + HCl.$$

Імідоетери є ізомерні з алькільованими амідами (гл. ці); вони, згл. їх хльоргідрати витворюються проводженням сухого хльороводня до нітрілю змішаного з алькогольом:

$$\underset{\text{ацетонітріль}}{CH_3—CN} + C_2H_5 \cdot OH + HCl = CH_3—C\begin{matrix}=NH \cdot HCl\\-O \cdot C_2H_5\end{matrix}$$

ацетімідоетільетер-хльоргідрат.

Ці соли кристаллізують добре. Вільні імідетери є течи особливого запаху.

Амідіни. Діланням аммоніаку на хльоргідрати імідоетерів витворюються хльоріди амідінів, напр.:

Ацетамідін $CH_3—C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}$:

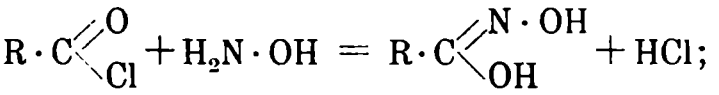
$$CH_3—C\begin{matrix}=NH \cdot HCl\\-O \cdot C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CH_3—C\begin{matrix}=NH \cdot HCl\\-NH_2\end{matrix} + C_2H_5 \cdot OH.$$

Амідіни є сильні односитні засади; вільні є непостійні: перемінюються легко відщепленням NH_3 на нітрілі. Лише алькільовані амідіни (водні на обох атомах N заступлені алькілями хоть в части) є також вільні постійні.

8. Злуки кислот з гідроксільаміном.

Гідроксімові або **гідроксамові кислоти** заг. типу $R \cdot C\begin{matrix}=N \cdot OH\\-OH\end{matrix}$

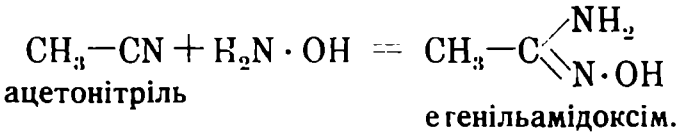
витворюються діланням гідроксільаміну $H_2N \cdot OH$ на аміди, естери і хльоріди кислот, напр.:



мають кислі прикмети, крісталлізують.

Діланням гідроксільаміну на амідіни, або адіцією гідроксільаміну на нітрілі витворюються:

Амідоксіми або **оксамідіни** типу $R \cdot C(NH_2)(N \cdot OH)$:



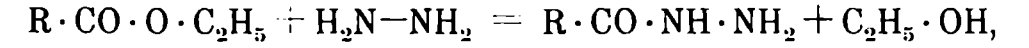
Крісталлічні, непостійні злуки, які витворюють як з кислотами, так і з засадами соли.

9. Гідразіди і азіди кислот.

Діланням гідразіну H_2N-NH_2 на естери витворюються:

Гідразіди прімарні заг. типу $R \cdot CO \cdot NH-NH_2$, побіч того також:

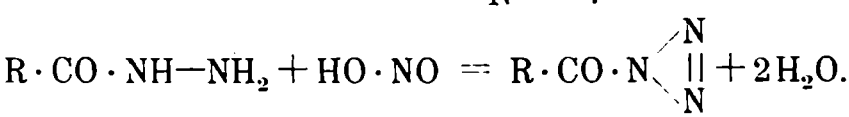
Гідразіди секундарні заг. типу $R \cdot CO \cdot NH-NH \cdot CO \cdot R$:



Перші мають прикмети засадні і витворюють соли; мають також власности редукційні.

Діланням нітрітової кислоти на прімарні гідразіди, витворюються:

Азіди кислот типу $R \cdot CO \cdot N(N=N)$:



Ці злуки треба вважати за ацільові злуки азоіміду N_3H; вони є подібні до хльорідів кислот, але є експльозівні.

10. **Нітрілі кислот** або **алькільціаніди. Ізонітрілі.**

Нітрілі. Аміди кислот перемінюються діланням реактівів, які віднімають воду (напр. P_2O_5) на нітрілі кислот (стор. 135.). На основі цеї реакції названо цей тип злук — нітрільом кислот. Напр.:

$$\underset{\text{ацетамід}}{CH_3-CO\cdot NH_2}-H_2O = \underset{\substack{\text{ацетонітріль}\\ \text{або метільціанід.}}}{CH_3-CN.}$$

Вони витворюються також загріванням алькільгальогенів з алькоголічним розчином каліумціаніду. На основі цеї реакції можна їх вважати за алькільестери кислоти ціановодневої NCH і називати алькільціанідами, напр.:

$$CH_3\cdot J + KCN = CH_3-CN + JK.$$

Також витворюються загріванням алькільсульфатових солей з каліумціанідом, напр.:

$$SO_2\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\OK\end{matrix} + KCN = C_2H_5\cdot CN + K_2SO_4.$$

Нітрілі низші є течи, висші кристаллічні тіла, особливого запаху. Загріванням з водою або з алькаліями сполучуються з 2. молєкулами води і перемінюються на масні кислоти (які містять однакове число атомів вугля) і аммоніак, згл. аммонату сіль, напр.:

$$CH_3-CN + 2H_2O = CH_3-COO\cdot NH_4.$$

Ця реакція називається „змиленням нітрілів“, хоть вони не розкладаються при змиленню як естери на алькоголі і кислоту (в цім випадку малаби бути ціановоднева кислота), і розклад є зовсім відмінний.

Діланням водня при зроду творяться з нітрілів прімарні аміни, напр.:

$$CH_3-CN + 4H = CH_3-CH_2\cdot NH_2.$$

Ізонітрілі, які називаються також ізоціанідами або карбільамінами витворюються побіч нітрілів з йодалькілів, або з алькільсульфатових солей і ціанкаліа (при перше наведених реакціях) і як головні продукти при діланню йодалькілю на ціанід срібла, напр.:

$$CNAg + J\cdot C_2H_5 = JAg + \underset{\text{етільізоціанід.}}{C_2H_5\cdot NC}$$

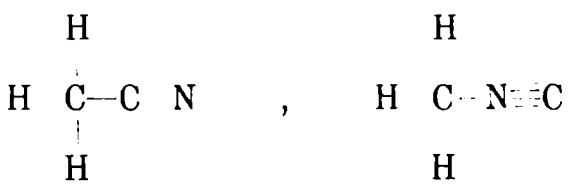
Без примішки нітрілів витворюються ізонітрілі загріванням хльороформу з прімарними амінами і з лугом каліовим (стор. 44) напр.:

$$CH_3-CH_2-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3-CH_2-NC + 3KCl + 3H_2O.$$

Ізонітрілі мають зовсім инші власности як нітрілі: визначаються незвичайно неприємним запахом і роспадаються при варенню з кислотами на прімарні аміни і муравинну кислоту, напр.:

$$CH_3-NC + 2H_2O = CH_3-NH_2 + HCOOH.$$

З цеї реакції виходить, що азот є в ізонітрілях безпосередно звязаний з вугльом алкілю, тим часом коли в нітрілях є вуголь скуплення CN звязаний з вугльом алкілю. Обом типам злук відповідають отже такі взори, напр.:



метільціанід метілізоціанід.

В ціанідах є азот 3-вартісний, в ізоціанідах 5-вартісний.

Ізоціаніди можна легко відріжнити від ціанідів і загалом легко пізнати по незвичайно неприємнім і інтензівнім запаху. Реакція ізоціанідова (загрівання хльороформу з прімарними амінами і з лугом) є наслідком цего дуже чутливою реакцією: з одного боку на хльороформ, з другого боку на прімарні аміни.

Б. Злуки кислот, витворені субстітуцією в алькілю.

1. Гальоґенами субстітуовані односитні кислоти. (Гальоґенмасні кислоти.)

Діланням хльору або брому на насичені кислоти витворюються безпосередною субстітуцією хльор- або бром-субстітуовані кислоти. Відповідно до упорядження реакції творяться продукти з одним або з кількома атомами гальоґену, який субстітуує водні алькілю кислоти, напр. з оцтової кислоти CH_3-COOH повстають:

кислота монохльороцтова $CH_2Cl-COOH$
„ діхльороцтова $CHCl_2-COOH$,
„ тріхльороцтова CCl_3-COOH і т. д.

Реакція значно прискорюється, як що є присутні каталізатори: йод, фосфор; за присутности останнього творяться найсамперед хльоріди кислот, дальше гальоґен субстітуує завсігди α-водень, т. є. водень, який находиться на атомі вугля біля карбоксілю. Як що такого водня нема (напр. в кислоті тріметільоцтовій $(CH_3)_3C—COOH$) гальоґен не має цего учинку; не витворює гальоґенмасної кислоти.

Дальше витворюються ці злуки з ненасичених кислот аддіцією гальоґену або гальової кислоти, напр.:

$$\underset{\text{кис. акрільова}}{CH_2{=}CH{-}COOH} + Br_2 = \underset{\text{кис. дібромпропіонова;}}{CH_2Br—CHBr—COOH}$$

також з гідроксікислот фосфоргальоґенідами:

$$CH_2\cdot OH{-}COOH + PCl_5 = CH_2\cdot Cl—COOH + HCl + POCl_3.$$

При цій, як теж при першій перед тим наведеній реакції витворюються хльоріди субстітуованих кислот, але ці водою зараз розкладаються на HCl і субстітуовані кислоти.

Загальна і вигідна метода виробу α-бромкислот є бромування моноалькільмальонових кислот загальної формули:

$$C_nH_{2n+1}{-}\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}} + Br_2 = C_nH_{2n+1}{-}\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{CBr}}}} + BrH.$$

Загріванням витвореного продукту відщеплюється одно скуплення CO_2 і лишається α-бромкислота: $C_nH_{2n+1}—CHBr{-}COOH$.

Ізомерії: Відповідно до місця, де находиться гальоґен в кислоті, відріжняються ізомери. Напр. в кислоті пропіоновій може бути субстітуований водень на атомі С побіч карбоксілю (α), або на дальшім (β):

$$\underset{\beta}{CH_3}—\underset{\alpha}{CH_2}{-}COOH.$$

Загалом означуються атоми С в ланцюгу вугля буквами α-, β-, γ-, δ- і т. д. по порядку, як є віддалені від карбоксілю. Як що на однім атомі С є два атоми гальоґену, означується продукт: $\alpha\alpha$-, $\beta\beta$-, як що на ріжих атомах С $\alpha\beta$-. $\beta\gamma$- і т. д.

„О. н." означує по шемі: $\overset{4.}{CH_2Br}{-}\overset{3.}{CH_2}—\overset{2.}{CH_2}{-}\overset{1.}{COOH}$ є бром(4)бутанова(1)кислота.

Власности. Гальоґенами субстітуовані кислоти є течи або крісталлічні тіла. З одної сторони реаґують вони як кислоти скупленням карбоксільовим: витворюють естери, хльоріди, ангідріди ітд., з другої сторони реаґує гальоґен їх алькілю: можна єго заступити гідроксільом, аміновим скупленням ітд. Загалом є субст. кислоти сильнійшими кислотами як кислоти, з котрих витворилися, а саме тим сильнійшими, чим більше атомів гальоґену є в молєкулі.

Їх хемічні прикмети є дуже залежні від того, на якім місци ланцюга находиться гальоґен:

α-гальові кислоти при варенню з алькаліами або уже навіть з водою вимінюють гальоґен за гідроксіль і перемінюються на α-гідроксікислоти (оксікислоти) напр.:

$$CH_2Cl—COOH + H_2O = CH_2 \cdot OH—COOH + HCl.$$

кисл. монохльороцтова — кисл. гідроксіоцтова або ґлікольова.

β-гальові кислоти при варенню з водою відщепляють гальоводень і перемінюються на ненасичені кислоти, напр.:

$$CH_2J—CH_2—COOH = JH + CH_2{=}CH—COOH$$

кисл. β-йодпропіонова — кисл. акрільова.

γ-гальові кислоти відщепляють також гальоводень, але перемінюються на ляктони, т. є. ціклічні ангідріди оксікислот, напр.:

$$CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}O = BrH + CH_3—\underbrace{\underset{|}{CH}—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}{=}O}_{\text{ляктон.}}$$

З каліумціанідом дають гальові моносубстітуовані кислоти ціано-кислоти, або нітрільо-кислоти, напр.:

$$CH_2Cl—COOH + KCN = CH_2(CN)—COOH + HCl.$$

кислота монохльороцтова — кисл. ціанооцтова.

Ціанокислоти змиленням перемінюються на двоситні кислоти, напр.:

$$\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2 \cdot CN}} + 2\,H_2O = \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{CH_2}}}} + NH_3.$$

кисл. ціанооцтова — кисл. мальонова.

Тому що моногальові кислоти є так реактівні, уживається їх до ріжних сінтез. Кислот моно- бром,- хльор- і тріхльороцтової уживається як ліків.

2. Нітрозо- і нітроестери монокарбонових кислот.

Діланням нітрозних газів (з кислоти нітратової і арсенітової) на насичені аліфатичні естери карбонових кислот, субстітуованих аціділями, витворюються нітрозозлуки естерів цим способом, що відщепляються аціділі в подобі кислот а на їх місце вступає нінітрозоскуплення, напр. з метільацетоацетату етільового витворюється метільнітрозоацетат етільовий:

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO\cdot C_2H_5 + N:O\cdot OH =$$

$$= CH_3—COOH + N:O—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO\cdot C_2H_5.$$

Реакція настає лише тоді, як що на атомі вугля, на котрім находиться аціділь, є ще атом водня і алькіль.

Ці злуки є правдиві нітрозозлуки: є сині, оліясті течи, острого запаху. Чим більший є алькіль, тим ситійша є синя барва естерів.

Перемінюються легко на ізонітрозоестери:

$$O:N—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO\cdot C_2H_5 \rightarrow HO—N=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—COO\cdot C_2H_5$$

і полімерізуються; в обох випадках відбарвлюються.

Редукцією перемінюються на амінокарбонові естери:

$$O:N—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO\cdot C_2H_5 + 4H = H_2O + H_2N—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO\cdot C_2H_5;$$

метільаміноацетат етільовий.

оксідацією на нітрокарбонові естери (жовті олії, які при скорім загріванню вибухають) напр.:

$$O:N—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO\cdot C_2H_5 + O = O_2N—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO\cdot C_2H_5$$

метіль-нітроацетат етільовий.

3. **Амінокарбонові кислоти** гл. статтю амінокислоти.

Алькоголі більшвартісні.

Як що в вугльоводню, який має кілька атомів вугля в молєкулі, заступити 2, 3 або більше атомів водня гідроксілями, витворяться більшвартісні алькоголі. A priori можна сподіватися, що витворяться злуки, які мають 2 або 3 гідроксілі, вязані на однім атомі вугля, або злуки, які мають ці гідроксілі розміщені на ріжних атомах вугля.

Досвід показав, що злуки першого роду є дуже непостійні, так що не можуть істнувати, напр. злука $CH_2(OH)_2$ не істнує: вона вже при твореню тратить молєкулу води і перемінюється на формальдегід CH_2O.

Так само не істнує злука $CH(OH)_3$, тому що теж уже при твореню тратить молєкулу води і перемінюється на муравинну кислоту $HCO \cdot OH$.

Подібно мається справа з иншими анальогічними злуками.

Лише естери, які виводяться від злук цих типів є знані — о них буде пізнійше бесіда — тим часом самі такі злуки, що мають більше як один гідроксіль на однім атомі вугля, стрічаються лише виняткою напр. хльоральгідрат (стор. 102).

Супротив цего є знаний цілий ряд злук, котрі мають 2, 3 або більше гідроксілів в молєкулі, розміщених на ріжних атомах вугля.

Алькоголі двоситні, ґліколі.

Двоситні алькоголі, по найпростійшім представнику цего ряду названі ґліколями, означує **„о. н."** як діолі. Вони є характеризовані 2. скупленнями гідроксільовими в молєкулі, напр. ґліколь, або етандіоль:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH. \end{array}$$

Відріжняються α-, β-, γ-, δ- ґліколі, або 1-2-, 1-3-, 1-4-, 1-5-ґліколі відповідно розміщенню обох гідроксілів в молєкулі, напр.

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH—CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \ OH \end{array}$$

прімарно-секундарний α- ґліколь, 1-2 ґліколь,

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ дісекундарний α- ґліколь, 2-3 ґліколь,

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$ прімарно-секундарний β- ґліколь, 1-3 ґліколь,

$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$ діпрімарний γ- ґліколь, 1-4 ґліколь.

Ґліколі витворюються з ді-гальових субстітутованих вугльоводнів (подібно як односитні алькоголі з моногальових вугльоводнів) діланням вохкого окису срібла (AgOH):

$$\underset{\text{тріметілєнбромід}}{CH_2Br-CH_2-CH_2Br} + 2\,AgOH = \underset{\text{тріметілєнґліколь.}}{CH_2\cdot OH-CH_2-CH_2\cdot OH}$$

Гальоґен можна заступити ґідроксільом також загріванням дігально-вугльоводнів з водою, або теж учинком ацетату срібла (або натрія) на дігальові вугльоводні і змиленням витвореного діацетату:

$$CH_2\cdot Cl-CH_2\cdot Cl + 2\,AgO_2C-CH_3 =$$
$$2\,AgCl + CH_2(O_2C-CH_2)-CH_2(O_2C-CH_3)$$
ґлікольдіацетат,

$$CH_2(O_2C-CH_3)-CH_2(O_2C-CH_3) + 2\,H_2O =$$
$$CH_2\cdot OH-CH_2\cdot OH + 2\,CH_3-CO_2H.$$

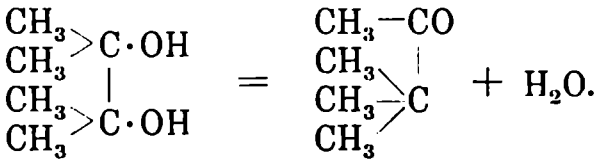
Ґліколі витворюються також осторожною оксідацією олєфінів:

$$\underset{\text{етілєн}}{CH_2=CH_2} + H_2O + O = \underset{\text{ґліколь.}}{CH_2\cdot OH-CH_2\cdot OH}$$

При редукції кетонів натріем або елєктролізою витворюються алькільовані ґліколі. Напр. ацетон дає побіч ізопропільалькоголю тетраметільетілєнґліколь або пінакон:

$$\underset{\text{2 мол. ацетону}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO} + 2H = \underset{\text{пінакон.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C\cdot OH \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C\cdot OH}$$

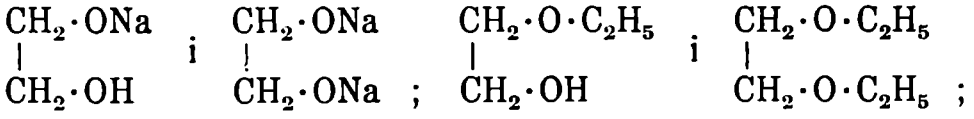
Пінакони і пінаколіни. Також инші тетрааллкільовані етіленґліколі вироблено з кетонів і названо так само пінаконами. Ці злуки пускають при діланню розрідж. кислот (H_2SO_4 або HCl) молекулу води і переміщенням атомів в молекулі перем нюються на пінаколіни:



пінакон пінаколін.

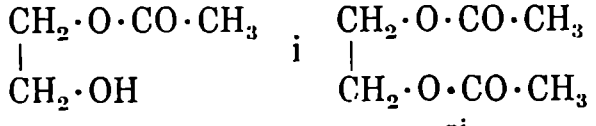
Власности ґліколів. Ґліколі є по більшій части безбарві, густі, солодкуваті (з відси їх назва) течи; розпускаються у воді і в алькоголю легко; кипять при значно висших температурах як односитні алькоголі з тим самим числом атомів вугля.

В хемічнім напрямі виказують подібні власности як односитні алькоголі, тому але, що мають 2 гідроксілі, витворюють 2 ряди деріватів: ґальових, етерів, естерів, алькоголятів; прімарні можна оксідуваті на альдегіди і кислоти і т. д., напр.:



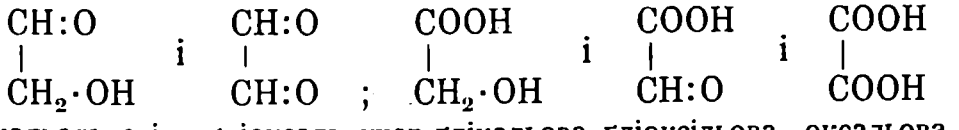
моно- ді- моно- ді-

натріумґліколят, етільетер ґліколю,



моно- ді-

ацетат ґліколю.



ґлікольальдегід ґліоксаль кисл. ґлікольова ґліоксільова оксальова ітд.

Фосфорпенатахльорідом заступаються в ґліколях оба гідроксілі хльором, напр.:

$$CH_2 \cdot OH - CH_2 \cdot OH + 2PCl_5 = CH_2 \cdot Cl - CH_2 \cdot Cl + 2POCl_3 + 2HCl;$$

ділянням хльоро- або бромоводня заступається лиш один гідроксіль гальоґеном і витворюються злуки названі

гальоґенгідрінами, напр.:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_2\cdot Cl \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} + H_2O$$

гліколь — етілєнхльоргідрін.

Гальоґенгідріни є дуже реактівні і гальоґен їх заступається легко иншими скупленнями. Ділянням алькаліїв відщеплюють хльороводень і перемінюються на

ангідріди ґліколів, або **алькіленоксіди:**

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot Cl \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>O + HCl$$

етілєноксід.

β-, γ-, і δ- ґліколі перемінюються безпосередно на такі циклічні оксіди учинком реактівів, які віднимають воду (P_2O_5, $ZnCl_2$ і и.). Напр.:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2\cdot OH \\ CH_2 \\ CH_2{-}CH_2\cdot OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}\!\!>O$$

δ — ґліколь — пентаметілєноксід.

α-ґліколі при цих реакціях не витворюють ангідрідів, лише альдегіди або кетони. У них може настати дегідратація теж в розчині воднім (перегріттям), напр.:

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_2(OH) \rightarrow \begin{cases} CH_3{-}CH_2{-}C{<}^{O}_{H} + H_2O \\ \text{пропіональдегід} \\ CH_3{-}CO{-}CH_3 + H_2O. \end{cases}$$

α- пропіленґліколь — ацетон.

Етіленґліколь, ґліколь, 1, 2 - етандіоль $CH_2\cdot OH{-}CH_2\cdot OH$ витворюється і виробляється методами перед тим назначеними. Безбарва, оліста, солодка теча густ. = 1·125, т. вару = 197·5; розпускається легко у воді і в алькоголю, мало в етеру.

Аміни ґліколів.

Ці злуки є біольоґічно важні; находяться часто в тілі ростинним і звірячім і витворюються там при розкладі комплікованих злук. Декотрі з них є дуже отруйливі.

З гліколів витворюються:

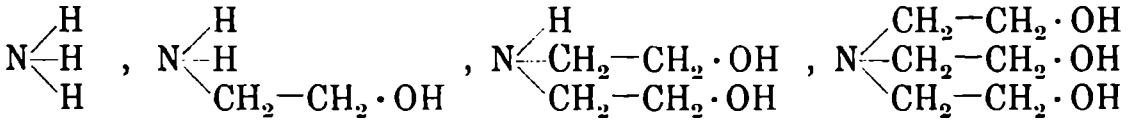
1. заступленням одного гідроксілю скупленням $-NH_2$ моноаміни, які є рівночасно алькоголями і називаються теж оксалькільамінами, напр. оксетільамін:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot OH; \end{matrix}$$

2. заступленням обох гідроксілів скупленнями $-NH_2$ витворюються діаміни, або алькілєндіаміни, напр.: етілєндіамін:

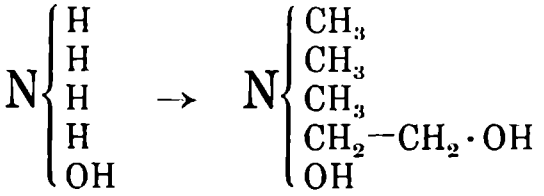
$$\begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

Оксалькільаміни можна виводити теж від аммоніаку заступленням єго воднів рештками гліколів; так витворюються засади прімарні, секундарні і терціарні, напр.:



аммоніак — оксетільамін, прімарна зас. — діоксетільамін, секундарна зас. — тріоксетільамін, терціарна зас.

Істнують також кватернарні засади, які виводяться від аммоніумгідроксіду, напр. холін:



аммоніумгідроксід — тріметільокестільаммоніумгідроксід (холін).

1. Моноаміни.

Оксетільамін, етанольамін, аміноетільалькоголь $CH_2 \cdot OH—CH_2 \cdot NH_2$ виробляється найліпше сполученням етілєноксіду з аммоніаком:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! O + NH_3 = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2. \end{matrix}$$

Густа, сильно алькалічна теча, т. в. = 171°.

Діоксетільамін $NH(CH_2—CH_2\cdot OH)_2$ і

Тріоксетільамін $N(CH_2—CH_2\cdot OH)_3$ виробляються анальогічно — треба лише замість аммоніаку взяти прімарну зглядно секундарну засаду, напр.:

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>O + NH(CH_2—CH_2\cdot HO)_2 = N(CH_2—CH_2—OH)_3.$$

Оксетільдіметільамін $N\begin{matrix}<CH_3\\ <CH_3\\ <CH_2—CH_2\cdot OH\end{matrix}$ витворюється при розкладі важного алькальоіду морфіну.

Морфолін є нутренний етер перед тим згаданого діокетільаміну, який при загріванню з 70% сульфатовою кислотою перемінюється на морфолін:

$$NH\begin{matrix}<CH_2—CH_2\cdot OH\\ <CH_2—CH_2\cdot OH\end{matrix} = NH\begin{matrix}<CH_2—CH_2\\ <CH_2—CH_2\end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

діоксетільамін — морфолін.

Сильно алькалічна теча т. в. = 128°.

Холін, тріметільоксетільаммоніумгідроксід

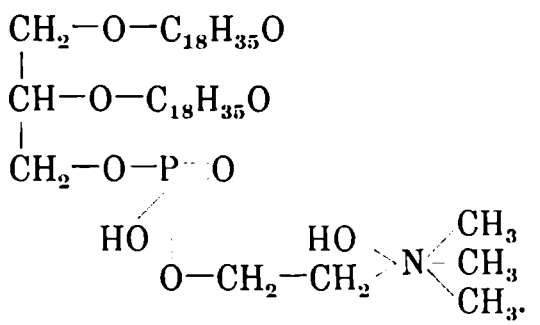
$N(CH_3)_3\cdot(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot OH$ (пор. стор. 147), який називається також біліневріном, найдено найсамперед в жовчі (χολή = жовч). опісля відділено з мозку і з инших звірячих органів і з ростинних матерій. Всюди витворюється як розкладовий продукт лецітінів (гл. дальше). Є сироповита, сильно алькалічна засада, яка легко розпускається у воді і в алькоголю, але є нерозпустна в етеру. Хльорід і подвійні соли кристаллізують. Новійші досліди показали, що є ідентичний зі сінкаліном (з гірчиці) і з аманітіном (з мухомору). Єго можна теж штучно виробити, напр. з тріметільаміну і етілєноксіду:

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>O + N(CH_3)_3 + H_2O = (CH_3)_3N\begin{matrix}<CH_2—CH_2\cdot OH\\ <OH.\end{matrix}$$

Лецітіни находяться у всіх клітинах і тканках звірячих а теж і в ростинних; особливо гойно находяться в нервовій субстанції, в жовтку і в звірячім насінню. Там є вони сполучені з ин-

шими злуками: білковинами, вугльогідратами і и. на злуки, часто дуже компліковані. Лєцітіни є естеричні злуки ґліцеріну з двома молєкулями висших масних кислот (стеарінової, пальмітінової або олійової) і з одною молєкулою фосфатової кислоти, котра є знов естерично звязана з 1. молєкулою холіну. Істнують отже дістеаріль-, діпальмітіль- і діолєіль- лєцітіни; в орґанізмах звірячих і ростинних є мішанини їх побіч себе.

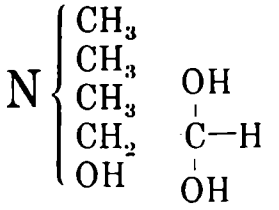
Дістеарільлецітін $C_{44}H_{90}NPO_9$ має отже формулу:



Лєцітіни крісталлізують, але тяжко, з алькоголічного розчину при температурі низше 0°. Звичайно є мягкі, до воску подібні матерії, розпустні в алькоголю, хльороформу, сірковуглю, бензолю і и.; у воді не розпускаються. Гниттям розкладаються скоро; кислотами а особливо алькаліями при вару розкладаються на кислоту ґліцерінофосфатову, згл. ґліцерін і кислоту фосфатову, масні кислоти і холін. Сполучуються з кислотами і з засадами. Лєцітінхльорід дає з плятінхльорідом злуку розпустну в етеру.

З холіну витворюються оксідацією инші цікаві засади:

Мускарін витворюється осторожною оксідацією нітратовою кислотою. Єго констітуція не є ще безпечно досліджена і є мабуть дігідроксіетіль-тріметіль-аммоніумгідроксід:

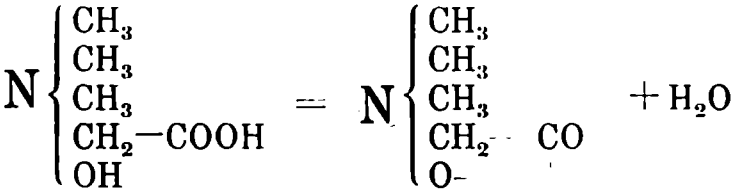


Находиться в мухоморах і инших отруйливих губах; є сильною отрутою, тимчасом коли холін не є отруйливий або лише дуже незначно. Мускарін крісталлізує, розпускається у воді і в алькоголю; розчин реаґує сильно алькалічно.

Видатною оксідацією переміннюється холін цим способом, що скуплення алькоголічне оксетілю перемінюється на карбоксіль, котрий реаґує з ґідроксільом цеї самої молєкули і при цім вилучується вода; ця злука називається:

Бетаіном, або оксіневріном:

$$N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2-COOH \\ OH \end{cases} = N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2-CO \\ O- \end{cases} + H_2O$$

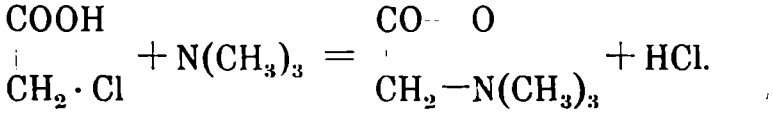


бетаін.

Бетаіни. Усі злуки анальоґічної структури, т. є. нутрішні соли аммоніових засад називаються загалом „бетаінами“.

Сінтетично можна бетаін виробити з монохльороцтової кислоти і тріметільаміну:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \cdot Cl \end{matrix} + N(CH_3)_3 = \begin{matrix} CO-O \\ | \\ CH_2-N(CH_3)_3 \end{matrix} + HCl.$$

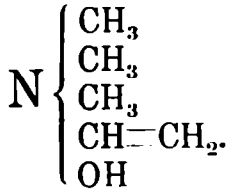


Бетаін находиться в насінню бавовни, в солоду, в цукрових буряках і инших ростинах. При виробі цукру з буряків громадиться в меляссі; крісталлізує у великих крісталлях з 1. мол. води, розпустних в алькоголю і у воді: не є отруйливий.

З холіну витворюється при гниттю або варенню з барітовою водою инша отруйлива засада:

Неврін, т. є. вініль-тріметільаммоніумгідроксід:

$$N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH=CH_2. \\ OH \end{cases}$$



Є одним з продуктів гниття мяса. Сильна засада, у воді легко розпустна, сильно отруйлива.

2. Алькілєндіаміни.

Етілєндіамін, 1-2-діаміноетан $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH_2 \quad NH_2 \end{matrix}$ виробляється загріванням етілєнброміду з алькоголічним аммоніяком:

$$CH_2 \cdot Br-CH_2 \cdot Br + 2\,NH_3 = CH_2 \cdot NH_2-CH_2 \cdot NH_2 + 2\,BrH.$$

Тане при 8°, кипить при 116°.

Тріметілендіамін, 1-3-діамінопропан $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH_2\\ |\qquad\quad |\\ NH_2\qquad NH_2\end{matrix}$ теча; кипить при 136°.

Тетраметілендіамін, путресцін, 1-4-діамінобутан $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH_2—CH_2\\ |\qquad\qquad\quad |\\ NH_2\qquad\quad NH_2\end{matrix}$ витворюється при гниттю мяса, також з орнітіну (гл. там); був помічений в мочи і у вимітах при бігунці. Находиться в Hyoscyamus muticus. Крісталли, т. таня = 27°. Сінтетично можна єго виробити редукцією етілєнціаніду, анальогічно як пентаметілєндіамін (гл. цей).

Пентаметілендіамін, кадаверін, 1-5-діамінопентан $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2.\\ |\qquad\qquad\quad\quad |\\ NH_2\qquad\quad\quad NH_2\end{matrix}$ Витворюється також при гниттю мяса, був помічений в мочи і у вимітах при цістінурії, малярії, дізентерії і в культурах холєрових вібріонів. Сінтетично можна єго виробити редукцією тріметілєнціаніду:

$$\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH_2\\ |\qquad\quad |\\ CN\qquad CN\end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix}CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2\\ |\qquad\qquad\qquad\qquad |\\ NH_2\qquad\qquad\qquad\quad NH_2.\end{matrix}$$

Теча сиропова, т. в. = 178°.

Неврідін $C_5H_{14}N_2$, засада ізомерна з пентаметілєндіаміном, найдена в дуже малій кількости в мозку, в яйцях; витворюється в зогнилім мясі, зогнилих рибах, в сиру і в культурах тифових баціллів. Констітуція єго не є до тепер знана.

Є знані також

3. ціклічні аміни:

діетілэндіамін, піперазін, гексагідропіразін

$$\begin{matrix}CH_2—NH—CH_2\\ |\qquad\quad |\\ CH_2—NH-CH_2\end{matrix}$$

витворюється загріванням етілєндіамінхльоргідрату: з 2 молєкул відщеплюються 2 молєкули аммоніаку:

$$\begin{matrix}CH_2—NH_2\\ |\\ CH_2—NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N—CH_2\\ |\\ H_2N—CH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2—NH—CH_2\\ |\qquad\quad |\\ CH_2—NH—CH_2\end{matrix} + 2NH_3.$$

Витворюється також редукцією піразіну (гл. цей). Его ідентичність зі сперміном, яка вважалася за доказану, стала тепер знов сумнівною. Творить крісталли т. таня 104°, т. вару = 145°. Є сильною засадою, розпустною у воді і в алькоголю. В терапії уживається піперазіну, щоби розпустити вилучену мочову кислоту в людськім тілі, з якої витворюються конкременти.

Піперідін, гексагідропірідін $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$ є секундарний моноамін, який витворюється загріванням пентаметілєндіамінхльоргідрату; при цім відщеплюється 1. молєкула аммоніаку:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\cdot NH_2\\CH_2-CH_2\cdot NH_2\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH + NH_3.$$

Зовсім анальоґічно дає тетраметілєндіамін при загріванню:

Пірролідін, або тетрагідропірроль (гл. пірроль):

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\cdot NH_2\\|\\CH_2-CH_2\cdot NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2-CH_2\\|\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH + NH_3$$

пірролідін.

Птомаіни.

Так назвав Selmi ряд засад, ізольованих з трупів (πτῶμα = труп), подібних до ростинних засад, алькальоідів. Brieger означив опісля птомаінами засадні злуки, які витворюються життєвими процесами мікробів з ріжних комплікованих матерій, що находяться в орґанізмах. Цілий ряд таких злук вироблено і визначено їх хемічну констітуцію: холін, неврін, мускарін, тріметільамін, діметільамін, метільамін, трі- і діетільамін, пропіль- і бутільамін і інші аміни, дальше кадаверін, путресцін, спермін, неврідін. Окрім того належать до птомаінів засади инших рядів, напр. метільґуанідін і засади, які мабуть виводяться від піридіну.

Дальше було відділено богато засадних злук, але їх хемічна констітуція не є ще, покищо, вияснена. Між цими злуками є богато таких, котрі находяться в тілі звірячім при ріжних хоробах спричинених патоґенними мікробами, або котрі ізольовано з чистих культур патоґенних мікробів. Отруйливим учинком цих злук висвітлювано симптоми і перебіг заразливих хоріб, але ці спроби не дали бажаного висліду.

Сюди належить, напр. тіфотоксін $C_7H_{17}NO_2$ з культур тифових баціллів, тетанін $C_{13}H_{30}N_2O_4$ з культур тетанових баціллів, гнилечні засади марцітін $C_8H_{19}N_3$, путрін $C_{11}H_{26}N_2O_3$,

віридінін $C_8H_{12}N_2O_3$ а особливо цікавий сепсін $C_8H_{14}N_2O_2$, який виказує токсічні учинки гнилечи; єго сульфат крісталлізує і при кількаразовім відпаруванню перемінюється на кадаверін-сульфат.

Також з деяких матеріялів поживи попсуваних діланням мікробів, ізольовано птомаіни; декотрі з них є дуже отруйливі: з мяса, ковбас, сира, риб, молока і и.

О споріднених злуках лєвкомаінах, які витворюються в висших ростинних і звірячих орґанізмах, також о токсінах і антітоксінах буде пізнійше бесіда.

Алькоголі тровартісні.

Ці алькоголі називаються по першому членові ряду ґліцеріну, також ґліцерінами. **„О.н."** називає їх тріолями. Вони мають 3 скуплення ґідроксільові на 3. ріжних атомах вугля. Можна їх виробити з ненасичених односитих алькоголів переміною цих алькоголів бромом на діброміди, котрі варенням з водою перемінюються на троситні алькоголі, або ненасичені алькоголі можна осторожно оксідувати каліумперманґанатом: тоді на оба подвійно вязані атоми С прилучуються ґідроксілі.

Ці алькоголі витворюють 3 ряди ріжних злук: естерів, етерів, амінів і т. д., відповідно до цего чи 1, 2 або 3 ґідроксілі їх при творенню цих злук реаґують.

Ґліцерін, пропантріоль $CH_2—CH—CH_2$ можна сінтетично виробити з трібромґідріну загріванням з водою: OH OH OH

$$\begin{matrix} CH_2—CH—CH_2 \\ Br\quad Br\quad Br \end{matrix} + 3\,H_2O = \begin{matrix} CH_2—CH—CH_2 \\ OH\quad OH\quad OH \end{matrix} + 3\,BrH.$$

Ця реакція доказує, що ґліцерін має наведену констітуцію, котра виводиться також і з цего, що ґліцерін дає при оксідації кислоту тартронову, котра має 2 карбоксілі і 1 ґідроксіль:

COOH

CHOH

COOH.

Тому що карбоксілі можуть витворитися лише зі скуплень — $CH_2 \cdot OH$, мусить ґліцерінові відповідати лише наведена формула.

Ґліцерін добувається технічно у великих кількостях при змилюванню товщів, побіч вільних масних кислот, згл. мил. Найчистій-

ший ґліцерін виробляється при змилюванню товщів перегрітою водною парою. Сирий ґліцерін чиститься дестілляцією з водною парою, відбарвленням кістяним вугльом і концентрацією у вакуу.

В часі світової війни найдено в Німеччині нову біольогічно-технічну методу виробу ґліцеріну (Connstein і Lüdecke), яка полягає на цім, що при алькоголічнім квашенню цукру наслідком придання алькалічних солий найліпше сульфітів, витворюють дріжджі значну кількість ґліцеріну замість алькоголю. Як що до розчину цукру придати 40% Na_2SO_3 витворюється з цукру 23·1%, як що придати 200% Na_2SO_3, аж 36·7% ґліцеріну. До квашення можна ужити ріжних цукрів або мелясси і ріжні роди дріжджів.

При цім квашенню витворюється побіч гліцеріну також більша кількість (більше як 10%) ацетальдегіду, який витворює з бісульфітом злуку альдегіднатріумсульфіт (стор. 95.), на котру дріжджі не мають дальшого учинку.

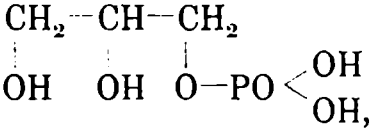
Чистий ґліцерін є густа, сиропова, солодка (звідси єго назва) теча, густ. = 1·265 (при 15°), яка кипить при звичайнім тиску при 290°, при 12 mm. при 170°; охолоджений низше 0° тужавіє на проглядні крісталли, які тануть при 17°. Мішається з водою і з алькогольом в кожній пропорції, в етері не розпускається. З алькаліами і з иншими металлічними гідроксідами витворює розпустні алькоголяти. При загріванню з реактівами, які відіймають воду, витворює акролєін:

$$CH_2 \cdot OH—CH \cdot OH—CH_2OH—2\,H_2O = CH_2{=}CH—CHO.$$

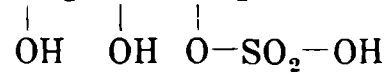
Осторожною оксідацією (Br, NO_3H) перемінюється на цукор ґліцерозу (головно діоксіацетон $CH_2 \cdot OH—CO—CH_2 \cdot OH$), котрий розрідженими алькаліами кондензується на цукор акрозу $C_6H_{12}O_6$ (гл. цукри).

Ґліцерін дає, як троситний алькоголь, три ряди ріжних злук: моно-, ді- і трі- деріватів. Монозлуками є напр. естери:

Кислота ґліцерінфосфатова:



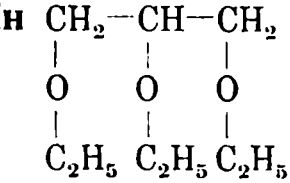
Кислота ґліцерінсульфатова:



і тд.

Трізлуками є напр. етер:

тріетілін



і технічмо дуже важний естер:

Трінітрін, ґліцерінтрінітрат, звичайно званий фальшиво **нітроґліцеріном;** є естер нітратової кислоти і виробляється ділянням мішанини кислоти сульфатової і нітратової на ґліцерін:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,NO_3H = C_3H_5(ONO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Алькаліами змилюється на ґліцерін і алькалінітрат:

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 3\,KOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,KNO_3,$$

має отже формулу:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ O & & O & . & O \\ | & & | & & | \\ NO_2 & & NO_2 & & NO_2. \end{array}$$

Нітрогліцерін є безбарва оліста, солодкава теча; єї пари є значно отруйливі. У воді є мало, але в алькоголю, бензолю і в етеру легко розпустний. При охолодженню тужавіє на голчасті крісталли, які тануть при 11°.

Запалений згорить без вибуху, але при скорім нагріванню, ударом або вибухом капселя (з вибушної ртути) експльодує надзвичайно прудко. Тому що перебіг експльозії є надзвичайно скорий, учинок вибуху є дуже „брізантний“, так що уже з цеї причини не можна єго безпосередно ужити до стріляння (не глядячи на єго велику чутливість супротив механічних учинків). До розлупування скал і под. уживається в подобі дінаміту, який складається звичайно з 75% нітрогліцеріну і 25% інфузорної глинки.

Мішанина приблизно однакової (на вагу) кількости нітроцеллюльози (гл. целлюльоза) і нітрогліцеріну творить зразу пластичну масу, з котрої виробляється „бездимний порох“, напр. знаний „кордіт“.

При експльозії розкладається нітрогліцерін на гази:

$$2C_3H_5(ONO_2)_3 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O + 6\,N + O.$$

Також в терапії уживається нітрогліцеріну при задусі, затроєннях одноокисом вугля або світлянним ґазом; є дуже отруйливий.

Окрім наведених злук витворює ґліцерін богато естерів, напр. з кислотою муравинною **форміни,** з оцтовою **ацетіни,** з висшими масними кислотами **товщі** і **олії** і тд.

Найбільше ґліцеріну спотребовується до виробу нітрогліцеріну; дальше уживається до консервовання продуктів поживи, які не сміють засохнути і мають бути постійно вохкими (овощі, гірчиця); в косметиці, в терапії і до ріжних цілий технічних.

Алькоголі чотиро- і більшвартісні.

Відповідно числу функційних гідроксільових скуплень в молєкулі відріжняються 4-, 5-, 6- і більшвартісні алькоголі, котрі „**о. н.**“ означує як тетролі, пентолі, гексолі ітд. Є це тіла тугі, кристаллічні, солодкі, не леткі; є в тіснім відношенню до цукрів, з котрих витворюються редукцією воднем при зроді. З цеї причини, дехто з хеміків називає ці поліалькоголі алькоголічними цукрами. Мають в молєкулях асімметричні атоми вугля і з цеї причини виступають в численних етереоізомерних формах, о чім буде бесіда при дотичних цукрах.

Витворюють злуки анальоґічні злукам ґліколю і ґліцеріну і означуються звичайно назвами з закінченням „*іт*“ і грецьким числом, яке вказує на число ґідроксілів в молєкулі: тетріт, пентіт, гексіт ітд.

Чотировартісні алькоголі, тетріти.

Ерітріт, тетріт, бутантетроль $CH_2—CH—CH—CH_2$ находиться вільний і в подобі естеру в ріжних лишаях і водоростях у формі $OH\ OH\ OH\ OH$ неактівній, в якій одержано єго також з цукру ерітрози при редукції. Творить великі крісталли, тане при 120°, є дуже солодкий, розпускається легко у воді.

Є знаний в 4. формах (пор. стор. 18): двох чинних: d- і l- і двох нечинних: рацемічній r-, т. є. (d+l), яку можна розщепити на чинні відміни і у т. зв. мезоформі, яку не можна розщепити на чинні відміни.

З нітратовою кислотою витворює естер „нітроерітріт“ $C_4H_6(ONO_2)_4$, який є анальоґічний нітроґліцеріну і прудковибушний.

При оксідації ерітрітів витворюється мішанина

ерітрітальдегідів $CH_2 \cdot OH—CH \cdot OH—CH \cdot OH—CHO$ і

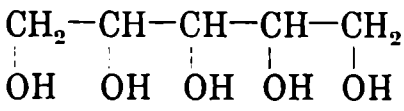
ерітріткетонів $CH_2 \cdot OH- CH \cdot OH—CO—CH_2 \cdot OH$, які є знані в ріжних стереоізомерних формах. При сильнійшій оксідації повстають стереоізомерні

ерітронові (або тріоксімасляні) кислоти

$$CH_2 \cdot OH—CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH—COOH.$$

Пятивартісні алькоголі, пентіти.

Пентанпентолі мають всі однакову структурну формулу, теж з 2 асіметричними атомами вугля:



і є знані в таких стереоізомерних формах:

Арабіт, який витворюється з цукру арабінози; є знаний: l-, d- і (d+l).

Ксиліт витворюється з цукру ксільози; є нечинний.

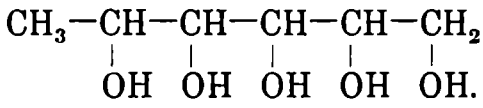
Адоніт (рібіт) находиться в горицвіті (Adonis vernalis); витворюється редукцією цукру рібози; є нечинний.

Гомольогами пентітів є:

Рамніт, що витворюється при редукції цукру рамнози; є знаний в d- формі і

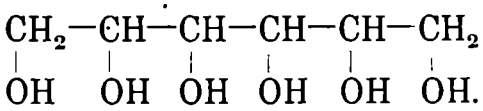
Родеіт, який витворюється з цукру родеози; є знаний у формах: d-, l- і (d+l).

Оба є метільпентітами, гексанпентолями, яким відповідає структурна формула:



Шестивартісні алькоголі, гексіти,

Гексангексолі мають усі теж однакову структурну формулу:



З десяти теоретично можливих мономолекулярних форм (без рацемів) є дотепер знаних вісім:

Манніти; звичайний манніт або d- **манніт** находиться в численних ростинах а особливо в манні, висушенім соку маннового ясеня (Fraxinus ornus) з полудневої Европи. Добувається з манни вивареннам з алькогольом; з цего розчину кристаллізує. Витворюється з цукрів: d- манози і з d- фруктози редукцією; кристаллізує в голках і прізмах, т. таня = 166°.

l- **манніт** витворюється з l- маннози; (d+l)- **манніт** з (d+l)- маннози редукцією.

Дульціт, мелямпіріт находиться часто в ростинах, особливо в мадаґаскарській дульцітовій манні і витворюється редукцією

з цукру молочного і d- ґаляктози; є оптично нечинний мономолекулярний (мезо-ф); крістали т. таня 188°.

Сорбіти; d- **сорбіт** ($C_6H_{14}O_6 \cdot H_2O$) находиться в ягодах горобини і инших овощах. Витворюється при редукції з цукру грознового, d- сорбози і побіч манніту з цукру d- фруктози. Кристалли безводі тануть при 110°; l- **сорбіт** одержано з цукрів l- сорбози і l- ґульози.

Ідіти; d- **ідіт** витворюється при редукції ляктону d- ідонової кислоти, теж з цукру d- сорбози. l- **ідіт** повстає з l- ідонової кислоти і l- сорбози.

Таліти; d- **таліт** витворюється при редукції з цукру d- тальози.

Семивартісні алькоголі, гептіти,

гептангептолі є d- **перзеіт** і d- **волеміт,** які мають формулу:

$$\begin{array}{cccccccc} CH_2- & CH- & CH- & CH- & CH- & CH- & CH_2 \\ | & | & | & | & | & | & | \\ OH & OH & OH & OH & OH & OH & OH. \end{array}$$

Перзеіт находиться в овощах і в листю лавру, Laurus persea. Голчасті крістали, т. тання = 184°.

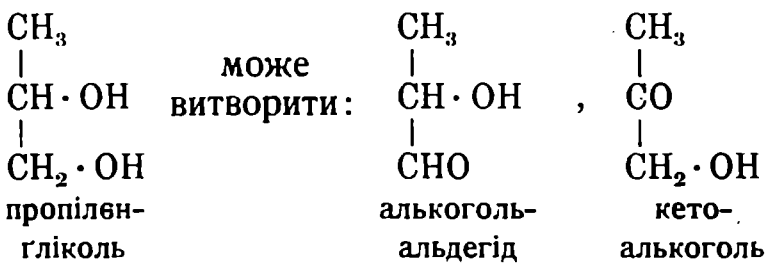
Волєміт найдемо в губі Lactarius volemus; голчасті крістали т. тання = 188°.

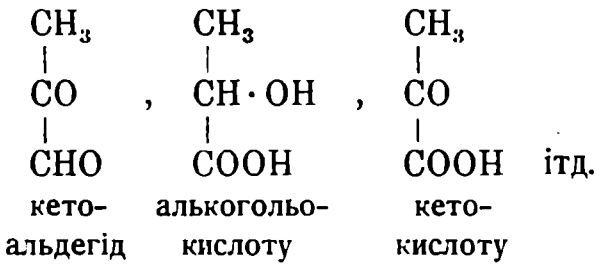
З наведених поліалькоголів є найважнійші гексіти, тому що находяться часто в природі і що констітуційно є дуже близкі до типічних цукрів, гексоз, які є альдегідами або кетонами гексітів і редукцією амальґамом натріовим · перемінюються на гексіти. З цеї причини мають гексіти також ріжні власности, подібні до власностий цукрів, напр. є солодкі.

Продукти оксідації більшвартісних алькоголів.

При оксідації прімарних алькоголів витворюються альдегіди а дальше кислоти. Секундарні алькоголі перемінюються при оксідації на кетони. При оксідації більшвартісних алькоголів можуть витворитися альдегіди, кетони і кислоти; при цім може бути лиш одно алькоголічне скуплення оксідоване або більше їх, а одно або більше алькоголічних скуплень незмінених або оксідованих не до найвисшого ступіня, т. є аж на карбоксіль. Таким способом можуть отже витворитися з більшвартісних алькоголів злуки, які мають ріжні функційні скуплення: злуки, які є рівночасно альде-

гідами і алькоголями, кетонами і алькоголями, кетонами і альдегідами, кислотами і алькоголями, кислотами і альдегідами, кислотами і кетонами і т. д. Напр.:





Односитні моногідроксікислоти.

Є це злуки, які мають хемічні власности з одної сторони алькоголів, з другої сторони кислот, тому що мають функційне скуплення алькоголічне —OH і функційне скуплення кислот, —COOH. Їх можна називати алькогольо-, моногідроксі-, або оксі- кислотами. **„О. Н."** означує їх як „оль"- кислоти, напр. $CH_2 \cdot OH—COOH$ є гідроксіоцтова, або етанольова кислота. Оба функційні скуплення їх можуть реагувати так, що можуть творитися дерівати кислоти або алькоголю або рівночасно обох; можут отже витворювати естери, аміди, хльоріди а з другої сторони етери, аміни ітд.

Ці кислоти витворюються і виробляються ріжними способами:

1. Осторожною оксідацією ґліколів:

$$\underset{\text{ґліколь}}{CH_2 \cdot OH—CH_2 \cdot OH} + O_2 = \underset{\text{кисл. ґлікольова або оксіоцтова.}}{CH_2 \cdot OH—COOH} + H_2O$$

2. З моногальових масних кислот загріваниям з водою:

$$\underset{\text{кисл. монохльороцтова}}{CH_2 \cdot Cl—COOH} + H_2O = \underset{\text{кисл. ґліколова.}}{CH_2 \cdot OH—COOH} + HCl$$

3. З альдегідо- і кето-кислот редукцією:

$$CHO—COOH + 2\,H = CH_2 \cdot OH—COOH.$$

4. З альдегідів і кетонів аддіцією CNH (стор. 95.) і змиленням витворених гідроксіціанід'в (ціангідрінів):

$$\underset{\text{ацетільдегід}}{CH_3{-}CHO} + CNH = \underset{\text{альдегідціангідрін,}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CN}$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CN + 2\,H_2O = \underset{\text{кисл. оксіпропіонова.}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}COOH} + NH_3$$

5. З масних кислот, котрі мають терціарний атом водня (CH—скупл.) оксідацією каліумперманганатом, напр.:

$$\underset{\text{кисл. ізомасляна}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH{-}COOH} + O = \underset{\text{кисл. α- оксі-ізомасляна.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}COOH}$$

Уміщення гідроксілю в молєкулі означується по узору:

$\overset{\delta}{C}{-}\overset{\gamma}{C}{-}\overset{\beta}{C}{-}\overset{\alpha}{C}{-}COOH$ подібно як у моногальових кислот; воно має великий вплив на хемічні власности оксікислот:

α-оксікислоти відщепляють при загріванню з 2. молєкул 2 молєкули води так, що карбоксіль одної молєкули реаґує з гідроксільом другої, напр.:

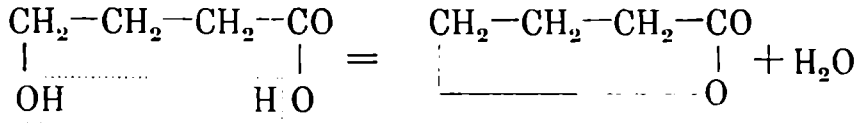
$$\underset{\text{2 молєк. кисл. α-оксіпропіонов.}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CO{\cdot}O{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}H{-}CO{\cdot}O{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3} = \underset{\text{ляктід.}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle O{\cdot}CO}{\underset{|}{C}}H{-}CO{\cdot}O{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H} + 2\,H_2O$$

Витворюються отже циклічні подвійні естери, котрі називаються **ляктідами.**

β-оксікислоти при загріванню відщепляють з 1. молєкули 1. молєкулу води і перемінюються на ненасичені кислоти:

$$\underset{\text{кисл. β- гідроксімасляна.}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}H{-}COOH} = \underset{\text{кисл. кротонова}}{CH_3{-}CH = CH{-}COOH} + H_2O$$

γ- оксікислоти (таксамо δ- кислоти) відщепляють воду уже при звичайній температурі в розчині і перемінюються на циклічні ангідріди. які називаються **ляктонами:**



кисл. γ- оксімаслянна бутіроляктон.

Кислота оксіоцтова, ґлікольова, етанольова $CH_2 \cdot OH—COOH$ находиться в зеленім листю дикого винограду і в недоспілих винних грознах і п.; крісталли, які тануть при 80°, розпускаються у воді, алькоголю і етеру.

Як кислота творить ряд злук, напр.:

натріумґліколят $CH_2 \cdot OH—COONa$,

етільґліколят $CH_2 \cdot OH—CO \cdot O \cdot C_2H_5$,

ґлікольамід $CH_2 \cdot OH—CO \cdot NH_2$ ітд.

Ці злуки мають ще власности алькоголів, тому що в їх молєкулі є присутне алькоголічне скуплення —OH. Другий ряд злук витворюється цим способом, що алькоголічне скуплення реаґує, напр.:

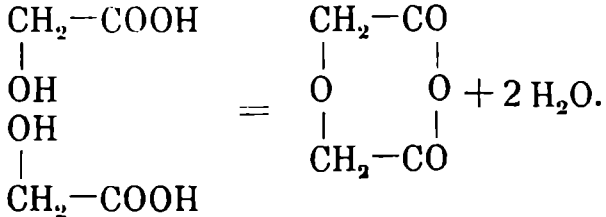
кислота етільґлікольова $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2—COOH$,

кисл. аміноґлікольова, ґлікоколь $CH_2 \cdot NH_2—COOH$,

кислота хльороцтова $CH_2 \cdot Cl—COOH$ ітд.

Ці, напослід наведені злуки мають прикмети кислот і можуть творити естери, хльоріди, аміди ітд.

При дестілляції у вакуу відщепляє ґлікольова кислота воду (2 молєкули) і перемінюється на подвійний естер, ґліколід:



Окрім того витворює ще 3 ангідріди:

$O<\begin{matrix}CH_2-COOH\\CH_2-COOH\end{matrix}$ т. зв. діґлікольова кислота, етер,

$O<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>O$ ангідрід діґлікольової кислоти, етер-ангідрід,

$\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\|\\CO-O-O\cdot CH_2-COOH\end{matrix}$ ангідрід ґлікольової кислоти, естер.

Кислоти оксіпропіонові або **молочні** (молошні) $C_3H_6O_3$ є можливі 2 структурно-ізомерні:

1. кислота α-гідроксіпропіонова $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$ і

2. кислота β-гідроксіпропіонова $\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-COOH$.

Перша кислота, α-молочна, є знана вже від давна в двох оптично-чинних відмінах: право- і ліво-молочна кислота і в третій відміні оптично-нечинній. Оптичні власности молочної кислоти були предметом дуже числених дослідів, які належать до основ науки о стереоізомерії.

Оптична активність α-молочної кислоти висвітлюється присутністю асімметричного атому вугля в молекулі:

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH;$$

нечинна відміна є рацемічна, т. є. зложена з еквімолекулярних кількостий відмін ліво- і право-кислоти, (d + l) або r-кислота.

Молочна квасна кислота, етіліденмолочна, рацемічна α-оксіпропіонова, 2-пропанольова кислота находиться в ясенцю; сінтетично можна єї виробити методами, о котрих була уже бесіда, але практично найважнійше є єї творення при „молочнім квашенню". Є це квашення ріжних цукрів, як молочного, грознового і п., спричинене численними мікробами (напр. Bacillus acidi lactici).

Витворена цим квашенням молочна кислота находиться в кислім (кваснім) молоці, в квашеній капусті, в квашених огірках, також в сирі і п. і буває теж в змісті шлунковім.

Баціллі молочного квашення (особливо Bacillus Delbrücki) витворюють ензім, який можна з бактерій відділити; єго діланням розкладаються цукри на молочну кислоту — отже без живих баціллів (Buchner і Meisenheimer).

Молочна кислота виробляється з розрідженого розчину цукру, до котрого дається трохи квасного молока або старого сира, котрі мають богато бактерій молочного квашення. Недавно створила теж техніка методу добування молочної кислоти, при котрій уживає чистих культур молочного квашення. Квашення відбувається найліпше при 45—55°. Тому що баціллі є дуже чутливі до вільних кислот, треба витворену молочну кислоту зараз при творенню неутралізувати крейдою або цинккарбонатом, які треба перемішати з розчином, що кисне, — в противнім разі квашення перепинилобися. Молочна кислота лишиться в подобі соли вапня, згл. цинку, з котрих добувається вільна кислота (сульфатовою кислотою, згл. сірководнем).

Також при загріванню цукрів з лугом витворюється молочна кислота; так можна єї теж виробляти. Молочної кислоти уживається в техніці при барвленню вовни; також в терапії: Acidum lacticum.

Звичайно дістається вона в подобі сиропу; зовсім безвода в кристаллах, які тануть при 18°.

Єї соли називаються ляктатами, молочнянами, напр. цинкляктат $(C_3H_5O_3)_2Zn \cdot 3H_2O$; ферроляктату $(C_3H_5O_3)_2Fe \cdot 3H_2O$ уживається в терапії: Ferrum lacticum.

Алькальоід стріхнін творить сіль стріхнінляктат; з єго розчину кристаллізує насамперед ліво-ляктат, який є тяжще розпустний а аж опісля сіль правозлуки. Цим способом можна відділити ліво-злуку від, право-злуки, з котрих складається квасна молочна кислота.

Мясова молочна кислота, парамолочна, право-молочна, також мязивова звана, находиться в мясі; є також в жовчі, крови і в инших течах тіла. При деяких хоробах (напр. атрофії печінки) і затроєнню фосфором вилучується мочою. Витворюється з цукру квашенням спричиненим мікробом Micrococcus acidi paralactici. Penicillium glaucum з розчину аммонатої соли нечинної, рацемічної кислоти консумує ліво-кислоту зовсім, так що лишається лише парамолочна кислота.

Творить сироп; єї соли є легко розпустні; цинкляктат кристаллізує лише з $2H_2O$: $(C_3H_5O_3)_2Zn \cdot 2H_2O$.

Ліво-молочну кислоту можна виробити з рацемічної за помочю стріхніну (гл. на горі) або з цукру діланням мікробу Bacillus acidi laevolacticі. Є зовсім подібна до право-молочної кислоти; також єї цинкляктат кристаллізує з 2 молек. H_2O.

Кислота β-гідроксіпропіонова, етілєнмолочна або гідракрільова $CH_2(OH)-CH_2-COOH$. Єї можна виробляти сінтетично методами перед тим наведеними. Витворює сироп; єї соли є дуже легко розпустні. Цинк-β-ляктат має склад $(C_3H_5O_3)_2Zn \cdot 4H_2O$. Кислота відщепляє легко воду і перемінюється на акрільову кислоту:

$$CH_2(OH)-CH_2-COOH = CH_2=CH-COOH + H_2O.$$

Є оптично нечинна, тому що не має асімметричного атому вугля.

Кислота β-гідроксімасляна $CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH$

находиться в крови і вилучується мочою при тяжких цукрівках, при гарячкових хоробах і под.

Дістається звичайно в подобі сиропу, але можна єї одержати також в кріcталлах. Розпускається легко у воді, алькоголю і в етеру. При варенню з водою, особливо за присутности мінеральної кислоти перемінюється на α-кротонову кислоту:

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH = CH_3-CH=CH-COOH + H_2O.$$

Кислота β-гідроксімасляна, що витворюється в орґанізмі, є оптично ліво-чинна. Розуміється, що істнує також злука право-чинна і рацемінна, але ці відміни не є цікаві.

Ляктони.

Як на стор. 161. було примічено, називаються нутрішні ангідріди γ- і δ-оксікислот, які витворюються в цій самій молєкулі між карбоксільом і алькоголічним гідроксільом, ляктонами.

Вони витворюються:

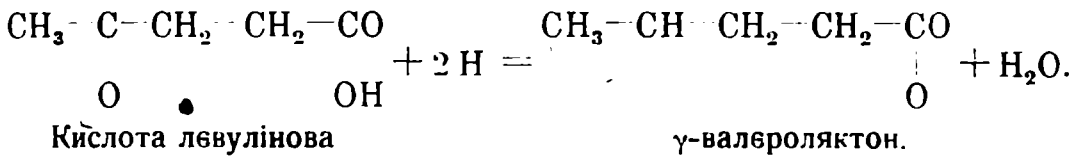
1. З γ- оксікислот звичайно уже в розчині воднім і при звичайній температурі. З цеї причини не можна γ-оксікислот як таких загалом навіть виробити без примішки ляктонів. Творення ляктонів є так само як естеріфікація зворотною реакцією і між оксікислотою — з одної, і ляктоном і водою — з другої сторони, витворюється в розчині воднім рівновага:

$$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-CO(OH) \rightleftharpoons CH_2-CH_2-CH_2-CO(O) + H_2O.$$

γ-оксімасляна кислота — бутіроляктон

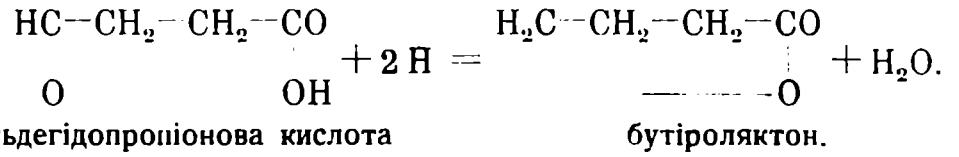
Реакція творення ляктону прискорюється варенням з малою кількістю мінеральної кислоти (H_2SO_4, HCl).

2. γ- і δ-кетокислоти, о котрих буде ще бесіда, перемінюються воднем при зроді на ляктони, при чім витворюються переходово непостійні оксікислоти, напр.:



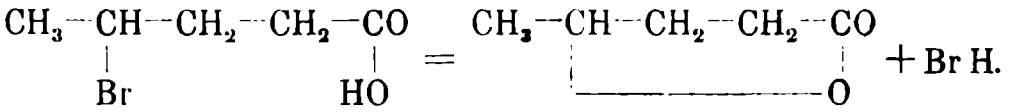
Кислота левулінова — γ-валероляктон.

Подібно реагують також γ- альдегідокислоти: напр.:



Альдегідопропіонова кислота — бутіроляктон.

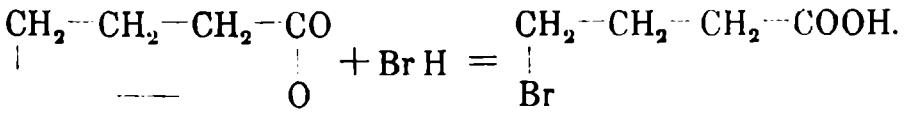
3. Так само як γ-оксікислоти є також γ-гальоґеновані масні кислоти звичайно не постійні і перемінюються зараз на ляктони (стор. 141.) напр.:



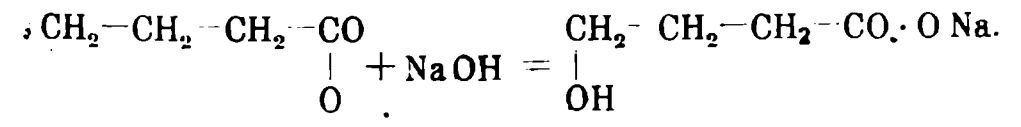
γ-бромвалеріанова кислота — γ-валероляктон.

Ляктони безводі є, як нутрішні естери постійні, але в розчині воднім перемінюються на оксікислоти (реакція зворотна, гл. на горі).

Гальоводневі кислоти витворюють з них гальоґеновані кислоти, напр.:



Алькаліями змилюються ляктони: витворюються соли оксікислот:



З аммоніаком сполучуються ляктони на аміди оксікислот, напр.:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2\cdot CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ OH \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH_2. \end{array}$$

Редукцією натріумамальґамом (за слабо кислої реакції) витворюються з поліоксіляктонів цукри альдози (гл. альдози).

„О. н.“ означує ляктони як вугльоводні з закінченням „олід“, н. пр.: бутіроляктон = бутанолід, γ-валєроляктон = 1, 4-пентанолід, δ-валєроляктон = 1, 5-пентанолід ітд.

Односитні полігідроксікислоти.

При оксідації ґліколів витворюються моногідроксікислоти, при оксідації більшвартісних алькоголів повстають односитні кислоти, які в молєкулі містять побіч карбоксілю, 2, 3, 4, 5 аж 6 гідроксільових скуплень. Ці злуки мають отже прикмети з одної сторони кислот, з другої більшвартісних алькоголів і називаються полігідроксі- або поліалькогольокислотами.

Ці кислоти витворюються по більшій части при оксідації цукрів альдоз (котрі є поліалькогольо-альдегідами; гл. цукри), і з цеї причини називаються теж альдоновими кислотами — лиш деякі витворюються при оксідації ненасичених кислот. Розуміється, що гідроксілі находиться в молєкулах цих кислот завсігди по одному на поодиноких атомах вугля, так як вполіалькоголях.

Кислота ґліцерінова $\begin{array}{l} CH_2-CH-COOH \\ \quad | \quad\quad | \\ \quad OH \quad OH \end{array}$

витворюється при оксідації ґліцеріну; сироп. Є рацемічна, але дається розщепити на обі чинні відміни.

Кислота ерітронова $\begin{array}{l} CH_2-CH-CH-COOH \\ \quad | \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad OH \quad OH \quad OH \end{array}$

витворюється при осторожній оксідації ерітріту; сироп. Є знана в відмінах: d-, l- і (d + l).

Кислоти пентонові $\begin{array}{l} CH_2-CH-CH-CH-COOH \\ \quad | \quad\quad | \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad OH \quad OH \quad OH \quad OH \end{array}$

є (з 8. теоретично можливих) знані 3 стереізомерні: **арабанова, рібонова і ксільонова,** які усі мають однакову, на горі наведену

структуру. Витворюються при осторожній оксідації цукрів арабінози, рібози, згл. ксільози; знані є в відмінах: d-, l- і (d + l).

Кислоти метільпентонові $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$

витворюються з цукрів метільпентоз: **кислота рамнонова** з рамнози, **родеонова** з родеози, єї оптичний антіпод к. **фуконова** з фукози, **ізородеонова** з ізородеози.

Кислоти гексонові $CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$

витворюються при осторожній оксідації цукрів гексоз (бромовою водою і п.) а теж сінтетично при ціангідріновій сінтезі (гл. моносахаріди). При редукції (натріумамальґам) перемінюються назад на цукри, при дальшій оксідації витворюються з них двоситні кислоти (гл. полігідроксідікарбонові кислоти).

Тому що в молєкулах їх є 4 асімметричні атоми вугля, є 16 стереоізомерних відмін можливих. Поки що не є ще вони усі знані, лише дальше наведені. Ці ріжні відміни відповідають ріжним цукрам, гексозам:

Кислота маннонова	—	маннозі,
„ **ґлюконова**	—	ґлюкозі,
„ **ґаляктонова**	—	ґаляктозі,
„ **тальонова**	—	тальозі,
„ **ґульонова**	—	ґульозі,
„ **ідонова**	—	ідозі.

Усі ці кислоти мають однакову на горі наведену структуру, але є стереоізомерами, так як цукри від котрих виводяться. Є знані в відмінах: d-, l- і (d + l).

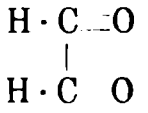
Діальдегіди і дікетони.

Ці злуки є з цеї причини цікаві, що з них витворюються ріжні циклічні злуки.

Діальдегіди.

З діальдегідів заслугують на згадку ґліоксаль і сукціндіальдегід.

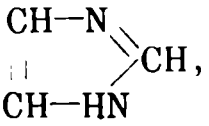
Ґліоксаль, оксальальдегід, діформіль, етендіаль



витворюється осторожною оксідацією етіленгліколю, етільалькоголю і ацетальдегіду. Є знаний в 4. відмінах: від довгого часу є знаний полімер поліґліоксаль $(C_2H_2O_2)_n$. При дестилляції з P_2O_5 перемінюється на зелену пару, яка скроплюється на зелену течу, якій відповідає формула $CHO \cdot CHO$ — є отже мономолекулярним ґліоксальом. Зелена теча скоро полімерізується на туге тіло $(C_2H_2O_2)_x$ парагліоксаль, якого молєк. вага, таксамо як поліґліоксалю не є знана. Окрім того є знаний також трімолєкулярний ґліоксаль $(C_2H_2O_2)_3$. Ґліоксаль має власности альдегідів: витворює з натріумбісульфітом кристаллічну злуку ітд.

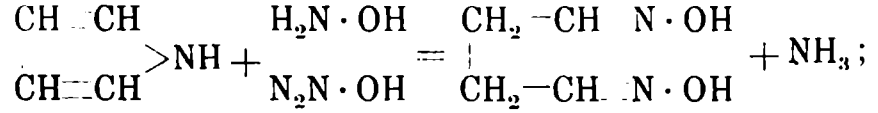
З конц. аммоніаком дає ціклічну засаду:

Ґліоксалін:



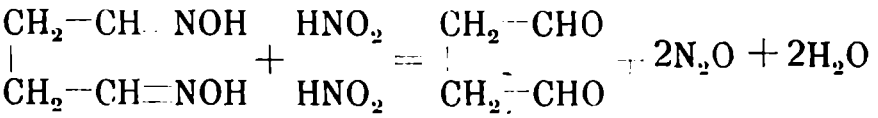
від котрого виводиться цілий ряд злук. О ґліоксаліну і згаданій реакції буде ще пізнійше бесіда.

Сукціндіальдегід, бутандіаль, діальдегід янтарової кислоти $CHO—CH_2—CH_2—CHO$ витворюється з сукцінальдоксіму, який виробляється з пірролю $C_4H_4 \cdot NH$ і гідроксільаміну:

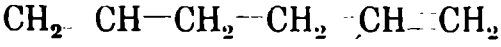


пірроль сукцінальдоксім.

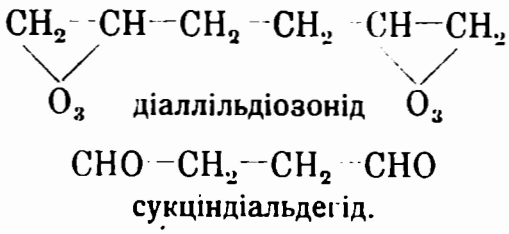
Діланням нітрітової кислоти на цей альдоксім повстає сукцінальдегід:



повстає також з діаллілю, який з озоном дає діаллільдіозонід, а цей розкладається при загріванню з водою на сукціндіальдегід:



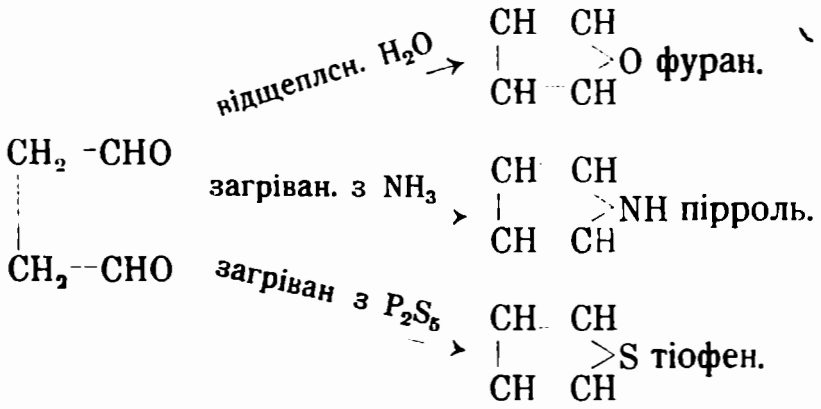
діалліль = 1, 5—гексадієн



сукціндіальдегід.

Сукціндіальдегід існує в відміні мономолекулярній, як безбарва, оліяста теча, яка дуже легко полімерізується на туге, до скла подібне тіло: полімерну відміну сукціндіальдегіду.

З сукціндіальдегіду витворюються найпростійше усі три головні, типічні гетероциклічні злуки: фуран, пірроль, тіофен:

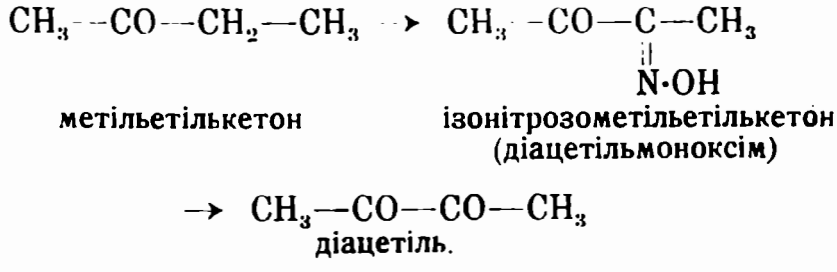


Дікетони.

Дікетони означуються після розміщення CO—скуплень в молекулі: α- або 1, 2-дікетони з характеристичним скупленням —CO—CO—, β- або 1, 3-кетони з характеристичним скупленням —CO—CH_2—CO—, γ- або 1, 4-дікетони з характеристичним скупленням —CO—CH_2—CH_2—CO— ітд. Дуже часто означуються α-дікетони як злуки двох аціділів, напр. CH_3—CO—CO—CH_3 діацетіль, β-дікетони як злуки аціділів з кетонами наприклад CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3 ацетільацетон.

1. α-Дікетони або 1, 2-дікетони

виробляються з монокетонів, які треба насамперед діланням нітрітової кислоти перемінити на ізонітрозокетони (моноксіми), котрі при варенню з розрідженою сульфатовою кислотою перемінюються на дікетони, напр.:

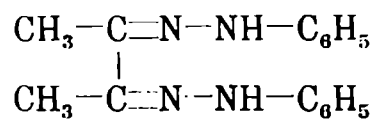


метільетілкетон ізонітрозометільетілкетон (діацетільмоноксім)

діацетіль.

З гідроксіламіном витворюють **моноксіми** (ізонітрозокетони) і **діоксіми** (гліоксіми) (гл. дальше).

З фенілгідразіном творять моногідразони і дигідразони (**осазони**), напр.:

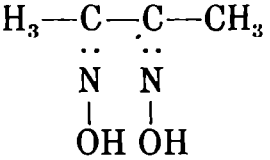


діацетіль-дифенільдигідразон
або діацетільосазон.

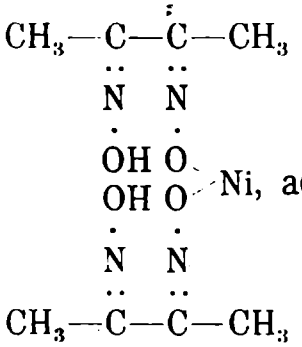
Діацетіль, α-дікетобутан, бутандіон $CH_3—CO—CO—CH_3$ виробляється як на горі назначено. Жовта теча, колючого запаху, т. вару = 88°. Гідропероксідом розкладається на 2 молекули оцтової кислоти:

$$CH_3—CO—CO—CH_3 + HO{\cdot}OH = 2\,CH_3—COOH.$$

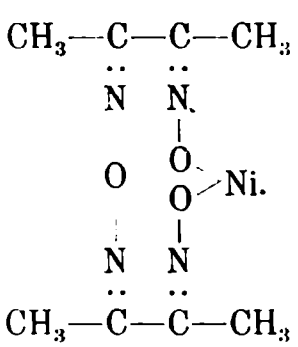
При біохемічній редукції (дріжджами) перемінюється на 2, 3-бутілєнгліколь $CH_3—CH{\cdot}OH—CH{\cdot}OH—CH_3$.

Діацетільдіоксім, діметільгліоксім 

витворюється з діацетілю гідроксіламіном; є найліпшим реактівом на нікель; витворює з розчином солий ніклю рожевочервоний осад:



або ангідрід:



2. β-Дікетони або 1, 3-дікетони.

Виробляються кондензацією естерів кислот з кетонами. Як що замість кетону взяти естер кислоти, настає також кондензація, але не витвориться β-кетон, лише естер β-кетокислоти. Ця „естерова кондензація“ настає діланням натріуметіляту або натрія, або натріумаміду.

Ацетільацетон $CH_3—CO—CH_3—CO—CH_2$ виробляється кондензацією етільацетату з ацетоном (треба придати перше згадані

препарати напр. натріум). Витворюється натріова злука ацетільацетону, з якої (ліпше по переміні на мідьову сіль) розрідженою сульфатовою кислотою витворюється вільний ацетільацетон:

$$CH_3—CO\cdot OC_2H_5 + CH_3—CO—CH_3$$
етільацетат ацетон

$$\rightarrow CH_3—C(ONa)=CH—CO—CH_3 \rightarrow CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$$
натріова злука ацетільацетону ацетільацетон.

О сути цеї кондензації буде ще бесіда у ацетільацетестеру. Ацетільацетон є безбарва теча, приємного запаху, кипить при 137°; при варенню з водою розкладається на ацетон і оцтову кислоту:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3 + H_2O = CH_3—CO—CH_3 + CH_3—COOH.$$

β-дікетони мають кислі прикмети: витворюють злуки з металлями; особливо характеристична є злука міди, яка є у воді тяжко розпустна. Є така загальна думка, що β-дікетони можуть являтися не лише у формі кетоновій, але теж у формі гідроксільової (ненасиченої) злуки, котра є здатна витворювати злуки з металлями. В цих металічних злуках є металь вязаний на атом С киснем і є на місці водня гідроксілю, який має кислі прикмети. Так виводяться металлічні злуки β-дікетонів від їх кислої гідроксільової форми, яка має назву **еноль.** Вільним β-дікетонам приписується звичайно формули типічних кетонів — кето-форма:

$$CH_3—C(ONa)=CH—C(=O)—CH_3 \quad , \quad CH_3—C(OH)=CH—C(=O)—CH_3$$
натріова злука ацетільацетону, його енольова форма,

$$CH_3—C(=O)—CH_2—C(=O)—CH_3$$
його кето-форма.

Гл. дальше статтю: Тавтомерія ітд.

β-дікетони виказують ріжні кондензаційні реакції; дуже цікаві є реакції з гідразінами, з котрими витворюють гетероціклічні піразольові злуки (гл. там).

3. γ-Дікетони або 1, 4-дікетони.

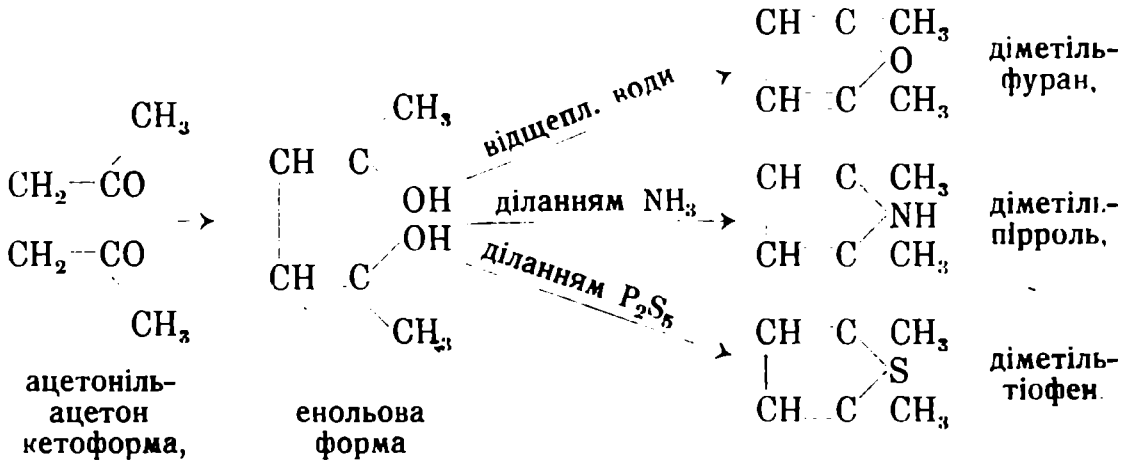
До цего ряду належить напр.:

Ацетонільацетон, 2, 5-гександіон

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_3,$$

який виробляється з діацетянтарового естеру (гл. цей). Теча приємного запаху, т. вару 191°; розпускається у воді, алькоголю і етеру.

γ-дікетони перемінюються дуже легко на гетероциклічні дерівати: фурану, пірролю і тіофену. Цю реакцію дуже легко зрозуміти, як що уявити собі, що кетон переміниться на еноль:



Односитні альдегідокислоти.

Ці кислоти мають в молекулі окрім карбоксілю також скуплення альдегідове. Найбільше знана така кислота есть

кислота ґліоксільова або гліоксальова, етанальова $CHO—COOH \cdot H_2O$. Находиться в нестиглих овощах (агрист, порічки і п.); витворюється при оксідації етільалькоголю (NO_3H) і можна єї сінтетично виробити з діхльороцтової кислоти $CHCl_2—COOH$ варенням з водою. На основі цеі реакції требаби думати, що вона є дігідроксіоцтовою кислотою:

$$CHCl_2—COOH + 2\,H_2O = 2\,HCl + CH(OH)_2—COOH.$$

Констітуція єї відповідає але на горі наведеній формулі: кислота має усі власности альдегідів, значить з двох гідроксілів вилучилася 1 молек. води:

$$CH(OH)_2—COOH = CHO—COOH + H_2O.$$

При варенню з лугом розкладається на кислоту глікольову і оксалеву:

$$2\,\begin{matrix}COOH\\|\\CHO\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}COOH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH.\end{matrix}$$

Біольогічно дуже цікава є альдегідотетрагідроксімонокарбонова кислота:

Ґлюкуронова кислота CHO—CH—CH—CH—CH—COOH.
OH OH OH OH

Ріжниться від гексонових кислот цим, що має замість пятого гідроксілю скуплення альдегідове. При оксідації перемінюється на цукрову кислоту, з якої редукцією твориться.

В орґанізмі звірячім витворюється як переходовий продукт, який розкладається скоро і зникає. Як що але сполучиться з иншими злуками, котрі в тілі не розкладаються, виділюється мочою „здружена“ з цими злуками. Було помічено більше таких злук: напр. камфора сполучується в орґанізмі з ґлюкуроновою кислотою на камфоґлюкуронову кислоту, хльоральґ драт здружується на урохльоральову кислоту; теж инші злуки витворюють здружені ґлюкуронові кислоти, з котрих ґлюкуронова кислота увільняється при варенню з розрідженими мінеральними кислотами.

Окрім того находиться ґлюкуронова кислота в ріжних тканках звірячого тіла, напр. в хрящах і и.

Малярська жовта краска „Jaune indien“ або Purré, яку привожено з Хін і зі Сх. Індії є без сумніву відпарована верблюжа або слонова моч і містить маґнезіову сіль евксантінової кислоти, злуки кислоти ґлюкуронової з евксантоном (гл. ряд аромат.). З цеї здруженої кислоти найвигіднійше добувати кислоту глюкуронову.

Ґлюкуронова кислота є теча подібна до сиропу: розпускається легко в алькоголю і у воді. Як що водний розчин довше варити, перемінюється кислота по части на ляктон,

ґлюкурон $C_6H_8O_6$:

CHO—CH—CH—CH—CH—CO,
OH | OH OH |
—————O

який крісталлізує, в алькоголю не розпускається і тане при 175—178°.

Описана кислота є право-кислота, т. є. відхилює рівень полярізованого світла на право.

Односитні кетокислоти.

Ці кислоти означуються анальогічно як дікетони (стор. 169.) — відповідно до уміщення CO— і COOH— скуплення — як α-, β-, γ-, δ- ітд. кетокислоти. Найчастійше означуються як аціділі кислот масних; **„о. н.„** означує їх як кислоти дотичних кетонів, напр.:

$$CH_3-\overset{\alpha}{C}O-COOH$$

α-кетопропіонова кисл.
ацетільмуравинна кисл.
пропанонова кисл.

$$CH_3-\overset{\beta}{C}O-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$$

β-кетомасляна кисл.
ацетільоцтова кисл.
3-бутанонова кисл.

$$CH_3-\overset{\gamma}{C}O-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$$

γ-кетовалеріанова кисл.
β-ацетільпроніонова кисл.
4-пентанонова кисл.

Кислота пірогрознова, ацетільмуравинна, пропанонова $CH_3-CO-COOH$ виробляється дестилляцією винної (грознової) кислоти (звідси назва пірогрознова) з каліумбісульфатом $KHSO_4$, або сінтетично змиленням ацетільціаніду:

$$CH_3-CO-CN+2H_2O = CH_3-CO-COOH+NH_3.$$

Напослід згадана реакція: змилення ацільціанідів служить до виробу всіх α-кетокислот.

Кислота пірогрознова є безбарва теча, колючого запаху; кипить при 165°, але при цім почасти розкладається. При редукції витворює молочну кислоту, при оксідації оцтову і CO_2. Виказує окрім власностий кислот, власности кетонів (творить оксім, гідразон ітд.).

Кислота ацетільоцтова або **ацетоцтова,** ацетонмонокарбонова, β-кетомасляна, 3-бутанонова $CH_3-CO-CH_2-COOH$ є густа, сильно кисла теча, яка мішається з водою, алькогольом і етером. Легко розкладається на ацетон і CO_2 уже при загріванню розчину:

$$CH_3-CO-CH_2-COOH = CH_3-CO-CH_3+CO_2.$$

З ферріхльорідом дає червоне забарвлення.

Находиться часто в мочи при тяжкій цукрівці і инших тяжких хоробах; в нормальній мочи єї нема.

Виробляється з етільестеру осторожним змиленням розрідженим лугом:

$$CH_3-CO-CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5+H_2O = CH_3-CO-CH_2-COOH+C_2H_5OH.$$

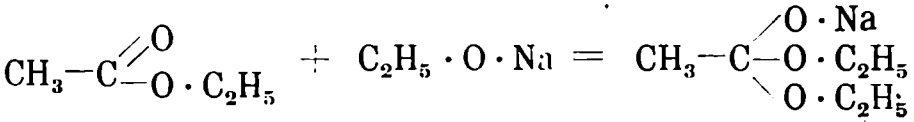
Згаданий естер виробляється фабрично, тому що служить до виробу антіпіріну і в хемії є теж богато уживаний.

Етільестер кислоти ацетоцтової, ацетоацетестер, етільацетоацетат $CH_3—CO—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5$ виробляється конденсацією з етільацетату діланням натрія: До етільацетату дається металлічне натріум; поволі настає реакція; вибавляється водень і теча закипить; по розпущенню усього натрія вилучується кристаллічна маса, яка складається у мішанини натріумацетоацетестеру і натріуметіляту. По окисленню розрідженою оцтовою кислотою увільняється ацетоацетестер зі злуки з натрієм і вилучується в подобі олію, який чиститься фракціонованою дестілляцією. В грубих рисах перебіг реакції такий:

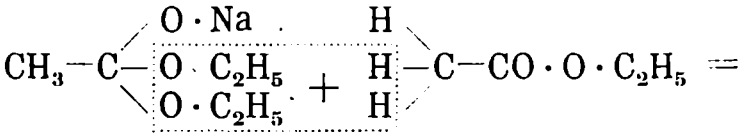
$$\underset{\text{етільацетат}}{2C_4H_8O_2} + 2Na = \underset{\substack{\text{натріумацето-}\\\text{ацетестер}}}{C_6H_9O_3Na} + C_2H_5\cdot ONa + H_2,$$

але механізм реакції є дійсно значно комплікований.

На основі досвідів і переведеної діскуссії є перебіг реакції такий, що етільацетат витворює з натріумалькоголятом кондензаційний продукт, котрий реагує з другою молєкулою етільацетату, при чім відщепляються 2 молєкули алькоголю і витворюється натріова злука ацетоацетестеру:



етільацетат натріумалькоголят кондензаційний продукт



конденз. продукт етільацетат

$$CH_3—CONa{=}CH—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + 2\ C_2H_5\cdot OH$$

натріумацетоацетестер.

З натріової злуки кислотою увільнений ацетоацетестер є безбарва теча приємного запаху, т. вару 281°, густ. = 1·030; є мало розпустний у воді; ферріхльорідом забарвлюється фіолєтово.

Зовсім однаково як кондензація ацетоацетестеру висвітлюються усі інші подібні естерові кондензації (пор. стор. 171.).

Ці **естерові кондензації** грають в сінтетичній хемії незвичайно важну ролю: Діланням натріуметіляту на мі-

шанину ріжних естерів, витворюються естери ріжних кетокислот, н. пр. з естеру бензоової кислоти (етільбензоату) і етільацетату повстає бензоільацетестер:

$$\underset{\text{етільбензоат}}{C_6H_5—CO\cdot O\cdot C_2H_5} + \underset{\text{етільацетат}}{CH_3—CO\cdot O\cdot C_2H_5} =$$

$$= \underset{\text{бензоільацетестер.}}{C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5} + C_2H_5\cdot OH.$$

Як що один з естерів є форміат, витворюються естери альдегідокислот:

$$\underset{\text{етільформіат}}{H\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5} + \underset{\text{етільацетат}}{CH_3—CO\cdot O\cdot C_2H_5} =$$

$$= \underset{\text{формільацетестер.}}{HCO—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5} + C_2H_5\cdot OH$$

Як що є один естер естером двоситної кислоти, напр. оксалевої кислоти (етільоксалят), витворюються естери кетодікарбонових кислот:

$$\underset{\text{етільоксалят}}{\begin{matrix}CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ |\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}} + \underset{\text{етільацетат}}{CH_3—CO\cdot O\cdot C_2H_5} =$$

$$= \underset{\text{етільоксалільацететільестер.}}{\begin{matrix}CO—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ |\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}} + C_2H_5\cdot OH.$$

Як що замість одного естеру візьметься кетон витворюються дікетони як що візьметься естер муравинний і кетон, витворюються альдегідокетони:

$$\underset{\text{етільацетат}}{CH_3—CO\cdot O\cdot C_2H_5} + \underset{\text{ацетон}}{CH_3—CO—CH_3} =$$

$$= \underset{\text{ацетільацетон (стор. 171.).}}{CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3} + C_2N_5\cdot OH$$

$$\underset{\text{етільформіат}}{HCO\cdot O\cdot C_2H_5} + CH_3—CO—CH_3 = \underset{\text{формільацетон}}{HCO—CH_2—CO—CH_3} + C_2H_5\cdot OH.$$

Ацетоацетестер є злукою незвичайно реактівною і з єго помочю можна виробити сінтетично майже непроглядне число

найріжнійших злук. Діланням натрія на естер витворюється натріова злука естеру:

$$CH_3—CO—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + Na =$$
$$= CH_3—CONa—CH—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + H.$$

формула натріової злуки пишеся також

$$CH_3—CO—CHNa—CO\cdot O\cdot C_2H_5$$

і цеї формули уживається також, тому що від цеї формули виводиться ряд злук, які витворюються при реакціях. При инших реакціях витворюється другий ряд злук, які виводяться від першої формули. Обі формули є отже стійні. (Пор. статт.: Тавтомерія).

За помочю цеї натріової злуки ацетацетоестеру можна до молекули єго впровадити найріжнійші атомові скуплення. Діланням найріжнійших гальових злук, сполучується гальоген з натрієм і оба орґанічні скуплення лучаться разом, напр.:

$$CH_3—CO—CHNa—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + JCH_3 = CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + NaJ$$

метільацетоацетестер.

$$CH_3—CO—CHNa—CO\cdot OC_2H_5 + \underset{\text{ацетільхльорід}}{CH_3—COCl} =$$
$$= CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_3—CO}{\underset{|}{CH}}—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + NaCl$$

діацетільацетестер.

В цих сінтетично витворених злуках є на первіснім метілєновім скупленню ще один атом водня — і цей можна заступити натрієм і цим способом прилучувати ще дальші атомові скуплення, напр.:

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CNa}}—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + JC_2H_5 = CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_3\ C_2H_5}{C}—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + NaJ$$

натріумметільацетоацетестер — метіль-етіль-ацетоацетестер.

Таким способом можна виробити уже цими реакціами дуже богато ріжних злук, але усі ці злуки можна розщепити на більш

прості, тому що ацетоацетестер (і усі єго дерівати) дасться легко розщепляти а саме двояким способом:

Як що загрівати єго з розрідженими кислотами (або з водою на висші температури, аж 200°) розкладається на кетон, CO_2 і алькоголь: „розщеплення кетонотворне“:

I. $CH_3–CO–CH_2–CO\cdot O\cdot C_2H_5+H_2O = CH_3–CO–CH_3+CO_2+C_2H_5\cdot OH.$

Як що естер загрівати з конц. лугом, розщеплюється на оцтову кислоту (2 молєкули) і алькоголь: „розщеплення кислототворне“:

$$\text{II. } CH_3–CO–CH_2–CO\cdot O\cdot C_2H_5 + 2\,H_2O = CH_3–COOH+CH_3–COOH+C_2H_5\cdot OH.$$

Таким чином можна за помочю I. реакції виробляти з алькільованого ацетоацетестеру ріжні моно- і ді- алькільовані ацетони, за помочю II. реакції ріжні моно- і ді- субстітуовані оцтові кислоти.

При елєктролітичній редукції естеру і єго деріватів витворюються вугльоводні, напр. з ацетоацетестеру самого витворюється норм. бутан: $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$.

З инших реакцій естеру варто згадати про сполучення двох молєкул (діланням йоду на натріову злуку) на діацетянтаровий естер, який при розщепленню кетонотворнім дає ацетонільацетон (стор. 171.):

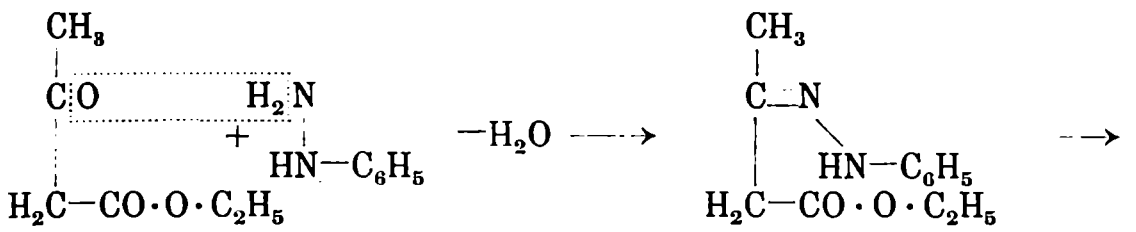
$$\begin{matrix} CH_3–CO–CHNa–CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ CH_3–CO–CHNa–CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2J = \begin{matrix} CH_3–CO–CH–CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_3–CO–CH–CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

2 молєк. Na-ацетоацетестеру — діацетільянтаровий етільестер;

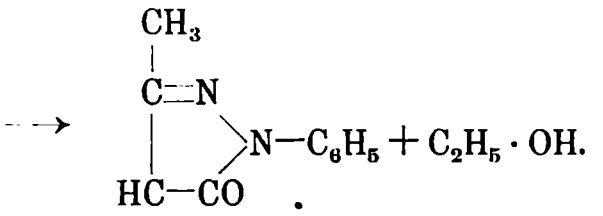
$$\begin{matrix} CH_3–CO–CH–CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_3–CO–CH–CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} CH_3–CO–CH_2 \\ | \\ CH_3–CO–CH_2 \end{matrix} + 2CO_2+C_2H_5\cdot OH.$$

діацетільянтар. етільестер — ацетонільацетон.

Ацетоацетестер сполучується також з аммоніаком, амінами, гідразінами і з гідроксільаміном. З цих злук легко витворюються і виробляються гетероціклічні злуки, напр. з фенільгідразіном творить **фенільгідразон ацетоацетестеру,** з котрого відщепленням алькоголю витворюється дериват піразолю **1-феніль-3-метіль- 5-піразольон** (з котрого метільованням витворюється антіпірін):

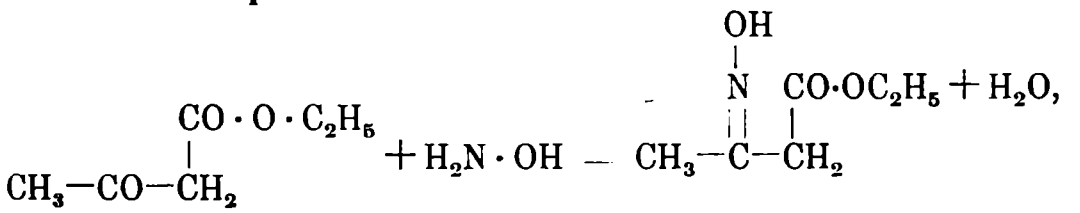


ацетоацетестер фенільгідразін — ацетоацетестер-фенільгідразон

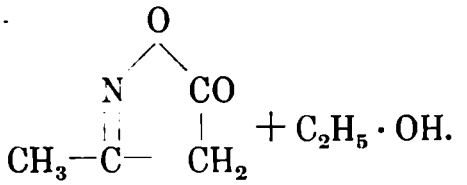


феніль-метіль-піразольон.

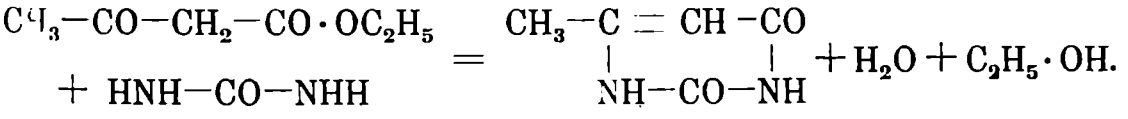
З гіроксільаміном витворює естер найсамперед **β-ізонітрозомасляний естер:**



який легко перемінюється на **метілізоксазольон:**

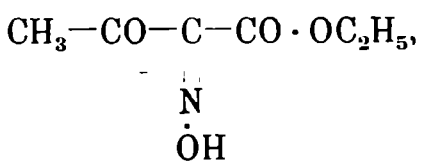


З мочовиною кондензується ацетестер на **метілураціль:**



мочовина — метілураціль.

З нітрітовою кислотою витворює т. зв. β-ізонітрозоацетоацетестер:



який легко розпадається на алькоголь, двоокис вугля і ізонітрозоацетон (стор. 104.).

Кислота левулінова, β-ацетільпропіонова, 4-пентанонова $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$ єсть γ-кетокислота, яка витворюється з цукрів гексоз: глюкози, ґаляктози також з полісахарідів а найлекше з цукру лєвульози (з відси має назву) варенням з розр. сільною або сірчаною кислотою. Виробляється також сінтетично з натріумацетоацетестеру і монохльорацетестеру: кетонотворним розщепленням витвореної з них злуки:

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle CO\cdot O\cdot C_2H_5}{\overset{|}{C}}HNa + ClCH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5 =$$

$$= CH_3—CO—\underset{\displaystyle CO\cdot O\cdot C_2H_5}{\overset{|}{C}}H—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + NaCl;$$

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle CO\cdot O\cdot C_2H_5}{\overset{|}{C}}H—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5 + 2H_2O =$$

$$= CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH + CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Творить крісталли, які тануть при 32·5°, кипить при 250°; розпускається у воді, алькоголю і етеру. Виявляє власности кетонів (творить оксім, гідразон ітд.); сіль срібла є тяжко розпустна.

Тавтомерія, десмотропія, псевдомерія, кріптомерія.

Кетокислоти, як ацетільоцтова кислота, згл. єї естер і загалом злуки, які мають в молєкулі метілєнове скупленя $—CH_2—$ уміщене між двома скупленнями негатівними $—CO—$ і п., виказують особливість, що при означених реакціях з них витворені злуки не мають завсігди первісних прикмет кетонів згл. кетокислот, але мають прикмети ненасичених алькогольокислот; витворюють отже два ряди злук, які виводяться від двох основних ізомерних форм. Напр. ацетоацетестер витворює злуки, які виводяться від єго кето-форми, і злуки, які виводяться від єго енольової форми, т. є. ненасиченого алькоголю (стор. 171. і 177.):

$CH_3—CO—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5$ і $CH_3—C(OH)=CH—CO\cdot O\cdot C_2H_5$.

кетон — еноль

Між тим коли звичайні ізомерні злуки не можна так легко перемінити одні на другі, перемінюються ізомери назначеного

роду дуже легко одні на другі: водень скуплення $-CH_2-$ є дуже рухливий, переходить до скуплення $-CO-$ і витворює еноль і навпаки з енольового гідроксілю переходить до скуплення $=CH-$ і витворює так знов кетон.

Такі злуки, що витворюють два ряди деріватів, які виводяться від двох ріжних ізомерних форм одної злуки, називаються тавтомерами і цей рід ізомерії називається **тавтомерією.**

Є ріжні роди тавтомерії:

1. **Десмотропія.** Як що обі вільні основні тавтомерні форми істнують, т. зн. кожну з них можна ізольовати або єї істнування хоть доказати, називаються десмотропами (δεσμός = вязання; τρέπειν = зміняти). З одної форми витворюється друга зміною постави 1. атому водня, при чім подвійне вязання або витвориться, або зникає (зміна вязання). Десмотропами є напр. ацетоацетестер, мальонестер, фенільнітрометан і и. Напр. показалося, що ацетоацетестер чистий в подобі течи є мішаниною кето- і еноль-форми, яка містить але лише 7% енолю. При охолодженню цего естеру на -78^0 викристаллізує чистий кетоестер, який при цій низкій температурі є постійним. При звичайній температурі перемінюється поволі на мішанину, як що є вилучені каталізатори. Чистий енольестер, одержано розкладом натріумацетоацетестеру сухим хльороводнем. Є постійний лише при низкій температурі; при звичайній температурі перемінюється скоро на мішанину (кетізується). Цю мішанину названо „аллєльотропною" (Knorr) від αλλὴλων = взаємно.

Одна і друга десмотропна форма цих тавтомерних злук може витворювати аддіцією або субстітуцією деріват обох форм: кето- і еноль-форми.

2. **Псевдомерія.** Як що тавтомерна злука є знана лише в одній з двох форм, якої констітуція є знана, називається псевдомером. Друга форма єї (псевдоформа) є зовсім незнана і оба роди деріватів такої тавтомерної злуки витворюються з цеї одної знаної форми. Такі псевдомери є напр. оксіметілєнові злуки, фенолі, оксіми, пірроль і и.

3. **Кріптомерія.** Як що тавтомерна злука є знана лише в одній формі, але констітуції єї не можна установити, називається кріптомером. Може це бути псевдомерія або навіть десмотропія з незвичайно великою скорістю переміни. Такі кріптомери є напр. ціановодень, хіноноксім, сульфітова кислота, сульфінові кислоти і и. О деріватах ціановодня: нітрілях і ізонітрілях була уже бесіда (стор. 139). Перші мають структуру $R-C\equiv N$, ізонітрілі $R-N\equiv C$. Структура вільного ціановодня не є на певно знана; вона може бути $H-C\equiv N$ і $H-N\equiv C$, а може бути також, що ціановодень є мішаниною обох.

Двоситні кислоти.

Двоситні кислоти є характеризовані 2. скупленнями карбоксільовими в молєкулі. Вони витворюють 2 ряди солий: кислих і неутральних, 2 ряди естерів, хльорідів, амідів ітд.; можуть бути насичені і ненасичені.

Двоситні насичені кислоти $C_nH_{2n-2}O_4$.

Деякі з цих кислот находяться в природі. Штучно можна їх виробляти анальогічними реакціями як односитні кислоти:

1. Оксідацією діпрімарних ґліколів і оксікислот зі скупленням $-CH_2\cdot OH$ або альдегідокислот, напр.:

$$\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\ |\\ CH_2\cdot OH\end{matrix} + 2\,O_2 = \begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2\,H_2O \quad ; \quad \begin{matrix}CH_2\cdot OH\\ |\\ COOH\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + H_2O.$$

ґліколь — кисл. оксалева; кисл. оксіоцтова — кисл. оксалева.

2. Змиленням діціанідів і ціанмонокарбонових кислот, напр.:

$$\begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} + 4\,H_2O = \begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2\,NH_3 \quad ; \quad \begin{matrix}COOH\\ |\\ CH_2\\ |\\ CN\end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix}COOH\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOH\end{matrix} + NH_3.$$

діціан — кисл. оксалева; кисл. ціаноцтова — кисл. мальонова.

3. Зі субстітуованих ацетоацетестерів розщепленням кислототворним (стор. 178.), напр.:

$$CH_3-CO-CH\begin{matrix}\nearrow COOC_2H_5\\ \searrow CH_2-COOC_2H_5\end{matrix} + 3\,H_2O =$$

естер ацетоянтаровий

$$= \begin{matrix}CH_2-COOH\\ |\\ CH_2-COOH\end{matrix} + CH_3-COOH + 2\,C_2H_5OH.$$

кисл. янтарова.

Окрім того виробляються поодинокі кислоти особливими методами (гл. далі).

Ці кислоти є тугі, кристаллічні тіла, сильно кислі; низші розпускаються у воді легко, висші менше легко. Розпустність і точка таня є у кислот з паристним числом атомів вугля більші як у наступних членів з непаристим числом атомів вугля.

Оксалева кислота і висші гомольоґи, котрі мають карбоксілі на однім атомі вугля вазані, відщеплюють при загріванню CO_2 і перемінюються на односитні кислоти, напр.:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} = CO_2 + HCOOH \; ; \quad \begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} = CO_2 + CH_3{-}COOH.$$

Двоситні кислоти, яких карбоксілі находяться на ріжних атомах вугля, пускають при загріванню молєкулу води і витворюють нутрішні ангідріди, напр.:

$$\begin{matrix}CH_2{-}COOH\\|\\CH_2{-}COOH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2{-}CO\\\diagdown\\\quad O + H_2O.\\\diagup\\CH_2{-}CO\end{matrix}$$

кисл. янтарова — ангідрід кисл. янтарової.

Кислоти, котрих карбоксілі є відділені від себе більше ніж 4. атомами вугля, при загріванню або улітають або вугліють і розкладаються цілком.

Кислота оксалева, щавельна, щавелева, етандікислота, Acidun oxalicum $COOH{-}COOH \cdot 2H_2O$ находиться дуже розповсюджена в ростинах, особливо в ріжних родах щавлів в подобі соли калія; в цукрових буряках; в ревню (Rheum) є сіль вапня. В тілі звірячім находиться теж сіль вапня. Доросла людина виділяє оксалеву кислоту мочою в маленькій кількості (коло 20 mg за 24 год.); збільшене виділювання „оксалюрія“ помічається при цукрівці, і и. хоробах. Часто вилучується кальціумоксалят з мочи в мікроскопічних кристаллях (октаедрах) і витворює часом досить великі „мочові камінці“. Мінерал вевелліт (Whewellit) є сіль вапня, гумбольдтін є ферро-сіль.

Оксалева кислота виробляється технічно з целлюльози: стоплюванням пиловиння з дерева з каліумгідроксідом при 240°. Витворена сіль калія розпускається у воді; з розчину вапяним молоком вилучена вапяна сіль розкладається сульфатовою кислотою на вільну кислоту:

$$\underset{\text{каліум-оксалят}}{K_2C_2O_4} + Ca(OH)_2 = \underset{\text{кальціум-оксалят}}{CaC_2O_4} + 2KOH;$$

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4.$$

Оксалева кислота витворюється в подобі натрійової соли • теж скорим загріванням натріумформіату, дальше безпосередним сполученням двоокису вугля з натріем при 360°:

$$2\,HCOONa = C_2O_4Na_2 + H_2 \quad ; \quad 2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4Na_2.$$

Тому що натріумформіат виробляється тепер (стор. 91) дешево з генераторових газів, створено теж технічну методу виробу оксалевої кислоти з натріумформіату.

Оксалева кислота кр сталлізує з 2 мол. води, яка поволі уже при 30°, зараз при 100° улітає. Безвода кислота сублімує при 150° при осторожнім загріванню; як що загрівати єї скоро, розпадається по части на двоокис вугля і муравинну кислоту, по части на двоокис і одноокис вугля і воду. Напослід наведена реакція настає лиш сама при загріванню оксалевої кислоти з концентр. сульфатовою кислотою.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + HCOOH \quad ; \quad \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + CO + H_2O.$$

Каліумперманґанатом оксідується дуже легко на двоокис вугля і воду і з цеї причини уживається оксалевої кислоти при тітрації каліумперманґанатом.

Соли оксалевої кислоти: оксаляти є неутральні і кислі; істнують також т. зв. тетраоксаляти, т. є. злуки 1. мол. кислої соли з 1. мол. оксалєвої кислоти, напр. торговельний препарат $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$. Кальціумоксалят є нерозпустний у воді і в кислоті оцтовій, але розпускається в сільній кислоті. Оксаляти ртути і срібла розкладаються при загріванню експльозівно на металь і CO_2.

Естери оксалевої кислоти є кислі і неутральні, напр.:

кислота метільоксалева $CH_3 \cdot O \cdot OC—COOH$,

діметільоксалят $CH_3 \cdot O \cdot OC—CO \cdot O \cdot CH_3$, який служить до виробу чистого метільалькоголю: кристаллізацією вичиститься, а опісля змиленням дає чистий метільалькоголь.

Кислий амід є кислота оксамінова $H_2N \cdot CO—COOH$, тане при 210°;

діамід є оксамід $H_2N \cdot CO—CO \cdot NH_2$, білий у воді нерозпустний порошок, який виробляється учинком аммоніяку на діетільоксалят ітд.

Мальонова кислота, пропандікислота: находиться в цукрових буряках; витворюється з кислоти яблочної (звідси назва) і виробляється з кислоти ціаноцтової змиленням, як уже перед тим було зазначено.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Крісталлізує в великих табличках, т. таня 132°.

Ці естери є безбарві течи, які грають важну ролю в сінтетичній хемії.

Діетільестер мальонової кислоти, мальондіетільестер:

$\begin{matrix}COO\cdot C_2H_5\\ |\\ CH_2\\ |\\ COO\cdot C_2H_5\end{matrix}$ виробляється з ціаноцтової кислоти загріванням з алькогольом і сульфатовою кислотою. Насамперед твориться мальонова кислота, яка зараз естеріфікується. Естер є тека ароматичного запаху, т. вáру = 198°.

Діланням фосфорпентоксіду витворюється з естеру:

подвійний кетен, який названо субоксідом вугля O=C=C=C=O (стор. 106); теча, т. вару 70°, відпорного запаху:

$$\underset{\text{мальонестер}}{CH_2(CO_2C_2H_5)_2} = \underset{\text{етілєн}}{2\,C_2H_4} + 2H_2O \quad \underset{\text{субоксід вугля}}{O=C=C=C=O}.$$

Мальонові естери мають зовсім анальоґічні власности як ацетоацетестер. 2 атоми водня єго метілєнового скуплення $-CH_2-$ між двома карбоксілями, можна один по другім заступити натріем а в цій злуці можна учинком гальогенових злук заступити натріум алкілями, аціділями ітд. Цим способом витворюються напр.:

алкільмальонестери і **діалкільмальонестери,** напр.:

$$\begin{matrix}CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ |\\ CHNa\\ |\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} + JCH_3 = NaJ + \begin{matrix}CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ |\\ CH\cdot CH_3\\ |\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix}CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ |\\ C(CH_3)Na\\ |\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} + JCH_3 = NaJ + \begin{matrix}CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ |\\ C(CH_3)_2\\ |\\ CO\cdot O\cdot C_2H_5.\end{matrix}$$

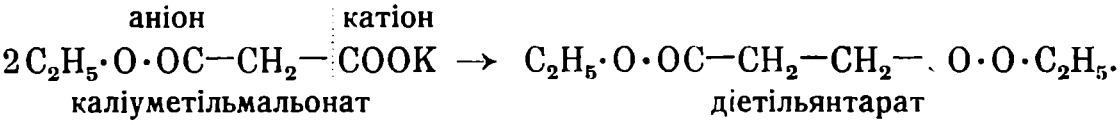
Ці компліковані злуки перемінюються по змиленню на вільні алкільмальонові кислоти, котрі при перегріттю відщепляють подібно як сама мальонова кислота, CO_2, і витворюють односитні кислоти, напр.:

$$\underset{\text{кисл. пропільмальонова}}{\begin{matrix}COOH\\ |\\ H_3-CH_2-CH_2-CH\\ |\\ COOH\end{matrix}} \text{ дає } \underset{\text{кисл. валєріанову ітд.}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH} + CO_2$$

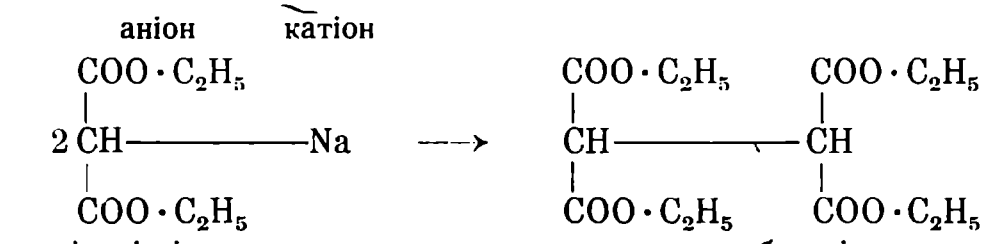
Є це сінтези за помочю мальонестеру.

Також цікаві елєктросінтези можна перевести за помочю мальонестеру. Напр. елєктролізою каліової соли мальонмоно-

етільетеру відщеплюється лише один карбоксіль і решти 2. молєкул сполучуються на діетільестер янтарової кислоти:



При елєктролізі натріові злуки діестерів (неутральних естерів) — натріум є катіоном, естер без одного водня метілєну аніоном — сполучуються оба аніони на одну молєкулу, напр.:



Кислота янтарова (бурштинова) звичайна, діметілєндікарбонова, бутан-дікислота, acidum succinicum: $CH_2—COOH$ / $CH_2—COOH$ находиться в янгарі (бурштині, звідси назва), в деяких живицях, в бурім вуглю, в фоссільнім дереві, в декотрих ростинах і в тілі звірячім в ріжних органах і течах. Витворюється в малій кількости при альког. квашенню цукру, дальше з кислоти яблочної і винної редукцією (JH) і виробляється дестіляцею янтару або квашенням мальонату вапня. Сінтетично витворюється з етілєнціаніду змиленням:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CN \\ | \\ CH_2\cdot CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix} + 2NH_3;$$

також з мальонової кислоти елєктросінтезою (гл. на горі) або мальонестеровою сінтезою, або з тетракарбонових кислот (гл. на горі) відщепленням 2 мол. CO_2 при загріванню.

Янтарова кислота крісталлізує в моноклінних прізмах, тане при 185° і кипить при 235°, при чім витворює по части ангідрід; розпускається в 20 ч. води. Соли єї називаються янтаранами, сукцінатами; соли алькаліїв розпускаються у воді, соли инших металлів є нерозпустні.

Загріванням аммоніумсукцінату витворюється сукцінімід:

$$\begin{matrix} CH_2—COONH_4 \\ | \\ CH_2—COONH_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{matrix}\!\!>\!NH + 2H_2O + NH_3,$$

який легко перемінюється на пірроль.

Кислота метільянтарова, піровинна: $CH_3—CH(CH_2—COOH)—COOH$ витворюється при сухій дестіляції винної кислоти; має асіммет-ричний атом вугля. Оптично активні компоненти можна відділити стріхніном. Кристалли, т. таня = 112°.

Кислота ізоянтарова, етілідендікарбонова, метіль-мальонова $CH_3—CH(COOH)—COOH$; єї вироблено штучно з α-ціанпропіонової кислоти; кристалли, т. таня 130°.

Сімметричні діалькільянтарові кислоти, напр. **кислоти діметільянтарові** $CH_3—CH(CH_3)—CH(CH_3)—COOH$ мають 2 асімметричні атоми вугля і тому творять стереоізомери подібно як винна кислота, але неактівної форми не можна було до тепер розщепити.

Кислота ґлютарова, пентандікислота, нормальна піровинна $CH_2(COOH)—CH_2—CH_2—COOH$ находиться в гниючій сукровиці, в буряках і п. Виробляється змиленням тріметілєндіціаніду. Кристалли т. таня 97°.

Кислоти адіпінові істнують в 9. ізомерних знаних формах;

нормальна адіпінова кислота, гександікислота $CH_2(COOH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$; в перве одержано єї при оксідації товщів (адепс = товщ); кристалли т. таня 148°. При сухій дестілляції єї вапяної солі витворюється

кетопентаметілен $CH_2<CH_2—CH_2>CO$.

Нормальна кислота пімелінова, гептандікислота $CH_2(CH_2—CH_2—COOH)_2$ твориться теж при оксідації товщів (πιμελή = товщ), теж суберону (гл. дальше); сінтетично з натріуммальон-естеру і тріметілєнброміду; кристалли т. таня 102°. Вапяна сіль дає при сухій дестілляції

кетогексаметілен $CH_2<CH_2—CH_2—CH_2—CH_2>CO$.

Кислота коркова, суберінова, октандікислота

витворюється при оксідації корку (= субер), при сухій дестілляції вапяної єі соли дає

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \end{array}$$

кетогептаметілен: суберон

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad > CO. \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

Кислота азеляінова, нонандікислота

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \\ CH_2 \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \end{array}$$

витворюється при оксідації кислоти олійової, також шеляку. При дестілляції вапяної соли витворюється: **азеляон**

$$\begin{array}{l} CH_2 \quad CH_2{-}CH_2 \\ CH_2 \qquad\qquad > CO. \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

Кислота себацінова, декандікислота $(CH_2)_8 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$

витворюється при оксідації стеарінової кислоти, при сухій дестілляції олійової кислоти або при загріванню ріцінового олію з 40% натроновим лугом. Крісталли, т таня 133°.

Двоситні ненасичені кислоти.

В молєкулах цих кислот є вязання етілєнові — можна їх отже називати дікарбоновими кислотами олєфінів. Як кислоти витворюють подібні злуки, як насичені двоситні кислоти; як олєфіни сполучуються аддіцією з 2 атомами водня, або гальоґену, або з 1. молєкулою гальоводня.

Найважнійші члени цего ряду є кислоти фумарова і малєінова. Вони мають однаковий склад, однакову структуру етілєндікарбонових кислот і є ґеометричними ізомерами (пор. стор. 20.):

$$\begin{array}{l} H{-}C{-}COOH \\ \| \\ H{-}C{-}COOH \end{array}$$

Кислота малєінова „ціс-“ форма

,

$$\begin{array}{l} H{-}C{-}COOH \\ | \\ HOOC{-}C{-}H \end{array}$$

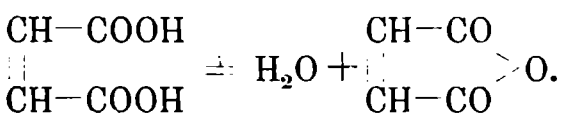
кислота фумарова „транс-“ форма.

Малєінова кислота, ціс-бутендікислота не находиться в природі. Єі ангідрід витворюється як головний продукт при скорім загріванню яблушної кислоти (звідси назва) і перемінюється опісля водою на кислоту:

$$\begin{array}{l} COOH{-}CH{-}CH{-}COOH \\ \quad | \quad | \\ \quad OH \quad H \end{array} \qquad COOH{-}CH \quad CH{-}COOH + H_2O$$

яблушна кислота — малєінова кислота.

Кристаллізує в великих прізмах і табличках; легко розпускається у воді, тане при 130°, кипить при 160° і перемінюється на ангідрід:



Фумарова кислота, транс-бутендікислота находиться в богатьох ростинах (ісланд. мох, Fumaria officinalis — звідси назва і и.). Витворюється як головний продукт при загріванню яблушної кислоти на 140°—150° (як в рівнанню у кисл. малєінової назначено). Можна єї виробити також з монобромом (хльор)— янтарової кислоти загріванням з водою (відщеплюється гальоводень) і и.

Плісонь Mucor stolonifer витворює з інвертного цукру богато фумарової кислоти.

Кислота кристаллізує в малих, голчастих кристаллах, у воді тяжко розпустних; не тане, лише сублімує при 200°. При висшій температурі перемінюється по части на ангідрід кислоти малєінової.

Переміна фумарової і малєінової кислот одної на другу.

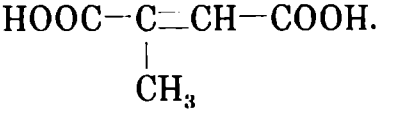
Фумарова кислота перемінюється на малєінову кислоту, згл. на єї ангідрід при скорім загріванню, або учинком PCl_5, $POCl_3$ і P_2O_5.

Малєінова кислота перемінюється зовсім на фумарову кислоту при загріванню на 140° або у воднім (10—30%) розчині при 210°; також бромом на сонішнім світлі, учинком гальоводнів і и. настає ця переміна.

Найблизші гомольоґи їх є

мезаконова кислота і

цітраконова кислота, котрі мають структуру:



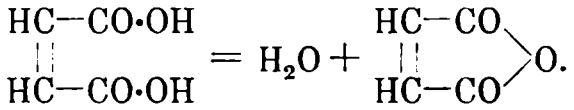
Визначення конфіґурації у ґеометрично-ізомерних етіленових злук.

Найпростійшими репрезентантами алкілєнодікарбонових кислот є обі згадані кислоти: малєінова і фумарова.

Ці кислоти а так само і численні инші алкілєндікарбонові кислоти виступають завсігди у двох ґеометрично-ізомерних фор-

мах, які означуються як „ціс"- і „транс"-форми, або „малєноідні" і „фумароідні" форми.

Визначення форми діється на цій основі, що малєінова кислота і усі ціс-злуки цего ряду витворюють ангідріди, тому що оба карбоксілі находяться в молєкулі в безпосереднім сусідстві, так що ангідрід може легко витворитися. Напр.: ангідрід малєінової кислоти:



Транс-форми не мають супротив цего такої власности. Инший спосіб визначування конфігурації є такий: геометрично-ізомерні етілєнові злуки треба перемінити на насичені етанові злуки; ці витворені злуки мають 2 асімметричні атоми вугля і з ціс-форми витвориться інтрамолєкулярно неактівна злука, з транс-форми рацемічна злука. Напр. з малєінової кислоти витворюється при оксідації (перманґанатом) аддіцією двох гідроксілів неактівна, антівинна кислота, з фумарової кислоти повстає рацемічна кислота, грознова (пор. винну кислоту). Це вказує так само на спосіб просторового уміщення карбоксілів у обох кислот.

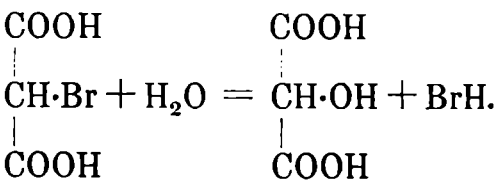
Істнують також дікарбонові кислоти з потрійними вязаннями, напр.:

Ацетілендікарбонова кислота COOH—C≡C—COOH, з котрої можна легко виробити

Діацетілендікарбонову кислоту COOH—C≡C—C≡C—COOH і так далі.

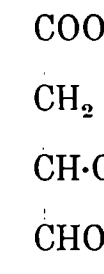
Двоситні моно- і ді-ґідроксікислоти.

Кислота тартронова, оксімальонова, пропанольдікислота COOH·CH·OH·COOH витворюється оксідацією ґліцеріну (гл. цей), з кислоти броммальонової заступленням брому ґідроксільом і и.:



Безбарві прізми, у воді, алькоголю і етеру розпустні.

Кислота яблушна, яблочна, моноксіянтарова, бутанольдікислота



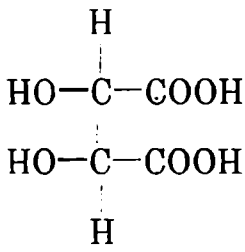
є в ростинах дуже розповсюджена (в яблуках, черешнях, винних грознах, горобині і и.). Тому, що має 1 атом вугля асімметричний, являється в 3. відмінах: правій, лівій і нечинній, рацемічній. В ростинах найдена кислота, яка називається також звичайною яблушною кислотою, є ліво-кислота.

Штучно вироблена кислота: з грознової редукцією (JH), з фумарової або з малєінової (гл. там) загріванням з лугом, є рацемічна.

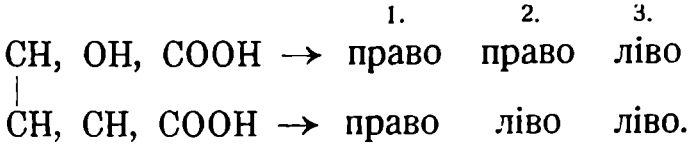
Право-яблушну кислоту можна відділити з рацемічної відміни цінхоніном і виробити з право-винної кислоти редукцією (JH). Один гідроксіль право-винної кислоти заступається воднем.

Звичайна (ліво-) яблушна кислота творить голчасті крісталли, які розпливаються і легко розпускаються у воді і в алькоголю. Тане при 100°; при загріванню на висші температури витворює — відповідно способу загрівання — кислоту фумарову або малєінову (стор. 188 і 189.).

Кислоти винні, діоксіянтарові, моноксіяблушні, бутандіольдікислоти:

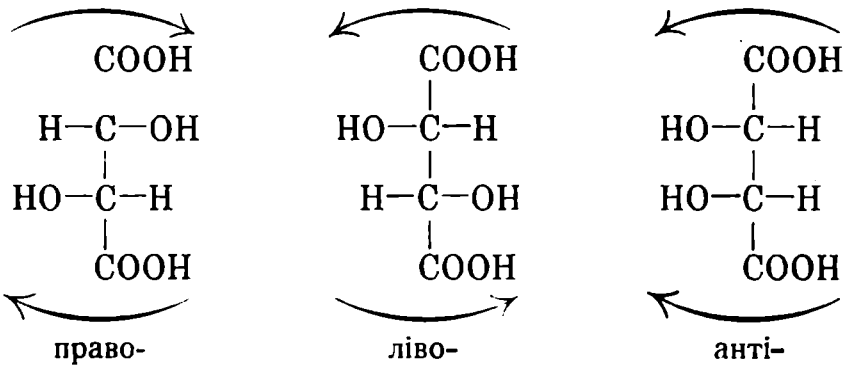


є уже з цеї причини цікаві, що Pasteur досліджував їх дуже докладно і подав перший експеріментальний матеріал, який є першою основою до розяснення стереоізомерії. Усі винні кислоти мають однакову структуру; є їх 4: 1. звичайна винна або право-винна, 2. ліво-винна, 3. пара-винна або грознова і 4. мезо- або анті-винна. Перша відхилює рівень полярізованого світла в право, друга в ліво, третя і четверта є оптично нечинні. Структурна формула виказує 2 асімметричні атоми вугля в молєкулі, тому що кожний з них є сполучений з 3 ріжними атомовими скупленнями і з другим асімметричним атомом вугля. Розміщення цих скуплень в просторі молєкули на кожнім асімметричнім атомі вугля може бути таке, що спричинює ротацію рівня полярізованого світла в право або в ліво, так що можуть витворитися такі 3 комбінації:

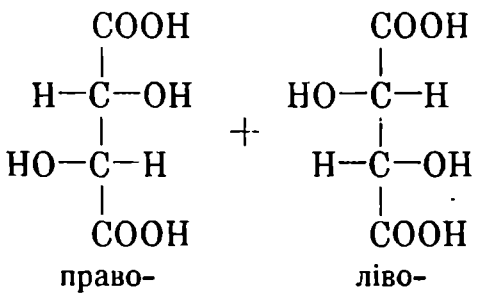


Правовинна кислота відповідає комбінації 1., ліловинна 3., мезо- або анті-винна 2. В першім випадку відхилюють оба атоми С рівень полярізованого світла в однаковім напрямі (в право) так що їх учинки сумуються. У ліловинної кислоти є учинок однаково великий, але напрям ротації є протибіжний (в ліво). У антівинної кислоти мають оба асімметричні атоми С контрарний учинок, так що ці учинки взаімно себе паралізують і кислота є нечинна. Кислота грознова є також нечинна, але між цими обома нечинними кислотами є велика ріжниця: Грознова кислота є бімолєкулярна: складаєтьса з обох чинних винних кислот (d+l) і єї можна розщепити на обі чинні кислоти, тимчасом коли (мономолєкулярної) анті-винної кислоти, як розуміється само собою, не можна розщепити.

Схематично представляються згадані комбінації так:



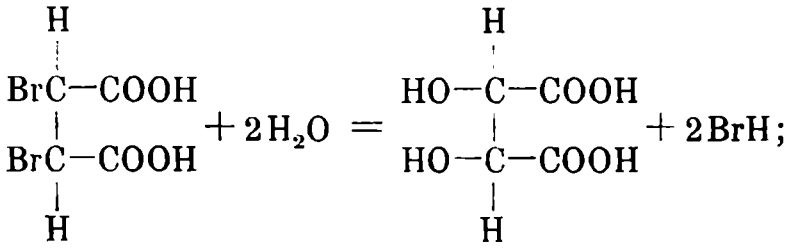
право- ліво- анті-

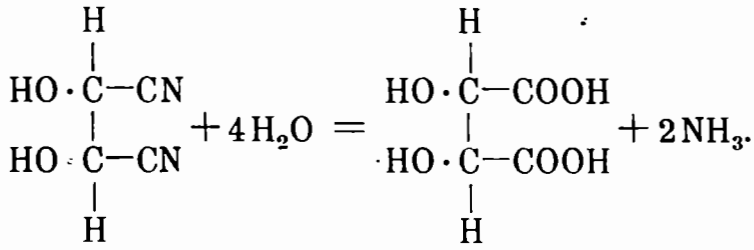


право- ліво-

грознова кислота.

Структурна формула кислоти винної виводиться зі сінтез, напр. нечинну винну кислоту можна виробити з дібромянтарової кислоти загріванням з водою, або з дігідроксіетандіціаніду змиленням:





1. **Кислота право-винна,** d-винна, звичайна, Acidum tartaricum є в ростинах дуже розповсюджена, особливо в овощах, по части вільна, по части в подобі соли калія або вапня. В соку винних грознів находиться кислий винан калія (винний камінь), який в соку є розпущений, але по сквашенню соку на вино вилучується, тому що не розпускається в течи, яка містить алькоголь, витворений квашенням. Зі сирого винного каменя виробляється винна кислота: винний камінь переробляють на винан вапня, з котрого сульфатовою кислотою виділюють гіпс а розчин винної кислоти випаровують у вакуу до крісталлізації.

Винна d-кислота крісталлізує у великих моноклінних прізмах, розпускається легко у воді і в алькоголю; в етеру є майже нерозпустна; тане коло 170°. При загріванню на ще висшу температуру відщеплює воду і перемінюється на ріжні ангідріди, опісля ціла маса буріє, видає запах карамелю (паленого цукру), і витворюється цілий ряд продуктів розкладових, між котрими находяться кислота піровинна (стор. 187.) і пірогрознова (стор. 174.). При загріванню з йодоводнем витворюється, з винної кислоти найсамперед яблушна а опісля янтарова кислота (стор. 186.).

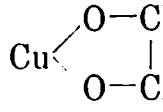
При загріванню з водою на 175° витворюється з d-винної кислоти богато грознової і мало мезо-винної кислоти; при 165° витворюється навпаки мало грознової і богато мезо-винної кислоти.

Ця переміна висвітлюється нутромолєкулярним переміщенням атомів на асімм. атомах C. Якщо воно настане лише на однім атомі C, витвориться мезо-винна кислота, якщо на обох, повстає ліво-кислота, яка з право-кислотою творить рацемічну кислоту. (Пор. конфігураційні формули стор. 192.).

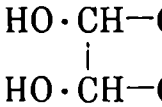
Подібне інактівування оптично активних злук можна помічати також і в инших випадках. З усіх цих помічень виходить, що ріжними учинками можна оптично актівні злуки перемінювати на мішанини, які є неактівні, зложені з оптичних антіподів однакової конституції. Ця дія називається *рацемізаціею*. Деякі оптично актівні злуки по якімсь часі перестають бути актівними навіть самочинно, т. зн. без якихнебудь видних ділань; є це т. зв. *авторацемізація*.

Тартрати або **винани.** Кислота винна витворює 2 ряди солий тартратів, винанів: соли кислі і неутральні. Тартрати розпускають богато гідроксідів металлів, які є у воді нерозпустні і з цеї причини не вилучуються осади гідроксідів з розчинів

богатьох солий металлів, як що є присутні татрати. Напр. з розчину купрісульфату не вилучується лугом синій осад $Cu(OH)_2$, як що є присутний який тартрат. Такий розчин зроблений змішанням купрісульфату, лугу і Сенєттової соли (гл. дальше), називається розчином Фелінговим; уживається єго дуже богато як реагенсу. В цім алькалічнім мідьовім розчині є мідь вязана на обох гідроксілях, які находяться в молекулі винної кислоти. Водний розчин є діссоціований на іони Na і K і комплексний іон:

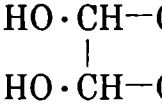


Кислий винан калійовий, винний камінь, Kalium hydrotartaricum, Tartarus depuratus, Cremor tartari:



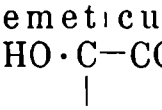
кристалли розпустні в 230 ч. води.

Винан натріо-калійовий, натріо-каліотартрат, **Сенєттова сіль,** Sal Seignetti, Kalium natrio-tartaricum, Tartarus natronatus $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$, т. є.:



добувається насиченням кислої каліової соли, т. є. винного каменя содою. Кристаллізує в великих ромбічних слупах, легко у воді розпустних.

Винан антімоніль-каліовий, блювний камінь, Stibium kaliotartaricum, Kalium stibio-tartaricum, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus. $C_4H_4O_6 \cdot SbO \cdot K$, т. є.:



виробляється варенням винного каменя з окисом антімоновим і з водою. Ромбічні піраміди з 1/2 молек. H_2O, які поволі вітріють; розпускаються у воді; лік на блювання.

Кислота ліво-винна, l-винна, виробляється з кислоти грознової; є зовсім подібна до право-кислоти і відріжняється від неї лише ротацією в ліво.

Кислота грознова r-винна, (d+l)-винна, паравинна находиться часом побіч d-виннэї кислоти в грознах і можна єї добути з матірного лугу винного каменя. Як уже перед тим було згадано, можна єї виробляти сінтетично і оксідацією фумарової кислоти. Складається з право- і ліво-кислоти; і можна єї виробити теж змішанням розчинів еквімолекулярних кількостий обох цих кислот. З достаточно концентрованого розчину вилучується в кристалах: $2C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$. Єї можна розложити на обі компоненти.

Грознова кислота ріжниться від актівних винних кислот цим, що є оптично нечинна, також формою кристаллів (кристаллізує в ромбічних прізмах) і є менше розпустна. Безвода тане при

205°—206°. Її соли: **рацемати** є подібні до солий звичайної винної кислоти, але кристалли не виказують геміедричних площин. Монокаліумрацемат розпускається легче як винний камінь.

„Рацемічні злуки". Кислота грознова по лат. acidum racemicum (від racemus — грозно) є перша хемічна злука, у котрої помічено, що є оптично нечинна, але яку можна розложити на чинні компоненти. Опісля названо усі хемічні нечинні злуки, які можна розщепити на чинні компоненти, „рацемічними злуками".

Кислота неактівна винна, мезо- або **анті-винна** витворюється при оксідації кислоти малеінової і загріванням d-кислоти з водою. Є оптично нечинна і не можна є розщепити на чинні компоненти як кислоту грознову. Кристаллізує: $C_4H_6O_6 \cdot H_2O$; безвода тане при 143° — отже при низшій температурі як грознова.

Розщеплювання рацемічних злук.

Це питання є теж в напрямі біольоґічнім цікаве. З дуже численних помічень виходить, що оптично актівні злуки витворюються лише діями життєвими орґанізмів, дальше, що орґанізми виужитковують актівні злуки, які виказують контрарну оптичну актівність, зовсім відмінно: одну модіфікацію розкладають цілком, другої, яка є оптичним антіподом першої, зовсім не порушують.

Злуки, штучно, сінтетично вироблені з асімметричними атомами вугля не є ніколи оптично актівні — як що при сінтезі не ужиється уже активних злук. Витворюються завсігди рацемічні типи, тому що при хемічніи сінтезі завсігди витворюються еквімолєкулярні кількости право- і ліво- злуки.

Методи розщеплювання рацемічних злук на оптично чинні компоненти створив давно Pasteur і аж до недавна не було инших метод. Ці методи є такі:

1. **Розщеплення кристаллізаціею.** Оптично актівні ізомери можуть при кристаллізації з розчину рацемічної мішанини, вилучитися в осібних кристаллах. Як що ці кристалли право- і ліво-злуки мають характеристичні форми: одні є дзеркальними образами других, можна іх просто механічно від себе відділити. Van't Hoff показав, що сіль натріум-амоніова грознової кислоти кристаллізує з відділеними кристаллами право- і ліво-злуки як що температура не досягає 28°, але коли кристаллізація відбувається при висшій температурі, кристаллізує рацемат. Цеі методи можна вжити лише мало коли.

2. **Біохемічна метода Pasteur-а** залежить на тім, що деякі означені мікроби, культівовані в розчинах рацемічних злук одну компоненту спотребовують, так що на кінець лишиться лише

друга. Напр. культура Penicillium glaucum в розчині аммоніумрацемату знищить d-злуку, так що на кінець лишиться лише сіль l-винної кислоти. (Гл. також молочну кислоту.)

3. **Розщеплювання за помочю виробу солий.** Як що змішати рацемічну кислоту з оптично активною засадою, витворюються 2 соли: d- і l-кислоти. Звичайно виказують ці соли ріжну розпустність, так що фракціонованою кристаллізацією можна їх від себе відділити. Цеї методи уживається найчастійше. Розщеплення грознової кислоти повелося за помочю активних засад, алькальоідів, цінхоніну і хініціну: ліво-злука цінхоніну викристаллізує скорше; навпаки кристаллізує право-злука хініціну скорше.

4. **Методу розщеплювання ріжних рацемів за помочю инших активних злук** створено в новійшім часі.

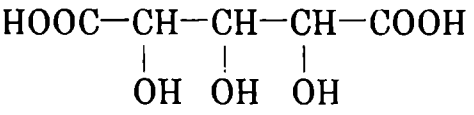
Рацемічну кислоту треба естеріфікувати з активним алькогольом; одна компонента витворює естер скорше, друга пізнійше.

Рацемічні засади розщеплено теж цим способом, що вироблено з активними альлегідами їх кондензаційні продукти, котрі можна відділити фракціонованою кристаллізацією.

Рацемічні алькоголі розщеплено так, що з алькоголю і якоїсь двоситної кислоти вироблено естерокислоту і цю розщеплено за помочю відповідного алькальоїду.

Двоситні трігідроксікислоти.

Тріоксіґлютарові кислоти:



є знані в 4 мономолекулярних відмінах.

Кислота l-тріоксіґлютарова витворюється при оксідації (HNO_3) пентози, цукру l-арабінози, і метільпентоз цукрів рамнози і родеози і альдонових кислот, що виводяться від цих цукрів.

Кислота d-тріоксіґлютарова повстає анальоґічно з d-арабінози і з фукози.

Обі активні відміни сполучуються на рацемат:

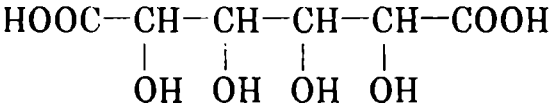
(d + l) або r-**тріоксіґлютарову кислоту.**

Кислота ксільотріоксіґлютарова витворюється при оксідації пентози ксільози теж метільпентоз ізорамнози і ізородеози. Є неактівна.

Кислота ріботріоксіґлютарова повстає при оксідації рібонового ляктону; є теж неактівна.

Двоситні тетра-гідроксікислоти.

Тетроксіадіпінові кислоти:



Теоретично є цих кислот можливих 10 і всі є знані. При редукції (загріванням з йодоводнем) перемінюються усі на адіпінову кислоту $HOOC-(CH_2)_4-COOH$.

Кислота d-**цукрова** повстає при оксідації d-ґлюкози і полісаххарідів, з котрих витворюється цей цукор, теж з кислот d-ґлюконової і d-ґульонової.

Кислота l-**цукрова** повстає при оксідації l-ґлюконової кислоти і l-ґульози. Обі наведені кислоти витворюють рацемат (d + l) або r-**цукрову кислоту.**

Кислота d-**манноцукрова** витворюється при оксідації d-манніту, d-маннози і ляктону d-маннонової кислоти.

Кислота l-**манноцукрова** повстає з l-маннонового ляктону і сполучується з d-кислотою на рацемат: (d + l) або r-**манноцукрову кислоту.**

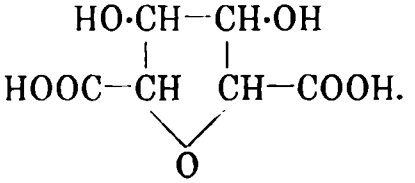
Кислота слюзова витворюється при оксідації дульціту і полісаххарідів, з котрих повстає цей цукор; є оптично нечинна.

Кислоти d-**ідоцукрова** і l-**ідоцукрова** витворюються при оксідації d-ідонової, зґл. l-ідонової кислоти.

Кислота d-**тальослюзова** твориться з кислоти тальонової.

Кислота l-**тальослюзова** повстає при оксідації β-рамногексонової кислоти.

Кислота ізоцукрова єсть ангідрідом тетраоксіадінінової кислоти (який витворюється при оксідації ґлюкозамінхльоргідрату; гл. цей):



Троситні кислоти

витворюють 3 ряди солий, так як напр. ортофосфатова кислота: неутральні, середні і кислі, тому що мають 3 скуплення карбоксільові. Є між ними прості трікарбонові, і гідроксікислоти, т. є. такі, що мають також скуплення алькоголічні; є насичені і ненасичені.

Кислота трікарбаллільова, сімметр. пропантрікарбонова

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

находиться в буряках і тому найдено єї в осадах, які витворюються при випаруванню цукрових розчинів в цукроварнях. Штучно можна єї виробити напр. з аллільтріціаніду змиленням:

$$CH_2(CN)-CH(CN)-CH_2(CN) + 6\,H_2O =$$
$$= CH_2(COOH)-CH(COOH)-CH_2(COOH) + 3\,NH_3.$$

Ромбічні крісталли, т. таня = 163°.

Кислота камфоронова, α, α, β-тріметільтрікарбаллільова

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & & & | & \\ CH_3- & C & - & C & CH_2 \\ & | & & | & \\ & COOH & & COOH & COOH \end{array}$$

витворюється при оксідації камфори. Крісталли, т. таня 135°.

Кислота аконітова,

$$\begin{array}{ccc} CH & C & CH_2 \\ | & | & | \\ COOH & COOH & COOH \end{array}$$

є ненасичена троситна кислота. Витворюється з цитринової кислоти відщепленням води; при редукції воднем приймає 2 атоми водня і перемінюється на трікарбаллільову кислоту. Находиться в ріжних ростинах: в косатці (Aconitum napellus), в цукровій тростині, в буряках і и.

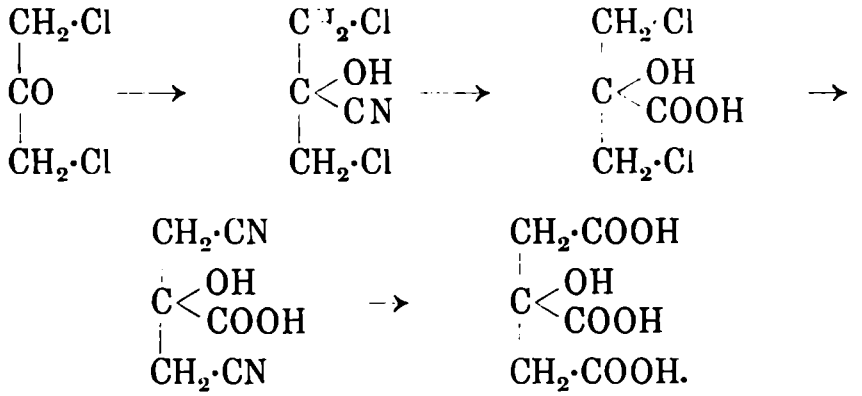
Кислота цитринова, оксітрікарбаллільова

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ HO-C-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

є дуже розповсюджена в ростинах: в цитринах, померанчах, поричках, буряках і и. або вільна або в подобі соли вапня. Також в тілі звірячім найдено єї часто. Находиться в молоці жіночїм, коровячім, козячім постійно і не походить з потрави.

Виробляється з цитринового соку, або з цукру квашенням. Цвілі Citromyces Pfefferianus і C. glaber витворюють єї з цукру. Сінтетично можна єї виробити зі сіметричного діхльорацетону:

учинком ціановодня витворюється ціангідрін, з котрого змиленням твориться діхльорацетонова кислота; ця перемінюється ціанкаліем на діціанацетонову кислоту, яка змиленням дає цитринову кислоту:



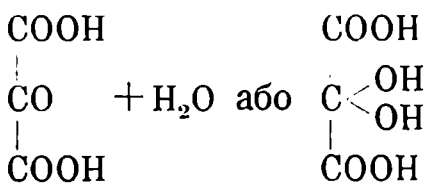
Творить великі ромбічні крісталли; розпускається легко у воді і в алькоголю, тяжко в етеру. Тане при 153°; при температурі понад 150° перемінюється (стратою води) на аконітову кислоту; при осторожнім загріванню з конц. сульфатовою кислотою дає ацетондікарбонову кислоту: $COOH—CH_2—CO—CH_2—COOH$ (стор. 200.).

В терапії уживається під назвою Acidum citricum, окрім того уживається також Magnesium citricum.

Істнують також 4-, 5-, 6- і більшситні кислоти, вироблені штучно.

Двоситні альдегідо- і кетокислоти.

Кислота мезоксалева



має усі типічні власности кетонів (сполучується з бісульфітом, фенільгідразіном, гідроксільаміном), при редукції дає секундарну алькогольо-кислоту: тартронову: $COOH—CH(OH)—COOH$; реагує отже після першої формули. З другої сторони при варенню з водою відщепляє CO_2 і перемінюється на гліоксільову кислоту:

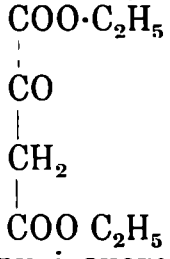
$$COOH—C(OH)_2—COOH = H·C(OH)_2—COOH + CO_2.$$

Етільестер мезоксалевої кислоти є справді знаний в двох відмінах:

$$CO:(COO·C_2H_5)_2 \quad \text{і} \quad C(OH)_2:(COO·C_2H_5)_2.$$

Кислота виробляється з діброммальонової кислоти лугом.

Оксальацетестер, естер бутанондікислоти



виробляється з оксальестеру і ацетестеру конденсацією анальогічно як ацетоацетестер (стор. 176.).

Подібно як цей естер виступає в двох десмотропних формах кето- і еноль-формі:

$C_2H_5{\cdot}CO_2{-}CO{-}CH_2{-}CO_2{\cdot}C_2H_5$ і $C_2H_5{\cdot}CO_2{-}C(OH){=}CH{-}CO_2{\cdot}C_2H_5$

і розщепляється зовсім анальогічно: розщепленням „кетонотворним“ і „кислототворним“.

Кислота ацетондікарбонова, β-кетоґлютарова $COOH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}COOH$ витворюється з цитринової кислоти загріванням сульфатовою кислотою, яка має трохи ангідріду:

$$COOH{-}CH_2{-}C(OH)(COOH){-}CH_2{-}COOH =$$
$$= COOH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}COOH + CO + H_2O.$$

Діацетянтаровий естер витворюється з натріумацетоацетестеру йодом, як було згадано уже на стор. 178.

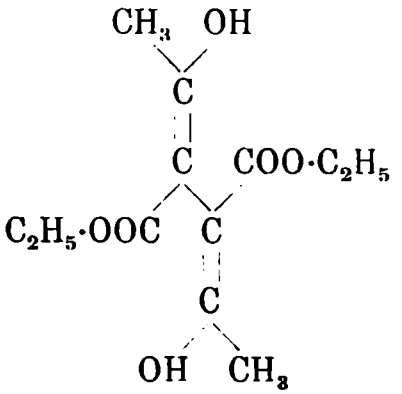
Естер виступає в десмотропних відмінах як кетон і еноль:

$CH_3{-}CO{-}CH{-}COO{\cdot}C_2H_5$ $\quad$ $CH_3{-}C(OH){=}C{-}COO{\cdot}C_2H_5$

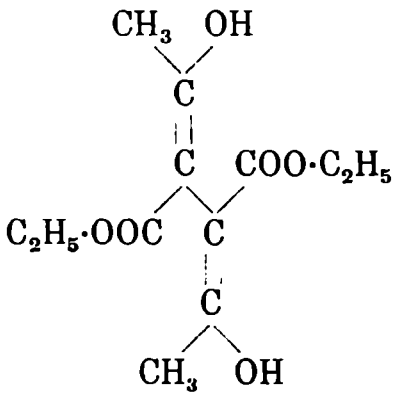
$CH_3{-}CO{-}CH{-}COO{\cdot}C_2H_5$ $\quad$ і $\quad$ $CH_3{-}C(OH){=}C{-}COO{\cdot}C_2O_5$.

Окрім цих двох структурно-ізомерних відмін виказує також оба роди стереоізомерних відмін а саме: Як кетоестер має асімметричні атоми вугля і може творити — так як винна кислота — 4 відміни: право-, ліво-, пара- і анті-форму.

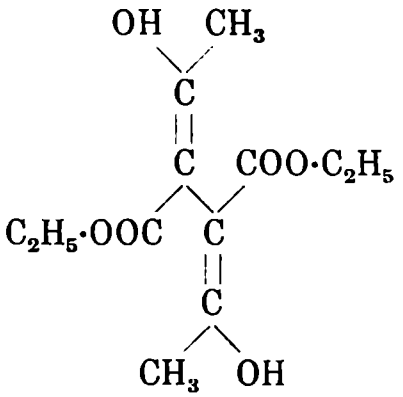
Як ненасичений еноль творить 3 ґеометрично-ізомерні форми:



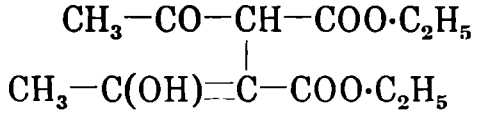
,



,



На кінець мішана (кето-енольова) форма естеру:



може дати ще дальших 6 стереоізомерних відмін, так що діацетянтаровий естер може творити теоретично загалом 13 відмін, з котрих до тепер вироблено 5.

Головно дослідом відмін цего естеру поглублено знання сути тавтомерії.

Амідо- або амінокислоти.

Амінокислоти є кислоти, у котрих атом водня в алькілю кислоти є заступлений аміноскупленням $-NH_2$. Відріжняються моноамінокислоти, які мають лише одно скуплення $-NH_2$ і діамінокислоти, які мають в молєкулі 2 аміноскуплення.

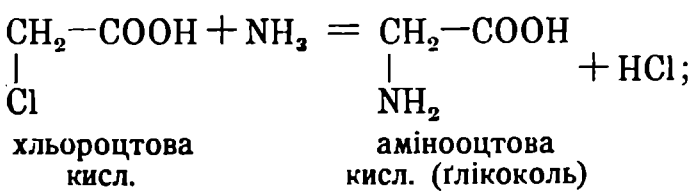
Уміщення аміноскуплення в молєкулі означується так само як уміщення гальогену, або гідроксілю в гальо-, згл. гідроксі-

кислотах після схеми: $\overset{\delta}{C}-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-COOH$.

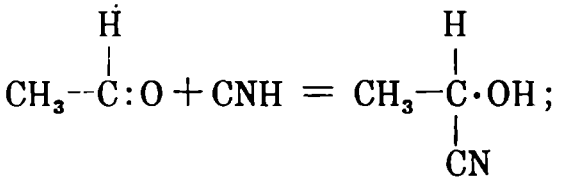
Амінокислоти витворюються при гідролітичнім розкладі ріжних протеінів кислотами, алькаліами і ферментами травлення; вони находяться також в орґанізмах ростинних і звірячих і є з цеї причини не лише з погляду хемічного, але також біольоґічно незвичайно важними злуками.

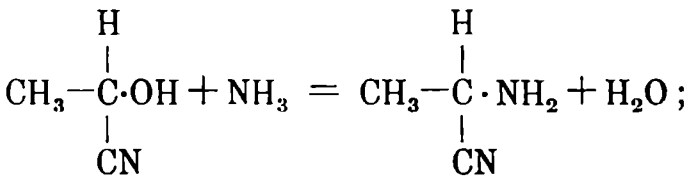
Моноамінокислоти можна виробляти теж сінтетично ріжними методами:

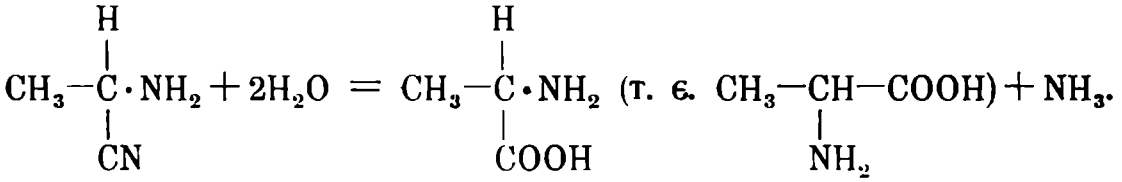
1. Діланням аммоніаку на моногальові кислоти:



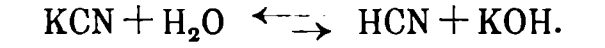
2. З ціангідринів, які витворюються з альдегідів або кетонів адділією CNH, учинком аммоніаку а опісля змиленням ціанового скуплення на карбоксіль:





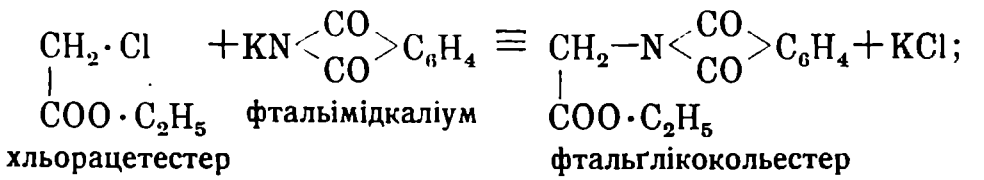


Цю методу упрощено в повітнім часі так, що відбувається в одній дії: до розчину альдегідів або кетонів дається еквімолекулярну кількість ціанкаліа і хльораммоніа. Гідролітичним розщепленням витворюється з ціанкаліа ціановодень і каліумгідроксід:



Ціановодень витворює ціангідрін, гідроксід виганяє з хльораммоніа аммоніак, який реагує з ціангідріном.

3. З моногальових кислот і їх естерів учинком фталімідкаліа (замість аммоніаку) витворюється продукт, який кислотою сільною (при 200°) розщепляється на амінокислоту і фталеву кислоту:



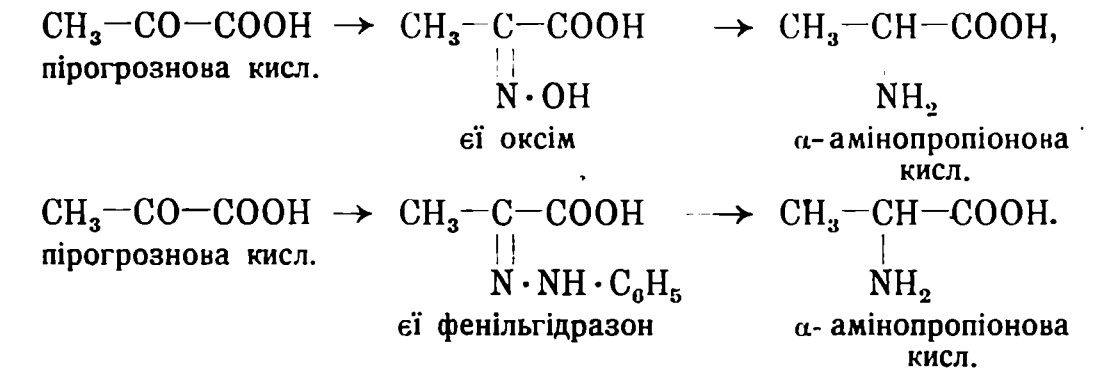
хльорацетестер фталімідкаліум фтальґлікокольестер

гліколь фталева кисл.

4. З кетокислот, переміною їх на оксіми або гідразони і опісля редукцією одержаних продуктів:

$$\underset{\text{пірогрознова кисл.}}{CH_3-CO-COOH} \rightarrow \underset{\text{єї оксім}}{CH_3-\underset{\underset{N\cdot OH}{||}}{C}-COOH} \rightarrow \underset{\alpha\text{-амінопропіонова кисл.}}{CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH},$$

$$\underset{\text{пірогрознова кисл.}}{CH_3-CO-COOH} \rightarrow \underset{\text{єї фенільгідразон}}{CH_3-\underset{\underset{N\cdot NH\cdot C_6H_5}{||}}{C}-COOH} \rightarrow \underset{\alpha\text{- амінопропіонова кисл.}}{CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH}.$$



Виріб діамінокислот є трудніщий.

Перед тим згаданої методи з фтальімідом, трохи зміненої уживається і в цім випадку, напр. α-, δ-діаміновалєріанову кислоту вироблено з фтальімідопропільмальонестеру

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-CH_2-CH_2-CH_2-CH<\begin{matrix}COO\cdot C_2H_5\\COO\cdot C_2H_5\end{matrix},$$

який витворює легко монобромзлуку, з котрої змиленням і відщепленням CO_2 витворюється фтальімідобромвалєріанова кислота

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-CH_2-CH_2-CH_2-CHBr-COOH,$$

з котрої діланням аммоніаку і опісля відщепленням фталевої кислоти витворюється α-, δ-діаміновалєріанова кислота

$$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH.$$

Також діланням аммоніаку на подвійно ненасичені кислоти творяться діамінокислоти, напр. зі сорбінової кислоти (стор. 124) твориться діамінокапронова кислота.

Діамінокислоти витворюються теж з дігальоґенмасних кислот аммоніаком, напр.:

$$\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-COOH + 2NH_3 = 2HBr + \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH.$$

Власности і констітуція амінокислот.

Моноамінокислоти сполучуються з засадами і з кислотами на соли, мають отже прикмети кислот і засад. Тому що карбоксіль неутралізує в молєкулі аміноскуплення, вони реаґують неутрально; є амфотерними елєктролітами.

Формули амінокислот писалися давнійше лише так, що у кожної писалося вільне аміноскуплення і вільне карбоксільове скуплення (1). Тепер витворилася така думка, що в молєкулі побіч вільного аміноскуплення не може бути постійним карбоксілеве скуплення і що оба мають нахил витворити адділією ціклічну сіль; з цеї причини пишуться отже також ціклічні формули амінокислот (2), т. зв. бетаінові (пор. стор. 119).

1. $CH_2(NH_2)—COOH$ 2. $CH_2(NH_3—O)—CO$.

До тепер не було помічено у амінокислот десмотропних форм і обі формули є покищо стійні.

Найважнійші злуки амінокислот з кислотами є злуки з бензоовою кислотою (бензоілеві), з β- нафталінсульфокислотою, з фенільізоціанатом (фенільуреідокислоти), з фосфоровольфрамовою кислотою. Бензоілевими злуками розщеплюються рацемічні амінокислоти; инші наведені злуки є нерозпустні; в цій подобі вилучуються амінокислоти з мішанин.

Зі солий амінокислот є найважнійші тяжкороспустні купрісоли. Естери амінокислот можна виробляти найпростійше проводженням хльороводня-газу до розчину амінокислот в абсолютнім алькоголю. Повстають етільестери, які з хльороводнем сполучуються на хльоргідрати. З витворених хльоргідратів естерів, напр. $HCl \cdot H_2N \cdot CH_2—COO \cdot C_2H_5$, вибавляє конц. каліовий луг вільні естери, напр. $H_2N \cdot CH_2—COO \cdot C_2H_5$, котрі розпускаються в етері. Ці естери мають прикмети засад (є вільне аміноскуплення) і дестілюють без розкладу. Фракціонованою дестілляцією естерів можна відділити поодинокі естери з мішанини і таким чином відділити поодинокі амінокислоти.

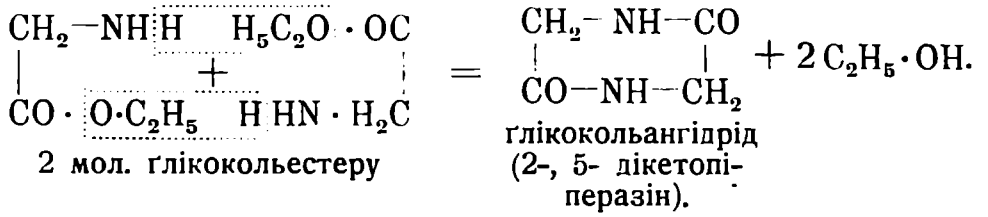
З фосфорпентахльорідом і ацетільхльорідом витворюють амінокислоти (колоченням при 0^0—20^0) хльоріди. —COOH перемінюється на $—CO \cdot Cl$ а скуплення $—NH_2$ вяже одну молєкулу HCl; напр. $HCl \cdot H_2N—CH_2—CO \cdot Cl$, які є дуже реактівні.

Діланням дріжджів витворюються з амінокислот алькоголі (стор. 63.). Деякі цвілі, напр. Oidium lactis, вибавляють з амінокислот аммоніак і перемінюють їх на α- гідроксікислоти, напр.: $CH_3—CH(NH_2)—COOH + H_2O = CH_3—CH(OH)—COOH + NH_3$.

Відповідно до уміщення $—NH_2$ скуплення в молєкулі, виказують амінокислоти, подібно як гальо- і гідроксі- кислоти ріжні власности:

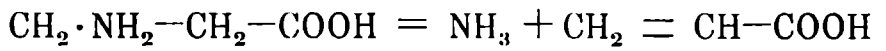
α- амінокислоти, або їх естери пускають легко з 2 молєкул 2 молєк. води (згл. алькоголю у естерів) і перемінюються

на ціклічні ангідріди, діаміди, які називаються дікетопіперазінами, напр.



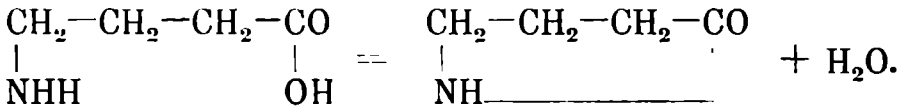
2 мол. глікокольестеру — глікокольангідрід (2-, 5- дікетопіперазін).

β-амінокислоти відщеплюють легко з молєкули аммоніяк і перемінюються на ненасичені кислоти:



β-амінопропіанова кисл. — акрільова кисл.

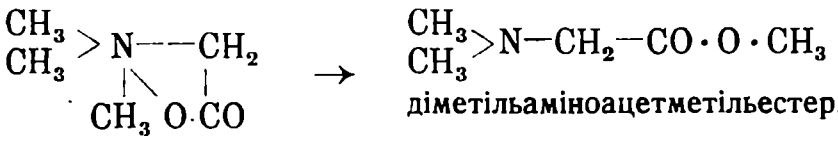
γ-, і δ-амінокислоти витворюють легко нутрішні ангідріди, т. зв. ляктами, ціклічні аміди, анальогічні ляктонам оксікислот:



γ- аміномасляна кисл. — γ- бутіроляктам (пірролідон).

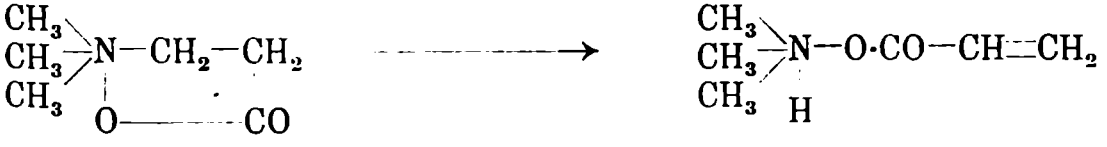
Ці реактівні ріжниці виступають ще більше наглядно у зовсім алькільованих амінокислот, властивих бетаінів при загріванню:

α-бетаіни перемінюються на естери терціарних амінокислот:



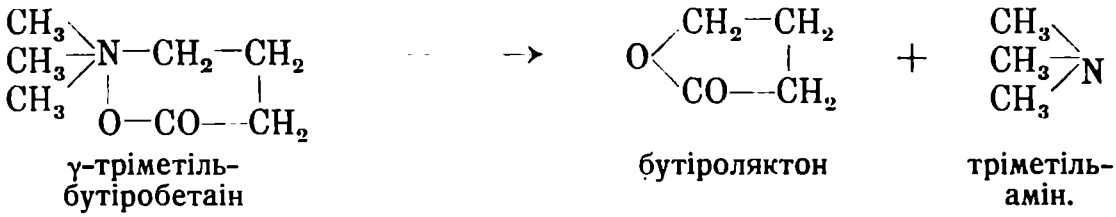
бетаін. — діметільаміноацетметільестер.

β-бетаіни, напр. пропіобетаін перемінюється па ізомер: сіль тріметільаміну і кислоти акрільової:



тріметільпропіобетаін — тріметільамінакрілят.

γ-бетаіни, напр. бутіробетаін розпадається на бутіроляктон і тріметільамін:



Біольогічно важні амінокислоти є такі:

1. Моно-аміно- і аміно-оксікислоти.

Ґлікоколь, ґліцін, кислота амінооцтова, аміноетанова

$$\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\cdot NH_2\end{matrix} \quad \text{або} \quad \begin{matrix}CO—O\\|\quad\quad|\\CH_2—NH_2.\end{matrix}$$

Витворюється при розщепленню каруку (= κόλλα); з цеї причини, і що є солодкий (= γλυκύς) має назву ґлікоколь. Твориться при розщепленню теж инших протеінів кислотами або иншими гідроліїтичними методами; дальше при розкладі кислот гіппурової, ґлікохольової, також мочової і и. т. зв. пурінів. Найліпше добувається варенням гіппурової кислоти, яка находиться особливо гойно в кінській мочи з кислотою сільною. Гіппурова кислота (бензоільґлікоколь гл. ряд аромат.) розкладається на бензоову кислоту і ґлікоколь:

$$C_6H_5—CO—NH—CH_2—COOH + H_2O =$$

гіппурова кислота

$$= NH_2—CH_2—COOH + C_6H_6—COOH.$$

бензоова кисл.

Ґлікоколь творить великі, тверді ромбічні крісталли, солодкого смаку, легко розпустні у воді, нерозпустні в алькоголю і в етеру.

Саркозін, метілґлікоколь $\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2—NH(CH_3)\end{matrix}$ або $\begin{matrix}CO—O\\|\quad\quad|\\CH_2—NH_2(CH_3)\end{matrix}$

витворюється при розкладі кафеіну і креатіну (гл. ці). Сінтетично виробляється з монохльороцтової кислоти і метільаміну:

$$CH_3\cdot NHH + ClCH_2—COOH = HCl + CH_3\cdot NH\cdot CH_2—COOH.$$

Ромбічні кристалли, т. таня 210°, легко у воді розпустні.

Тріметільглікоколь, бетаін, оксіневрін стор. 119.

α-амінопропіонові кислоти, аляніни $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$.

d-**алянін** або право-алянін витворюється як продукт розщеплення каруку, шовку і и. протеінів. Сінтетично вироблений (з α-бромпропіонової кислоти аммоніаком) є оптично нечинний, але єго можна розщепити на чинні компоненти. Присутністю асімметричного (середного) атому вугля висвітлюється ця стереоізомерія.

β-амінопропіонова кислота $CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}-COOH$, є знана лише штучно вироблена з β-йодпропіонової кислоти аммоніаком. Існує, як розуміється, лише одна.

Аміномасляні кислоти $C_3H_6(NH_2)-COOH$ є знані 3 штучно вироблені.

α-аміномасляна кислота $CH_3-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$ витворюється мабуть з протеінів.

Аміновалеріанові кислоти $C_5H_{11}NO_2$ можуть бути дуже ріжні.

d-**валін, α-аміноізовалеріанова кислота**

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

витворюється в малій кількості при розщеплюванню протеінів. Кристалли гіркавосолодкі. При гниттю протеінів витворюється:

δ-аміновалеріанова кислота $CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}-COOH$.

З численних ізомерних

амінокапронових злук є знані і між продуктами розщеплення ріжних протеінів помічен:

l-**левцін, α-аміноізокапронова,** α-амінобутільоцтова кислота: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$; кристаллізує в лискучих листочках, т. таня = 270°; відхилює рівень полярізованого св.тла в ліво. Цей від давна знаний лєвцін можна також штучно виробити (в ра-

цемічній формі) напр. з ізовалєральдегіду, ціановодня і аммоніаку і змиленням ціаніду (пор. реакцію 2. стор. 202.)

l-лєвцін находиться між продуктами розкладу усіх протеінів і альбуміноідів кислотами, алькаліями і гниттям — тому находиться в бруді нашкірнім (з розложеного наскірку) і у вовні, в богатьох орґанах і в мочи при затроєнню фосфором і при прудкій атрофії печінки.

Єго помічено також у комашні, у павуків і раків. Також в ростинах часто доказано єго присутність.

Левцінімід $C_4H_9-CH-NH-CO$ / $CO-NH-CH-C_4H_9$ найдено побіч лєвціну між продуктами розщеплення протеінів. Крісталлізує в довгих голках і легко сублімує. Тому що є ангідрідом лєвціну, є можливо, що витворюється з него секундарно.

d-ізолевцін, β-метіль-етіль-α-амінопропіонова кислота:

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH-CH(NH_2)-COOH$ найдено насамперед у мелясcі а опісля між продуктами розщеплення протеінів. Подібно як з валіну витворюється ізобутільалькоголь, а з лєвціну ізоамільалькоголь, твориться з ізолєвціну д р і ж д ж а м и активний амільалькоголь (пор. стор. 69.), з котрого навпаки можна виробити ізолєвцін сінтетично.

Є до лєвціну так подібний, що є тяжко їх відділити.

d-норлевцін, α-амінокапронова кислота

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ізольовано з продуктів розщеплення протеінів, які є в нерв.й тканці. Крісталлізує в 6-боких листочках, скупленних на друзи.

l-серін, α-аміно-β-оксіпропіонова кислота, о к с і а л я н і н

$CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$ витворюється як продукт розщеплення декотрих протеінів. Пр зматичні крісталли, легко розпустні у воді.

l-шпараґова, аспараґінова, аміноянтарова кислота:

$COOH-CHNH_2-CH_2-COOH$ витворюється з протеінів і альбуміноідів і находиться в мелясcі. Ромбічні прізми.

Аспараґін є кислий амід шпараґової кислоти:

I. $CO\cdot NH_2$ | CH_2 | $CH\cdot NH_2$ | $COOH$

II. $CO\cdot NH_2$ | $CH\cdot NH_2$ | CH_2 | $COHH$.

Звичайний аспараґін (злука I.) є дуже розповсюджений в ростинах в деяких періодах їх розвою. Витворюється ту розкладом протеінів а в иншім періоді розвою витворюються з него протеіни. Єго найдено насамперед в шпараґах (Asparagus officinalis) і з відси походить єго назва. Є це ліво-злука. Право-злуку найдено в лупінах. Обі відміни кристаллізують в ромбічних ліво- і правогемідричних кристаллах. Перша є солодка, друга ні.

Окрім цего є знана також злука структури II., яка не є ще близше досліджена.

d-ґлютамінова, α-аміноґлютарова кислота витворюється з протеінів і альбуміноідів. Кристаллізує в ромбічних тетраедрах, мало у воді розпустних. Найбільше характеристична злука єї є хльоргідрат, який кристаллізує в великих досках.

$COOH$ | CH_2 | CH_2 | $CH\cdot NH_2$ | $COOH$

Ґлютамін є моноамід ґлютамінової кислоти, гомольоґ аспараґіну $C_3H_5(NH_2)(CONH_2)(COOH)$; находиться побіч аспараґіну (неактівний) в буряках і и. ростинах.

β-оксіґлютамінова, α-аміно-β-оксіґлютарова кислота:

$COOH$ | $CH\cdot NH_2$ | $CH\cdot OH$ | CH_2 | $COOH$

цю злуку було найдено між продуктами розщеплення казеіну. Кристаллізує в прізмах, легко розпускається у воді, розчин відхилює рівень полярізованого світла в право Редукцією перемінюється на кислоту ґлютамінову.

2. Амінокислоти, які містять сірку.

Таврін, аміноетансульфокислота находиться в жовчи сполучений з кислотою холялевою на таврохольову кислоту

$CH_2\cdot NH_2$ | $CH_2\cdot SO_2\cdot OH$

і вільний в змісті кишковім і в ріжних звірячих орґанах. Кристаллізує в великих, лискучих кліноромбічних стовпцях, розпускається в горячій воді легко, в студеній мало, в алькоголю

зовсім ні. Сінтетично можна єго виробити з хльоретільсульфокислоти аммоніаком:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot Cl \\ | \\ CH_2\cdot SO_2\cdot OH \end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{l} CH_2\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2\cdot SO_2\cdot OH \end{array} + NH_4Cl.$$

Кислотою нітрітовою перемінюється на ізетіонову кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2\cdot SO_2\cdot OH \end{array} + NO_2H = \begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot SO_2\cdot OH \end{array} + N_2 + H_2O.$$

Цістеіни і цістіни. Вже від давна є знані дуже рідкі мочові камінці, які складаються з майже чистого цістіну. Дальше були знані випадки рідкої особливої хороби, при котрій хорі виділяють мочою цістін (цістінурія). Аж в новітнім часі показалося, що цістін витворюється як продукт розщеплення протеінів і альбуміноідів учинком кислот і що сліди єго находяться в органах звірячих і мабуть в мочи здорових.

Діланням водня при зроду розкладається цістін на 2 молекули цістеіну.

Цістеін і цістін можуть являтися в оптично-ізомерних формах: d-, l- і r-. В природі находяться лише ліво-злуки.

l-**цістеін** єсть α-**аміно-β-тіопропіонова кислота:**

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}COOH, \\ |\quad| \\ SH\quad NH_2 \end{array}$$

l-**цістін** єсть дісульфідом цістеіну:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}COOH \\ |\quad| \\ S\quad NH_2 \\ | \\ S\quad NH_2 \\ |\quad| \\ CH_2{-}CH{-}COOH. \end{array}$$

Констітуція цістеіну виводиться як зі сінтез, напр. з α-аміно-β-хльорпропіонової кислоти баріумгідросульфідом:

$$2\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}COOH \\ |\quad| \\ Cl\quad NH_2 \end{array} + Ba(SH)_2 = BaCl_2 + 2\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}COOH, \\ |\quad| \\ SH\quad NH_2 \end{array}$$

так і з продуктів оксідації: цістеін оксідується на:

цістінову кислоту, α-аміно-β-сульфопропіонову кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2—CH—COOH, \\ \quad | \quad | \\ HO\cdot SO_2 \quad NH_2 \end{array}$$

котра відщепленням CO_2 перемінюється на таврін.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH—COOH \\ \quad | \quad | \\ HO\cdot SO_2 \quad NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ \quad | \quad | \\ HO\cdot SO_2 \quad NH_2 \end{array} + CO_2$$

При оксідації у воздусі твориться з цістеіну цістін, який, як уже було згадано, воднем при зроді дає цістеін.

Недавно виникла думка, що в природі є ще другий ізомерний цістін (β- аміно- α- тіопропіонова кислота), але опісля показалося, що ця думка не є покищо на певне доказана.

Цістін кристаллізує в безбарвих, тоненьких, шестибічних табличках; не розпускається у воді, алькоголю і етеру і кислоті оцтовій, але легко розпускається в мінеральних кислотах і в алькаліях. Е оптично активний: відхилює рівень полярізованого світла сильно в ліво. Загріванням з кислотою сільною перемінюється ліво-злука на рацемічну, неактівну і на право-злуку; при загріванню з лугом витворює алькалісульфід. З алькаліами і кислотами витворює соли; кислотою фосфорвольфрамовою можна цістін з кислого розчину квантітативно вилучити.

3. Діамінокислоти.

Діаміноцтова кислота $CH(NH_2)_2—COOH$ находиться між продуктами розщеплення казеіну. Ілізматичні кристалли, які розпускаються легко у воді; в алькоголю є нерозпустні.

d-Орнітін, α-, δ-**діаміновалеріанова кислота**

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH_2—CH—COOH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ NH_2 \qquad\qquad NH_2 \end{array}$$

витворюється з аргініну (гл. цей) варенням з барітовою водою. Найсамперед виробив єго Jaffe з **орнітурової кислоти,** котра виділяється мочом у птаства, котрому було дано бензоову кислоту C_6H_5COOH, яка здружується з орнітіном на орнітурову кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH_2—CH—COOH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ NH \qquad\qquad NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CO \qquad\qquad CO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_5 \end{array}$$

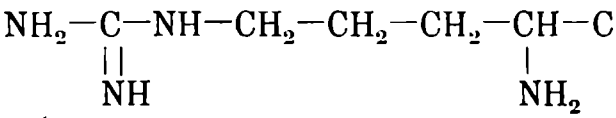
т. є. дібензоільорнітін, або α-δ-дібензоіль-діаміновалеріанова кислота.

Витворюється секундарно (з арґініну) при розщепленню протеінів.

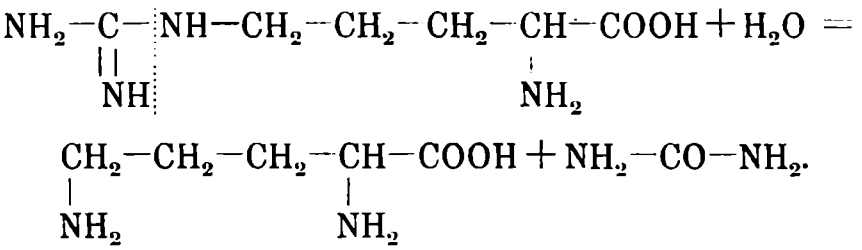
Сінтетично вироблена (стор 203.) кислота є рацемічна.

Сиропова матерія, алькалічної реакції, яка витворює кристаллічні соли.

d-арґінін, δ-ґуанідо- α-аміновалеріанова кислота



находиться в богатьох ростинах, в деяких органах звірячих; витворюється теж як продукт розщеплення протеінів. При загріванню з барітовою водою повстає з арґініну орнітін і карбамід $H_2N-CO-NH_2$:

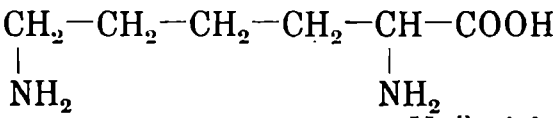


Арґінін витворюється сінтетично з ціанаміду $CN \cdot NH_2$ сполученням з орнітіном (пор. ґуанідін).

Кристаллізує, в прізмах і табличках, розпускається легко у воді, реагує алькалічно, творить з кислотами соли, з деякими солями подвійні соли, які кристаллізують.

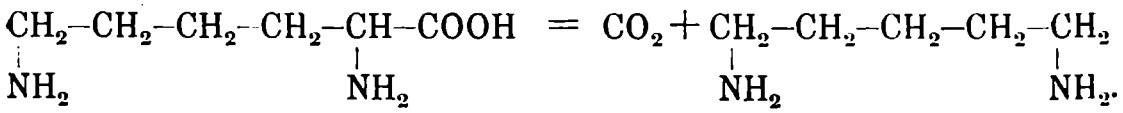
Окрім цеї право-злуки одержано при травленню фібріну рацемічну злуку, яка при розщепленню ензімом арґіназою дала ліво-злуку, побіч право-злуки.

d-лізін, α-ε-діамінокапронова кислота



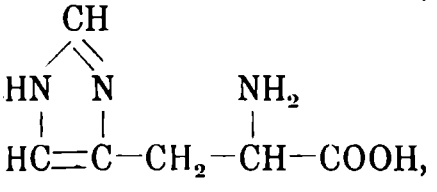
витворюється як продукт розщеплення. Цей лізін є право-злукою, яка рацемізується барітовою водою. Сінтетичний є також рацемічний.

Лізін не кристаллізує, розпускається легко у воді, реагує алькалічно, творить соли, з котрих декотрі кристаллізують. При гниттю дає (по відщепленню CO_2) кадаверін (пентаметілєндіамін) (спор. 151.):



З бензоільхльорідом (і лугом) дає **лізурову кислоту**, анальоґічну орнітуровій кислоті, т. є. дібензоільлізін.

l-**гістідін, α-аміно-β-імідазольпропіонова кислота**



витворюється як продукт розщеплення білковин. Кристаллізує в безбарвних голках або табличках, розпускається легко у воді, реагує алькалічно. Водний розчин відхилює рівень полярізованого світла в ліво, розчин в сильній кислоті в право; з метільалькогольом і сільною кислотою дає кристаллічний метільестер. (Гл. імідазоль).

Аргінін, лізін і гістідін називаються теж **гексоновими засадами.**

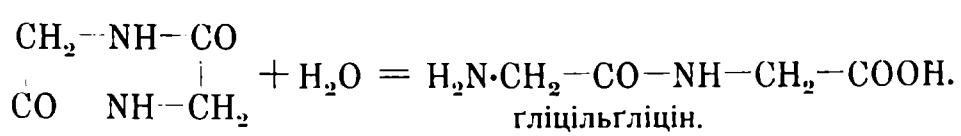
О инших гетероціклічних і ароматичних амінокислотах буде бесіда пізнійше.

Поліпептіди.

Амінокислоти витворюються при розщепленню протеінів. Треба собі уявляти, що великанська молєкула протеіну складається з великого числа молєкул амінокислот разом сполучених на одну молєкулу. О тім буде бесіда в біольогічній хемії. На цім місци слід лише коротко зазначити, що спроби сінтетичного виробу хоть не самих протеінів, але більше простих продуктів, які витворюються при травленню протеінів, т. зв.: альбумоз або пептонів роблено цим способом, що сполучувано 2, 3, 4, 5, 6 і навіть кільканайцять молєкул амінокислот однакових або ріжних в одну молєкулу. В новійшім часі досліджував це питання з найбільшим успіхом Emil Fischer, який ці згадані злуки амінокислот назвав **ді-, трі-, тетра-, пента-** і тд. — **пептідами,** загалом **поліпептідами** і випрацював де кілька метод сінтетичного виробу цих злук.

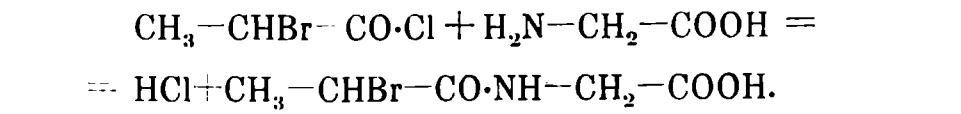
Перший діпептід, який штучно виробив, був гліцільгліцін. Метода виробу була така: Глікокольетільестер розкладається легко на алькоголь і гліцінангідрід (дікетопіперазін, стор. 205.).

Гліцінангідрід діланням розріджених алькаліїв приймає воду і перемінюється на гліцільгліцін (діпептід):



гліцільгліцін.

Инша метода залежить на учинку хльоріду гальокислоти, напр. бромпропіонільхльоріду на амінокислоту напр. глікоколь; при цім витворюється бромпропіонільгліцін:



Учинком аммоніаку на бромпропіонільгліцін заступається Br аміноскупленням і твориться діпептід: аланільгліцін.

$$CH_3—CHBr—CO—NH—CH_2—COOH + 2\,NH_3 =$$
$$= CH_3—CH(NH_2)—CO—NH—CH_2—COOH + NH_4Cl.$$

Поновленим учинком бромпропіонільхльоріду на одержаний діпептід дістанеться тріпептід аланільаланільгліцін і т. д.

Теж загріванням богатьох естерів амінокислот або низших поліпептідів вибавляється 1. мол. алькоголю з 2. мол. естеру і витворюється поліпептід. Напр. метільестер тріпептіду діґліцільгліціну витворює так метільестер гексапептіду:

$$NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$$
$$+ H\,NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$$
2 мол. естеру тріпептіду
$$= CH_3\cdot OH + NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$$
1 мол. естеру гексапептіду.

Змиленням естеру повстає гексапептід.

Продовження ланцюга амінокислот можна осягти також з другого кінця амінокислоти, від скуплення карбоксільового. Переміною амінокислот або пептідів на хльоріди кислот (колоченням амінокислоти або пептідів з ацетільхльорідом і фосфорпентахльорідом) витворені гідрохльоріди цих хльорідів амінокислот (стор. 213.), згл. пептідів сполучуються дуже легко з амінокислотами або з пептідами згл. з їх естерами на висші пептіди.

Напр. хльорід α-бромізокапронільгліціну реаґує з гліцінестером так:

$$C_4H_9—CHBr—CO—NH—CH_2—CO\cdot Cl + 2\,NH_2—CH_2—CO\cdot O\cdot C_2H_5 =$$
$$= C_4H_9—CHBr—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 +$$
$$+ HCl\cdot NH_2—CH_2—COO\cdot C_2H_5.$$

Витворений естер по змиленню і учинку аммоніаку дає лєвцільгліцільгліцін:

$$C_4H_9—CH(NH_2)—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH.$$

Треба ще запримітити, що декотрі поліпептіди одержані при розкладі білковин були такі самі як поліпептіди штучно вироблені, напр. гліціль-d-алянін, d-аляніль-l-лєвцін і и.

Сінтеза поліпептідів поступила так далеко, що було напр. вироблено октадекапептід, який складався з 18. молєкул амінокислот і поліпептід зложений з 19. молєкул амінокислот разом

зчеплених; молєкулярна вага першого виносила 1213 і відповідно теорії може він явитися в 816, другий в 3876 ізомерних формах.

Важна є також обставина, що сінтетично вироблені поліпептіди, виказують в ріжних напрямах зовсім подібні власности як природні пептони: дають подібні квалітативні реакції і розкладаються так само на амінокислоти.

Біольогічні реакції поліпептідів є зовсім залежні від упорядження амінокислот в ланцюгу, від якости амінокислот, від довжини ланцюга а особливо від конфіґурації молєкул, як показалося це при досвідах з ензімами протеолітичними (гл. ензіми) і при кормленню звірят поліпептідами.

Вугльогідрати.

(Вугльоводани.)

Назва „вугльогідрати“ походить ще з того часу, коли хеміки знали лише процентовий склад, зглядно емпіричну формулу найбільше в природі розповсюджених злук з цеї кляси орґанічних матерій, але не знали ще констітуції їх. Вони деф нювали вугльогідрати як злуки, котрі мають в молєкулі 6 атомів вугля або мультіплюм цего числа а водень і кисень в пропорції як у воді, т. зн. на 2 атоми водня 1 атом кисня.

Напр.: $C_6H_{12}O_6$ грозновий цукор,
$C_{12}H_{22}O_{11}$ тростиновий цукор,
$(C_6H_{10}O_5)_n$ крохмаль ітд.

Ця дефініція і назва не є ані відповідна ані достаточна, тому що також у иных орґанічних злук є така сама пропорція атомів водня і кисня, хоть ці злуки не є вугльогідратами, напр оцтова кислота $C_2H_4O_2$, молошна кислота $C_3H_6O_3$ ітд. а з другої сторони є також вугльогідрати, у котрих ця пропорція є инша, напр. у цукру рамнози $C_6H_{12}O_5$.

Дальше є тепер знані вугльогідрати не лише з 6., згл. кілька разів більшим числом атомів вугля, але також з 2., 3, 4., 5., 7., 8. ітд., атомами вугля в молєкулі, або з кількакроть більшим числом.

Вугльогідрати, що находяться в природі, котрі пізнано насамперед містять в молєкулі 2×6, 3×6, 4×6 ітд. атомів вугля; їх названо *полісаххаридами*. При загріванню з розрідженими кислотами вони приймають елємепти води, „гідролізуються“ і розщепляються на злуки з 6. атомами вугля в молєкулі, котрі названо *моносаххарідами*, напр.:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

На основі новійших дослідів, особливо E. Fischer-a є моносаххаріди злуками вугля, водня і кисня, котрі містять в молєкулі звичайно більше скуплень гідроксільових, алькогольових, і одно скуплення альдегідове, або кетонове. Моносаххаріди є отже *алькогольоальдегідами, гідроксіальдегідами*, або *алькогольокетонами, гідроксікетонами.* Полісаххаріди є ангідридами моносаххаридів, які витворюються з 2, 3 або і більше однакових або ріжних молекул моносаххарідів кондензацією.

Таким чином розділюються вугльогідрати на:

Моносаххаріди,
Дісаххаріди, т. є. ангідріди 2. молєкул моносаххарідів,
Трісаххаріди, „ „ 3. „ „
Полісаххаріди „ більше „ „

Вугльогідрати належать до найважнійших орґанічних злук як в напрямі практичнім так і теоретичнім.

Моносаххаріди.

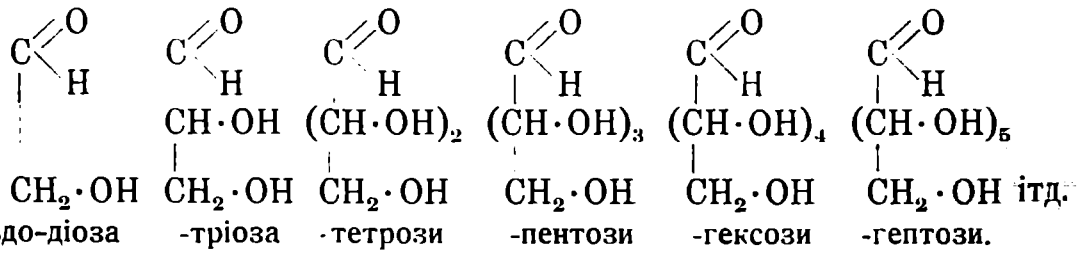
Називаються також *монозами.*

Загальні хемічні власности. Моносаххаріди є прості алькогольоальдегіди або алькогольокетони; перші називаються *альдозами,* другі *кетозами.*

Кожний моносаххарід означується закінченням „оза“ і числом, яке визначує число атомів вугля, згл. число алькоголічних скуплень разом з одним альдегідовим або кетоновим скупленням в молєкулі: пентоза, гексоза, гептоза ітд. Щоби визначити хемічні прикмети моносаххаріду є назва дальше комбінована: *альдогексоза, кетогексоза* ітд.

Тепер є знаних моносаххарідів коло 50; з них найдено в природі біля 10 а решту вироблено сінтетично. Теперішними сінтетичними методами можнаби виробити і сотки цих злук, які можуть виступати в ріжних відмінах. Усі вони мають асімметричні атоми вугля, з числом котрих число можливих стереовідмін дуже скоро зростає. В цій клясі хемічних злук є отже дуже велике багатство найріжнійших форм.

Гомольоґічний ряд альдоз зачинає глікольальдегідом (глікольозою), ряд кетоз дігідроксіацетоном:



альдо-діоза -тріоза -тетрози -пентози -гексози -гептози.

$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	$CO_2 \cdot OH$
CO	CO	CO	CO	CO
$CH_2 \cdot OH$	$CH \cdot OH$	$(CH \cdot OH)_2$	$(CH \cdot OH)_3$	$(CH \cdot OH)_4$
	$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$ ітд.
кето-тріоза	-тетрози	-пентози	-гексози	-гептози

Моносаххаріди є в близкім відношенню до більш вартісних алькоголів, котрі витворюються з моносаххарідів **при редукції** діланням водня при зроду. Скуплення альдегідове або кетонове, яке мають в молекулі, перемінюється на алькогольове, напр.:

$CH_2-CH-CH-CH-CH-C=O$ + $2H$ → $CH_2-CH-CH-CH-CH-CH_2$

OH OH OH OH OH H — OH OH OH OH OH OH

альдогексоза — гексіт.

$CH_2-CH-CH-CH-C-CH_2$ + $2H$ → $CH_2-CH-CH-CH-CH-CH_2$

OH OH OH OH O OH — OH OH OH OH OH OH

кетогексоза — гексіт.

Зовсім анальогічно витворюються з пентоз пентіти з тетроз тетріти ітд.

При осторожній **оксідації альдоз** перемінюється їх альдегідове скуплення на карбоксіль і витворюються **односитні поліалькогольокислоти;** при більш енергічній оксідації витворюються **двоситні поліалькогольокислоти,** тому що в цім випадку перемінюється не лише скуплення альдегідове, але також примарне алькогольове скуплення на карбоксіль, напр.:

$CH_2-CH-CH-CH-CH-C=O$ + O → $CH_2-CH-CH-CH-CH-COOH$

OH OH OH OH OH H — OH OH OH OH OH

альдогексоза — гексонова (напр. глюконова) кисл.

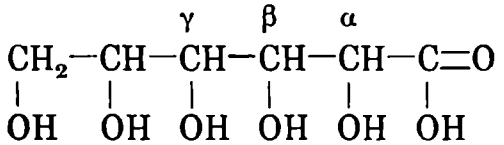
$CH_2-CH-CH-CH-CH-C=O$ + $3O$ → $HOOC-CH-CH-CH-CH-COOH$ + H_2O.

OH OH OH OH OH H — OH OH OH OH

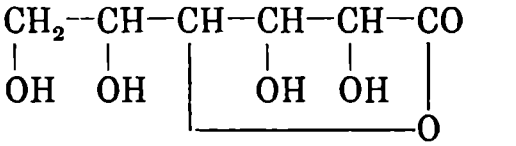
альдогексоза — тетроксідікарбонова (напр. цукрова) кислота.

З односитних алькогольокислот можна знов виробити моносаххарід так: з кислоти треба виробити лякton (стор. 164.).

Редукцією ляктону: учинком водня при зроді, витворюється знов моносаххарід, напр.:

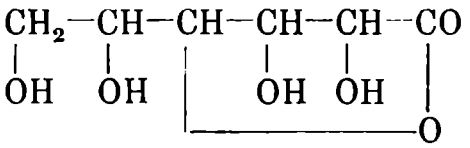


кислота ґлюконова

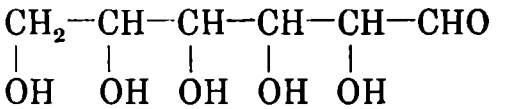


ляктон кисл. ґлюконової (ґлюкон)

H_2O



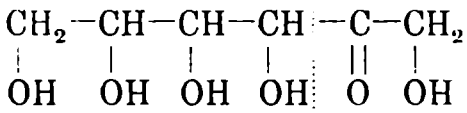
ґлюкон H_2

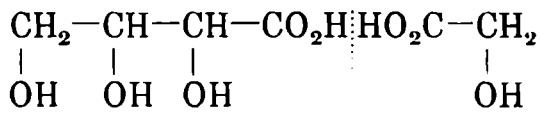


альдогексоза (ґлюкоза).

Розуміється, що кетози реаґують при оксідації відмінно наслідком инших власностий кето-скуплення (стор. 193). Витворюються кислоти, але з меншим числом атомів вугля в молекулі як первісна кетоза.

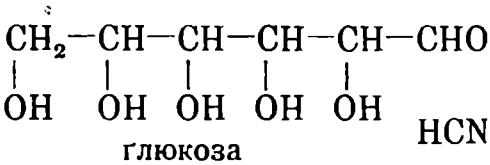
Так напр. розкладається кетогексоза фруктоза при оксідації на кислоту ерітронову і ґлікольову:



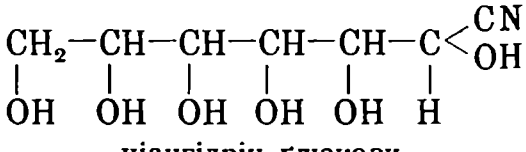


кисл. ерітронова ґлікольова.

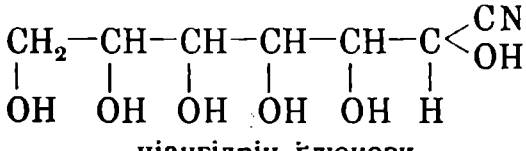
Так як усі альдегіди і кетони сполучуються теж моносаххаріди з ціановоднем HCN і витворюють **ціангідріни,** котрі змиленням перемінюються на ґідроксікислоти (стор. 160), напр.:



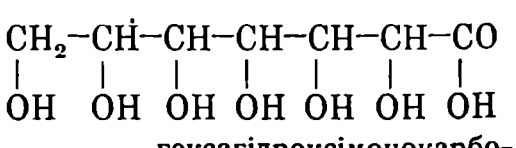
ґлюкоза HCN



ціангідрін ґлюкози.



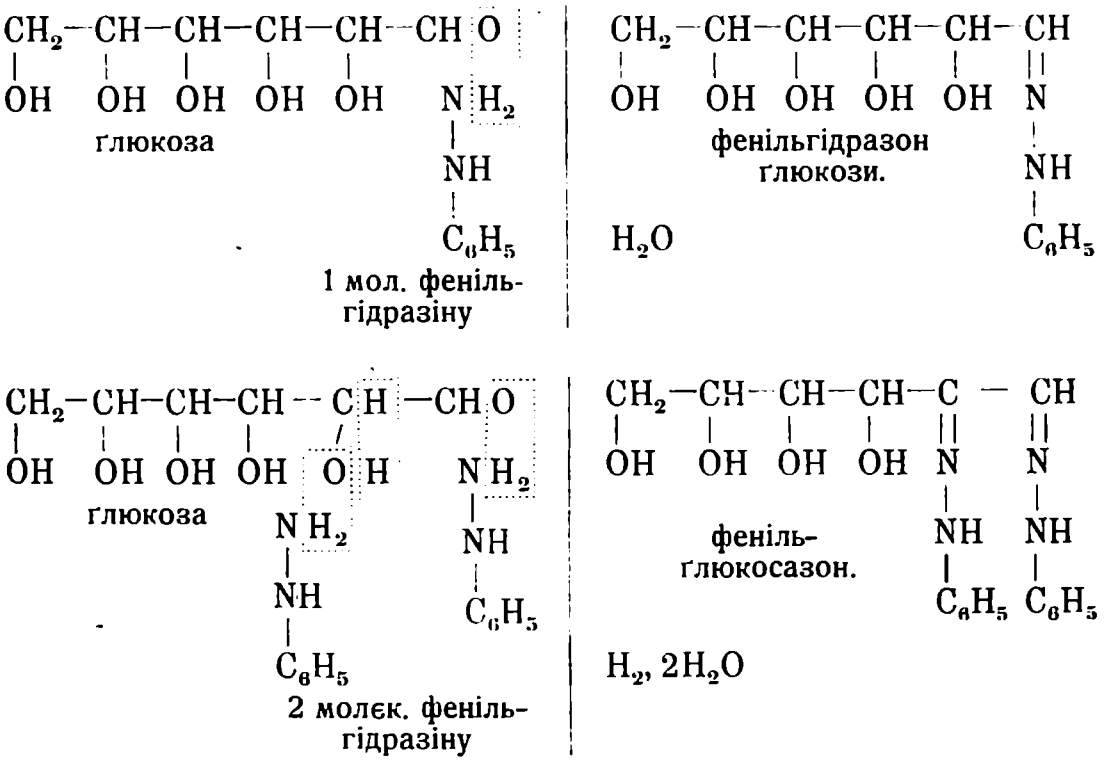
ціангідрін ґлюкози $2H_2O$



NH_3 гексагідроксімонокарбонова кисл.

Витворена кислота має в молекулі один атом вугля більше ніж первісний моносаххарід. Переміною цеї кислоти на ляктон і редукцією цего ляктону воднем при зроді, витвориться моносаххарід, котрий має о 1 атом вугля більше, як первісний моносаххарід. В наведенім випадку витворюється з гексози гептоза. Ця реакція має дуже велике значіння: реакцією ціангідріновою, змиленням ціангідріну, виробом ляктону і его редукцією можна виробляти альдози з щораз більшим числом атомів вугля в молекулі: з гексози гептозу, з цеї октозу, потім нонозу ітд.

Подібно як альдегіди і кетони сполучуються також моносаххаріди з фенільгідразіном (стор. 96), а саме одна молекула саххаріду сполучується з одною або з двома молекулами фенільгідразіну. В першім випадку творяться **гідразони,** в другім **осазони:**



При творенню гідразонів реаґує карбонільове скуплення з 1 мол. фенільгідразіну і вилучується 1 мол. води.

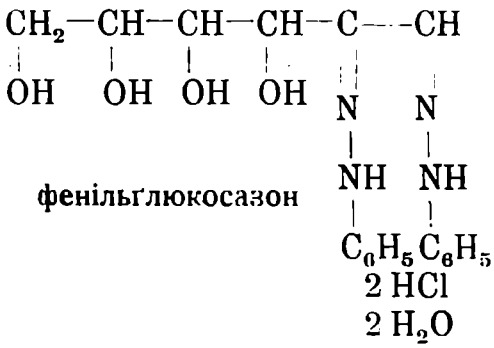
При творенню осазонів сполучується 1 мол. фенільгідразіну з карбонільом (альдози або кетози), друга зі сусідним скупленням алькогольовим, з котрого виходять 2 атоми водня і так витворюється знов карбоніль, який вяже другу молекулу фенільгідраз ну. При реакції вилучуються отже 2 мол. води. Водень вільний не вибавляється; він редукує дальшу (третю) молекулу фенільгідразіну на анілін і аммоніак.

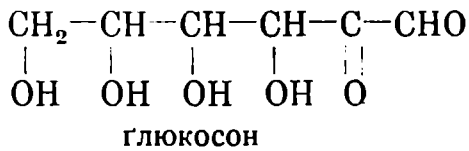
Особливо реакція осазонона є дуже важна. Вона служить до відділювання і роспізнавання моносаххаридів. Моносаххаріди розпускаються легко і кристаллізують з нечистих розчинів дуже тяжко;

як що виробити осазони їх, тоді вилучуються з розчинів цукри в подобі цих осазонів, які є тяжко розпустні і тому, що кристаллізують в кристаллах характеристичних про поодинокі моносаххаріди і виказують постійну точку таня, надаються незвичайно добре до відділювання і ідентіфікування поодиноких моносаххарідів.

Окрім того виказують осазони цікаві реакції: можна з них виробити знов моносаххаріди двояким способом.

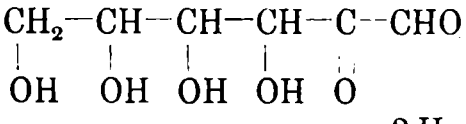
1. При загріванню осазонів з конц. сільною кислотою витворюються з них побіч фенільгідразінхльоріду **осони,** т. є. алькогольокетоальдегіди:

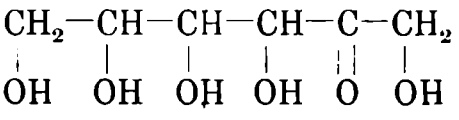




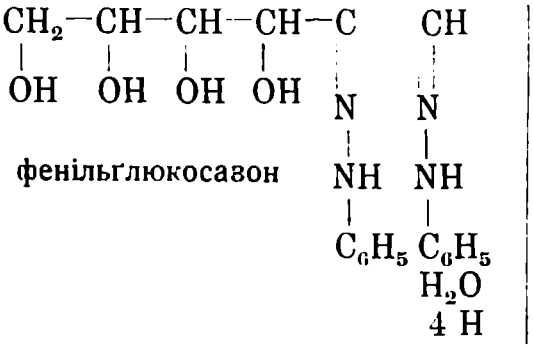
$2\ C_6H_5—NH—NH_2 \cdot HCl$
фенільгідразінхльорід.

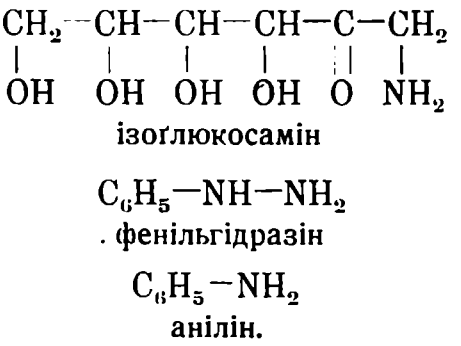
Осони перемінюються при редукції (цинком і оцтовою кисл.) на кетози:





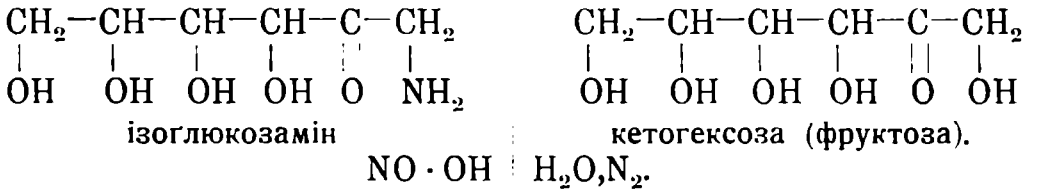
2. При редукції самих осазонів (цинком і оцтовою кислотою) витворюються побіч фенільгідразіну і аніліну, **осаміни**, амінодерівати алькогольокетонів:





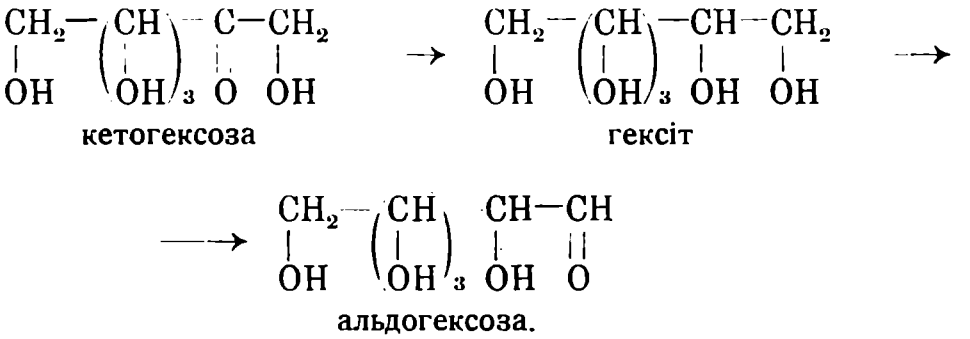
Нітрітовою кислотою перемінюється амінове скуплення оса-

міну на гідроксіль (пор. стор. 86) і твориться моносаххарід, кетоза:

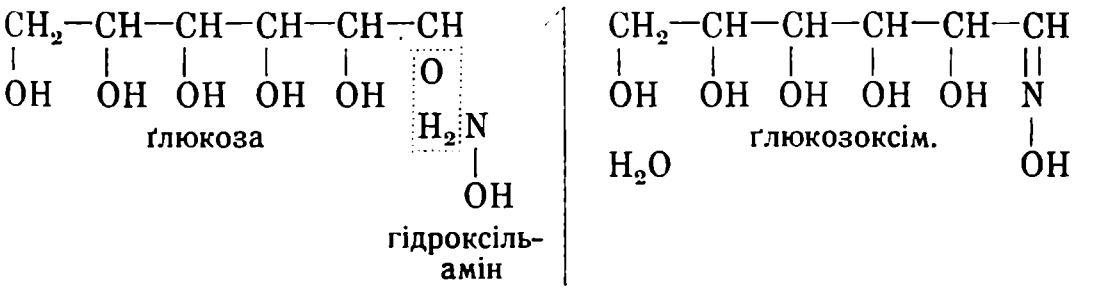


З осазонів можна отже виробляти знов моносаххаріди, але лише кетози. Осазон можна виробити з альдози або з кетози, але завсігди витвориться лише кетоза. На цій реакції є заснована метода переміни альдоз на кетози.

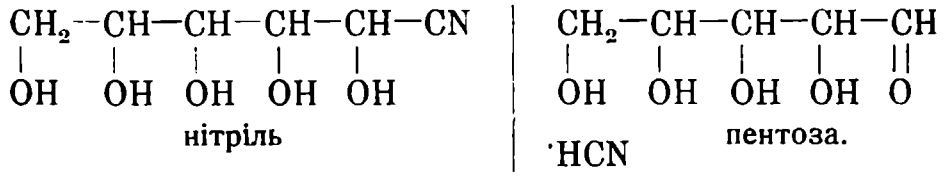
Супротивний процес: переміна кетоз на альдози, є дуже простий: кетозу треба зредуковати на поліалькоголь а цей дає при відповідній оксідації альдозу, напр.:



З гідроксільаміном витворюють моносаххаріди **оксіми,** напр.:

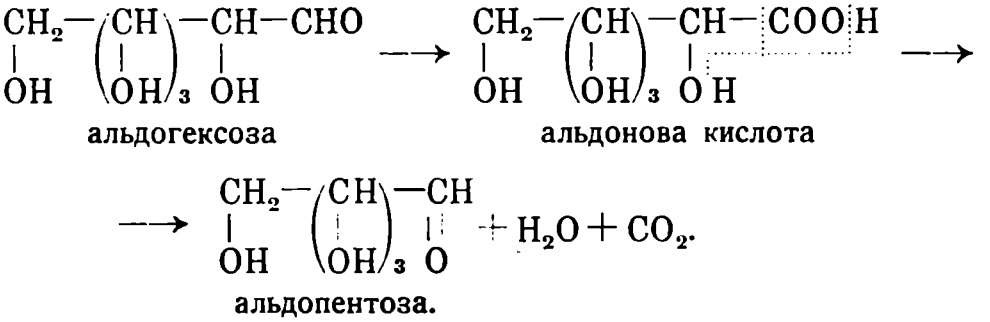


Загріванням з ангідрідом оцтової кислоти відщепляє глюкозоксім воду і перемінюється на нітріль, з котрого відщепленням ціановодня витворюється пентоза (d-арабіноза):



Таким чином можна отже з альдогексози виробити альдопентозу, висший моносаххарід перемінити на низший.

Ще простійша переміна висших моносаххарідів на низші є така: альдозу треба перемінити (оксідацією) на альдонову кислоту а її сіль вапня оксідувати пероксідом водня ($FeSO_4$ як каталізатор):



альдогексоза — альдонова кислота

альдопентоза.

Окрім наведених реакцій виказують моносаххаріди ще такі власности:

Тому що мають в молєкулах алькоголічні скуплення витворюють з ріжними неорганічними і органічними кислотами **естери,** напр. з ангідрідом оцтової кислоти ацетіляти, з нітратовою кислотою (при 0°) нітрати; з засадами витворюють **алькоголяти,** т. є. злуки з металлями, які називаються **саххаратами.**

Моносаххаріди оксідуються легко, віднімають иншим злукам кисень, мають **редукційні властности.** Напр. при загріванню з аммоніакальним розчином срібла вилучують металь в подобі „срібного дзеркала", з фелінґовим розчином червоний купрооксід ітд.

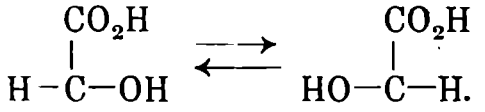
Діланням мінеральних кислот (HCl, H_2SO_4) при загріванню розкладаються моносаххаріди і забарвлюються при цім жовто аж буро: повстають т. зв. гумінові матерії; з альдопентоз твориться побіч того фуроль (гл. пентози).

Діланням розріджених алькаліїв за холоду перемінюються цукри поволі на ріжні структурні і просторові ізомери, „ізомерізуються"; напр. глюкоза перемінюється на маннозу, фруктозу і псевдофруктозу. На основі нових дослідів Nef-a творяться теж инші альдози (алльоза, лятоза) і особливі кетози (глютози), які мають —CO— скуплення на 3-тім атомі вугля (3-кетогексози).

Є це т. зв. **„ізомерізація цукрів".** Переміщенням атомів, згл. атомових скуплень в молєкулах цукрів, повстають не лише стереоізомерні цукри, але навіть цукри зовсім відмінної структури.

Ізомерізація альдонових кислот. При цій нагоді слід зазначити, що подібній ізомерізації підлягають не лише цукри, але теж альдонові, односитні кислоти, які повстають при оксідації альдоз. При загріванню їх з пірідіном або з хіноліном,

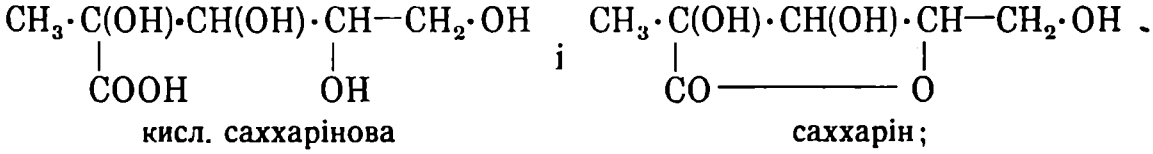
слабими гетероціклічними засадами, перемінюються на стереоізомерні злуки (епімери, Votoček) по взору:



Напр. d-ґлюконова кислота дає d-маннонову кислоту і навпаки; l-ґульонова кислота l-ідонову кислоту і навпаки; l-арабанова кислота l рібонову кислоту і навпаки. Переміщення атомів настає ту на атомі C побіч карбоксілю. (Пор. „рацемізація“ винної кислоти, стор. 193.).

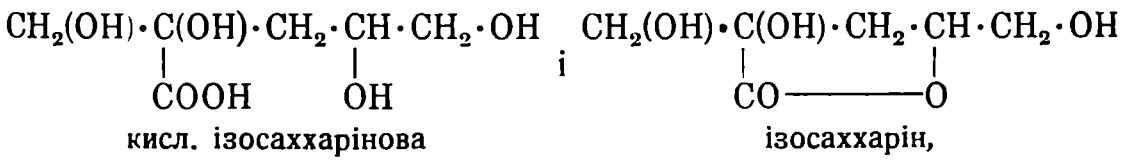
Як що алькалії ділають на цукри довший час, або як що температура є підвисшена, настає розклад цукрів: витворюються з них т. зв. **саххаріни,** богато молочної кислоти, розчини жовтіють, потім буріють аж чорніють від „гумінових“ кислот.

Згадані саххаріни є ляктонами **саххарінових кислот,** які є односитними полігідроксікислотами, відмінними від гексонових кислот. Напр. з d-ґлюкози і з d-фруктози витворюється:



кисл. саххарінова — саххарін;

з ґаляктози і ляктози твориться:

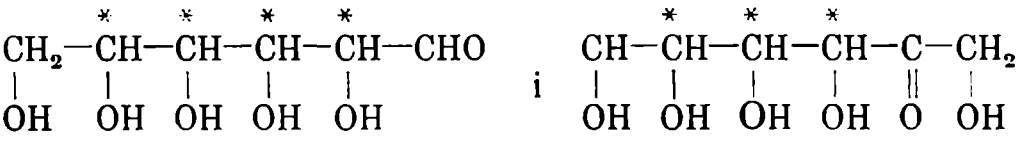


кисл. ізосаххарінова — ізосаххарін,

пара- і мета-кислоти, згл. саххаріни, які мають знов иншу структуру.

Констітуція моносаххаридів напр. гексоз є видна з таких фактів: Емпірична формула всіх гексоз є $C_6H_{12}O_6$. В молекулі кожної з них мусить бути 5 скуплень алькогольових, тому що з ангідрідом оцтової кислоти витворюють пентацетіляти. Побіч гідроксілів мають в молекулах одно скуплення альдегідове або кетонове, тому що реаґують як злуки, що містять ці скуплення: при редукції перемінюються на алькоголі, з ґ ановоднем творять ціангідріни, з гідроксільаміном оксіми, з фенільгідразіном гідразони ітд. Ланцюг гексоз мусить бути нормальний, тому що з них витворений гексіт є нормальний (при редукції йодоводнем перемінюється на нормальний гексан). З цего всього виходить, що альдогексозам і кетогексозам можуть відповідати лише перед тим наведені формули.

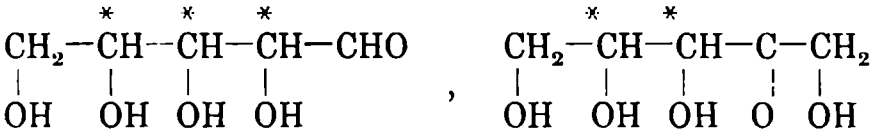
Стереоізомерія, оптичний актівітет моносаххарідів. Гексози є або альдози або кетози. В їх формулах, які були уже передтим наведені:



є асімметричні атоми вугля (означені *). Альдогексози мають 4, кетогек ози 3 асімметричні атоми вугля.

На основі стереохемічної теорії треба припускати, що ці альдогексози можуть явитися в 16 (2^4) а кетогексози в 8 (2^3) ріжних стереоізомерних формах окрім форм неактівних рацемічних (пор. стор. 18).

У инших моносаххарідів є так само: Напр. пентози, з котрих є знані від давна альдози а щойно не давно теж кетози:



Пентальдози мають 3 асімметричні атоми вугля і з цеї причини можуть творити 8 ріжних стереоізомерних форм, кетози мають лише 2 асімметричні атоми С і можуть витворити 4 стереоізомери. Подробиці гл. статтю „Конфігурація моносаххарідів".

Оптичний актівітет. Тому що моносаххаріди мають асімметричні атоми вугля, відхилюють їх розчини рівень полярізованого світла. Означені стереоізомерні форми ротують в право, инші в ліво, дальше є форми нечинні рацемічні, зложені з двох компонент контрарних і на кінець можуть бути також злуки нечинні, яких не можна розщепити, анальогічні мезовинній кислоті.

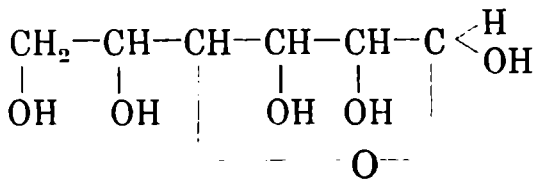
Оптичний актівітет є при означених обставинах постійний і є характеристичний про поодинокі злуки.

Могутність ротації означується ріжно. Напр. визначується кут (α), о котрий рівень полярізованого світла є відхилений, коли світло переходить розчином актівної злуки. Для порівнювання могутности ротацій ріжних злук визначується т. зв. специфічна ротація, т. є. кут ротації, який спричинив би розчин оптично чинної злуки, котрий містить 1 g єї в 1. cm^3, верствою 10 cm товстою. Специфічна ротація означується [α] і $[\alpha] = \frac{\alpha}{c.l}$; α є запримічений кут, c є кількість злуки в 1 cm^3 розчину, l є товщина верстви розчину, згл. довжина рури полярізаційного приладу, до якої дається розчин.

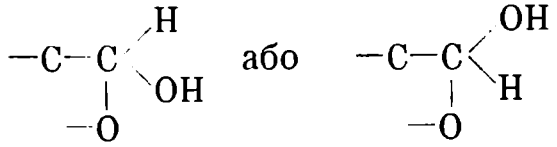
Могутність ротації змінюється з температурою, з концентрацією розчину, з розчинником і залежить також від якости світла. Найчастійше робляться досвіди при температурі 20° і при жовтім світлі натріовім, яке виказує жовту спектральну лінію D. В цім випадку означується специфічна ротація $[\alpha]_D^{20^0}$. Ротація в право означується + , в ліво — .

Мутаротація. У ріжних моносаххарідів було помічено, що їх розчини щойно зготовлені виказували більшу або меншу ротацію ніж по якімсь часі, т. зв. мутаротацію (mutare). Частійше можна помітити „біротацію", т. є. збільшену, а рідше „геміротацію", т. є. зменшену ротацію. Деколи настає уже по кількох мінутах, найчастійше аж по 24. годинах, часом ще пізнійше нормальна, постійна ротація. Загріванням розчину до вару настає ця переміна миттю.

Húdson висвітлює мутаротацію так: означені альдози можуть витворювати дві тавтомерні форми, які є геометрично ізомерні і проявляють ріжну ротацію. При розпущенню альдоз у воді перемінюється одна форма на другу і з цеї причини настає зміна могутности ротації. Згадані дві ріжні тавтомерні форми якоїсь означеної альдози можуть витворитися так, що між кінцевим атомом C (з альдегідовим скупленням) і γ- атомом C витвориться ляктонове вязання. В наслідку цего зникає карбоніль і повстає тавтомерна злука, подібна до ацеталю (півацеталь) з одним гідроксільом. Напр. тавтомерна форма d- ґлюкози, котра не має карбонілю, але має натомість гідроксіль, є така:



Таким чином стає теж кінцевий атом C асімметричним і може являтися в двох формах:



У ґлюкози, ґаляктози, ляктози і арабінози були дійсно помічені 2 стереоізомерні форми, які перемінювалися одна на другу. По розпущенню цих цукрів у воді, містить розчин обі тавтомерні форми, з котрих одна виказує більшу, друга меншу ротацію. Переміна одної на другу треває якийсь час і аж опісля настає рівноважний стан; аж тоді є ротація розчину постійна і незмінна.

Напр. Tanret виробив окрім звичайної d- ґлюкози (α- d- ґлюкози) ще другу відміну ґлюкози (β- d- ґлюкозу), яка виказувала в щойно зробленім розчині ротацію лише $[\alpha]_D = 22\,5^0$, півротацію. Початкове зменшення, згл. збільшення ротації щойно зроблених розчинів висвітлюється так, що діланням розчинника (води) перемінюється відміна високої ротації (α) по части на відміну низької ротації (β) і навпаки:

α- відміна $\rightleftarrows$ β- відміна,

так довго аж настане рівновага між обома і ротація розчину стає постійною. На кінець є ротація розчину мішанини обох відмін (α і β) у грознового цукру: $[\alpha]_D = +52{\cdot}5^0$; це є константа.

Означування оптично ізомерних моносаххарідів і їх деріватів.

Треба ще з осібна звернути увагу на спосіб означування оптично ізомерних моносаххарідів. Основою при цім є 3 ґлюкози: право-, ліво- і неактівна, рацемічна ґлюкоза, які означуються правильно: d- ґлюкоза, l- ґлюкоза і i- ґлюкоза. (dexter, laevus, inactivus). Усі инші моносаххаріди, які находяться в ґенетичній звязи з цими 3. ґлюкозами, означуються так само d-, l-, або i-, навіть тоді, як що дійсно виказують иншу ротацію, яку означують букви d-, l-, i-. Напр. з d- ґлюкози витворюється фруктоза (стор. 221.), котра відхилює рівень полярізованого світла в ліво, але вона не означується як l- фруктоза, лише як d- фруктоза, тому що ґенетично виводиться від d- ґлюкози.

Розуміється, що у ґлюкози треба було приняти конфіґурацію довільно, але опісля довільність перестає і конфіґурація усіх инших злук виводиться точно уже на основі ґенетичного відношення ґлюкоз до усіх инших злук (моносаххарідів, поліалькоголів, і кислот одно- і двоситних, які з них витворюються).

В цій книжці не є можливо виводити подрібно ґенетичне відношення поодиноких злук між собою; принагідно буде вказано лише коротко на це відношення між найважнійшими злуками.

Квашення. Инша важна власність означених моносаххарідів як також инших вуґльогідратів є, що вони діланням означених ензімів або мікробів підлягають квашенням ріжного рода, киснуть. Є дуже цікаве, що напр. здатність алькоголічного квашення мають лише ці моносаххаріди, які мають в молекулі 3, 6 або 9 атомів вугля: тріози, гексози і нонози. Але навіть з цих не киснуть усі, напр. з альдогексоз лише d-ґлюкоза, d-манноза і d-ґаляктоза, з кетогексоз лише d-фруктоза Оптичні антіподи цих цукрів не підлягають квашенню. Здатність до квашення залежить отже від хемічної констітуції і від стереохемічної конфіґурації молекул вуґльогідратів.

Так само є також з їх вартістю, як поживних матерій для звірят, виживністю.

Штучний виріб моносаххарідів. Окрім реакцій, о котрих була бесіда перед тим, при котрих витворюються моносаххаріди: оксідацією поліалькоголів, ізомерізацією з инших цукрів, редукцією ляктонів, розкладом осазонів, учинком нітрітової кислоти на осаміни і загального виробу висших гомольоґів з низших і навпаки, є ще цілий ряд реакцій, котрими виробляються моносаххаріди:

1. Розщепленням ді-, трі- і полісаххарідів; при загріванню їх з розрідженими кислотами витворюються моносаххаріди. Подробиці у поодиноких злук.

2. При осторожній оксідації ґліцеріну (HNO_3, Br) витворюється продукт, який виказує власности моносаххарідів. Єго названо ґліцерозою; він складається головно з діоксіацетону

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-CH_2 \\ \;\;| \qquad\quad\;\; | \\ OH \qquad\quad OH \end{array} \quad \text{побіч ґліцерінальдегіду} \quad \begin{array}{l} CH_2-CH-CHO \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ OH \quad\; OH \end{array}$$

і инших продуктів. Діланням розріджених алькаліїв кондензуються дві молєкули діоксіацетону на молєкулу кетогексози: α-акрози або і-фруктози.

3. Цю саму α-акрозу можна виробити з формальдегіду діланням вапяної води. При цій „адьдольовій кондензації“ (стор. 98) витворюється мішанина цукрів $C_6H_{12}O_6$, котру названо формозою; з неї відділено α-акрозу.

При реакції кондензується 6 молєкул формальдегіду на 1 мол. гексози:

$$H_2C:O + HHC:O + HHC:O + HHC:O + HHC:O + HCH:O$$

$$H_2C{\cdot}OH-CH{\cdot}OH-CH{\cdot}OH-CH{\cdot}OH-CH{\cdot}OH-CH:O$$

З водного розчину формальдегіду діланням кальціумкарбонату одержано кондензацією: побіч діози $C_2H_4O_2$ і гексози $C_6H_{12}O_6$, теж тріозу, діоксіацетон $C_3H_6O_3$ і пентозу $C_5H_{10}O_5$.

Найпростійші моносаххаріди.

Діоза, тріози, тетрози.

Найпростійшим цукром є діоза:

Ґлікольальдегід $\begin{array}{l} CH_2-CH:O \\ \;\;| \\ OH \end{array}$. Ця альдодіоза витворюється з ґліколю оксідацією гідропероксідом або з бромацетальдегіду $CH_2Br-CHO$ барітовою водою, з формальдегіду, як уже було згадано, кондензацією, в подобі солодкавого сиропу.

Ґліцерінальдегід $CH_2(OH)-CH(OH)-CH:O$, альдотріоза і **Діоксіацетон** $CH_2(OH)-CO-CH_2(OH)$, кетотріоза витворюються оксідацією ґліцеріну і кондензацією формальдегіду, як перед тим було згадано; ґліцерінальдегід твориться також з дібромакролєіну:

$$CH_2Br-CHBr-CHO + Ba(OH)_2 = CH_2(OH)-CH(OH)-CH:O + BaBr_2.$$

і-**ерітроза,** альдотетроза $CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH:O$ витворюється оксідацією поліалькоголю ерітріту (при чім твориться теж кетотетроза), кондензацією глікольальдегіду (з 2 молєкул) і формальдегіду. Загалом можна виробляти тетрози з пентоз за помічю оксімів (стор. 221.) або оксідацією вапяних солий пентонових кислот гідропероксідом (стор. 222.):

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH + O = CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH:O + CO_2 + H_2O.$$

Так само можна виробляти з гексоз пентози.

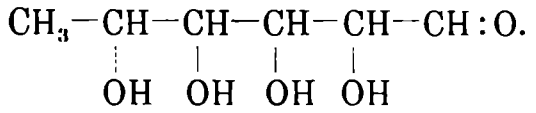
Пентози. $C_5H_{10}O_5$.

Здається, що вільних пентоз в природі загалом нема, але вони є в ростинах дуже розповсюджені в подобі полісаххарідів пентозанів $(C_5H_8O_4)_n$ арабанів, в ріжних родах гуми (напр. арабської, деревної) в пектінових матеріях, і и., з котрих витворюються гідролізою, т. є. варенням з розрідженими кислотами пентози. Є полісаххаріди, з котрих творяться лише пентози (правдиві арабани) а инші з котрих повстають теж инші цукри (гексози) як ґлюкоза, ґаляктоза Також в деяких ґлюкозідах є пентози. З новійших помічень виходить, що пентози находяться також в тілі звірячім постійно в богатьох нуклєопротеідах, з котрих складаються тканки і клітини звірячі. Вільні пентози найдено в мочи при т. зв. „пентозурії".

До тепер є знані головно альдопентози, стереоізомери, які мають однакову структуру:

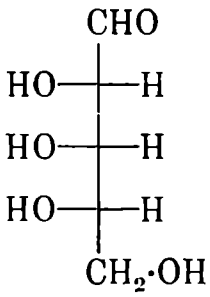
$$CH_2(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-CH:O,$$

і окрім того метільпентози:

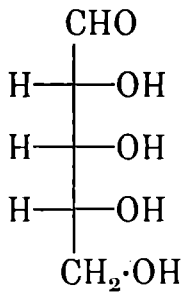


Пентози мають 3 асімметричні атоми вугля і тому можуть творити $2^3 = 8$ ріжних актівних форм і 4 рацемічні.

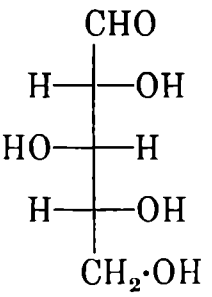
Конфіґурації пентоз є такі (асімметр. атоми С є пропущені):



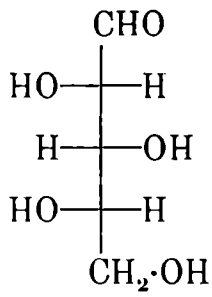
l-рібоза



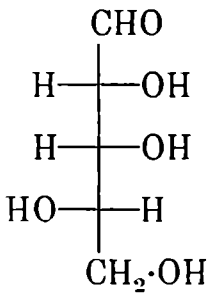
d-рібоза



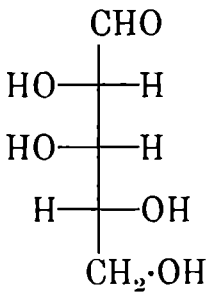
l-ксільоза



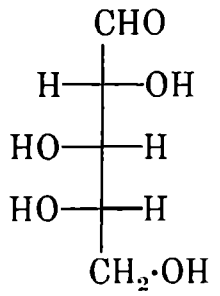
d-ксільоза



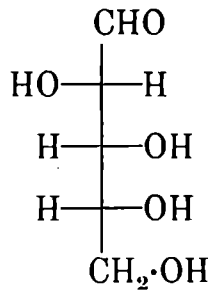
l-ліксоза (незнана)



d-ліксоза



l-арабіноза



d-арабіноза.

З цих формул легко зробити конфіґураційні формули пентітів, які творяться при редукції наведених пентоз і одно- і двоситних кислот, які повстають при оксідації цих цукрів. Порівнанням цих формул з формулами гексоз (гл. стор. 232 і 233.) виявляться ґенетичні відношення обох рядів цих цукрів, як виводяться на експериментальній основі.

Усі пентози мають власности редукційні і не є здатні до алькоголічного квашення.

Пентози відріжняються від усіх инших моносаххарідів реакцією фурфурольовою, котру виказують також пентозани. При загріванню з розрідженою сільною або сульфатовою кислотою дають фурфуроль $C_5H_4O_2$ (метільпентози дають метільфурфуроль), який з фенільгідразіном, піроґалльольом, фльороглюціном, теж барбітуровою кислотою витворює тяжко розпустні злуки. На цій основі можна пентози квантітативно визначувати.

Дуже чутлива, квалітативна реакція на пентози, метільпентози і пентозани є така: При дестілляції їх зі сільною кислотою (12%) відходить фурфуроль (згл. метільфурфуроль) який можна пізнати по інтензівно червонім забарвленню пружка паперу звохченого ксілідін- або анілін-ацетатом.

Прості пентози:

l-**Арабіноза** добувається (побіч ксільози) з арабської і черешньової гуми, з бурякових остружків (від виробу цукру) і п. варенням з розрідженою сульфатовою кислотою, відстороненням сульфатової кислоти барітом, випаруванням розчину до кристаллізації і розпущенням арабінози алькогольом. З цего розчину кристаллізує арабіноза. Прізматичні кристалли т. таня 160°. Водний розчин ротує сильно в право: $[\alpha]_D = +105^0$ (араб ноза означується помимо того як l-модіфікація наслідком ґенетичного відношення до l-ґлюкози). При редукції дає l-арабіт, при оксідації l-арабонову кислоту і накінець l-тріоксіґлютарову кислоту.

d-**арабіноза**, оптичний антіпод l-арабінози, була штучно з d-глюкози вироблена; так само

(d + l) або i-**арабіноза,** з обох актівних компонет. Т. таня 164°.

l-**ксільоза,** деревний цукор виробляється так само як арабіноза, найліпше з пиловин букових. Єї вироблено теж з соломи, з ріжного дерева, кукурудзи і п. Крісталли т. таня 145°; розчин водний ротує в право $[\alpha]_D = +19^0$. Єї можна штучно виробити з l-ґульонової кислоти і сінтезувати на гексозу l-ґульозу.

d-**ксільозу**, оптичний антіпод l-ксільози вироблено штучно з d-ґульонової кислоти; творить голчасті крісталли.

(d + l), або i-**ксільоза** витворюється змішанням обох актівних форм.

l-**рібоза** твориться при редукції ляктону l-рібонової кислоти, теж ізомерізацією з l-арабінози (розріджен. алькаліями).

d-**ліксоза** витворюється при редукції d-ліксонової кислоти а теж з d-ґаляктози відщепленням одного атому вугля.

Метільпентози:

Рамноза є, як уже перед тим згадано, метільпентозою. Находиться в дуже богатьох ростинних ґлюкозідах, з котрих витворюється ґідролізою. Творить великі одноклінні крісталли легко у воді розпустні, т. таня = 91°; $[\alpha]_D = +9^0$.

Ізо-(епі)рамноза витворюється при редукції ляктону ізорамнонової кислоти; сироп, $[\alpha]_D = -30^0$.

Ізородеоза є метільпентоза, яка повстає при гідролізі глюкозіду конвольвуліну; є оптичним антіподом ізорамнози.

Фукоза витворюється гідролізою морських водоростів Fucus; солодкі крісталли, $[\alpha]_D = -75{\cdot}6^0$.

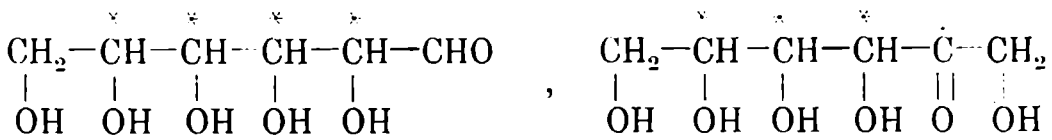
Родеоза витворюється гідролізою глюкозідів конвольвуліну і родеоретіну; є оптичним антіподом фукози. З фукозою витворює (d+l), або і-**родеозу**.

Кетопентози. $CH_2OH-(CH\cdot OH)_2-CO-CH_2\cdot OH$ є до тепер ще мало знані лише в подобі сиропів або осазонів, які одержано при оксідації пентітів (H_2O_2, PbO_2) або діланням сорбосових бактерій на ці поліалькоголі.

Гексози. $C_6H_{12}O_6$.

Ці цукри є найважнійші і найліпше досліджені моносаххаріди. В природі є гойно розповсюджені особливо в ростинах: в овощах, в нектарах цвітів, в меді ітд., в орґанізмах звірячих находяться декотрі також постійно. Витворюються з богатьох ді-, трі- і полісаххарідів гідролізою: варенням з розрідженою кислотою або діланням ензімів. Подібно витворюються також з глюкозідів. E. Fischer і инші виробили ряд гексоз сінтетично.

Гексози розділюються на альдогексози і кетогексози, які мають структурні формули уже кілька разів наведені:



Альдози мають 4 асімметричні атоми вугля, можуть отже істнувати в 16 (2^4) оптично-актівних формах, котрі творять 8 пар оптичних антіподів. Окрім того мусить ще бути 8 неактівних рацемічних злук. На стор. 232. і 233. є наведені конфіґураційні формули усіх 16. актівних альдогексоз, з котрихє до тепер 14 знаних а 2 поки що не є ще винайдені.

Кетогексози мають 3 асімметричні атоми вугля; можуть отже істнувати в 8. (2^3) етерео-ізомерних актівних і в 4. неактівних, рацемічних формах.

Усі гексози є солодкі, легко розпустні у воді, тяжко розпустні в алькоголю, нероспустні в етеру.

Гексози виказують хемічні власности, о котрих уже перед тим була бесіда (стор. 217. і слід.). До цего треба ще додати, що

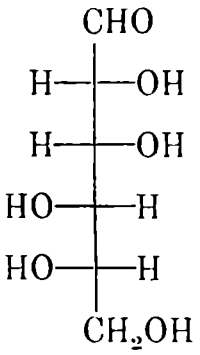
в алькоголічних розчинах діланням ґазового хльороводня витворюються етери гексоз, т. зв. ґлюкозіди алькоголів (гл. стор. 239.).

Альдогексози.

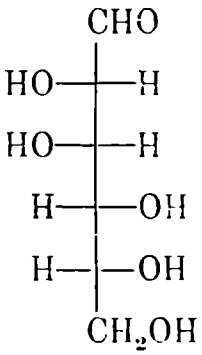
1. d-**ґлюкоза, декстроза,** глікоза, грозновий цукор, мочовий цукор, крохмалевий цукор. Цей цукор є в природі дуже розповсюджений і находиться завсігди в солодких овощах, ґрознах, фіґах ітд. в цвітах, в меді ітд., дуже часто побіч тростинового і овощевого цукру. В тілі звірячім находиться в крови 1—1·5‰, в ще меншій кількості в лімфі і в хілю, в печінці і в мязиві. Також нормальна моч містить зовсім незначні сліди цего цукру. Як що кількість єго збільшиться, настає т. зв. глікозурія — діланням декотрих отрут, напр. одноокису вугля, амільнітріту, кураре і и., по центральнім подражненню ваґуса, по проколенню дна четвертої мозкової комори (piqûre) і п., також завсігди як що є недостача кисня при диханню, так що виступають сімптоми душення. По пожиттю великої кількости грознового цукру або крохмалю, настає аліментарна глікозурія.

Конфіґурації альдогексоз.

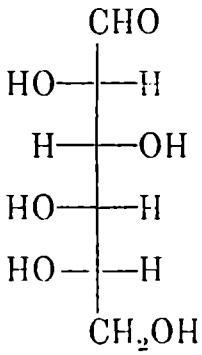
а) ряд манніту.



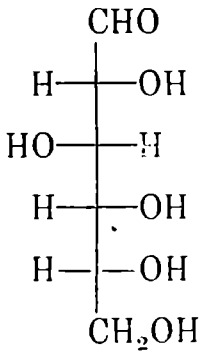
l-манноза



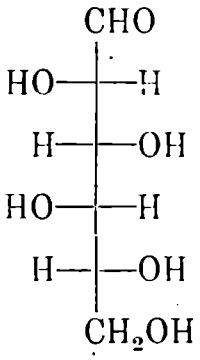
d-манноза



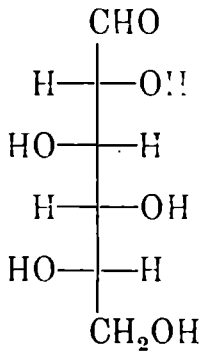
l-ґлюкоза



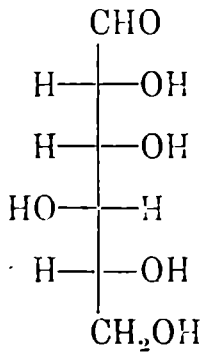
d-ґлюкоза



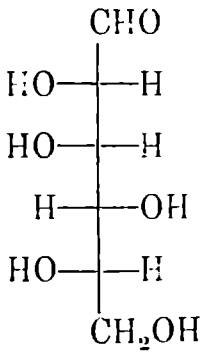
l-ідоза



d-ідоза

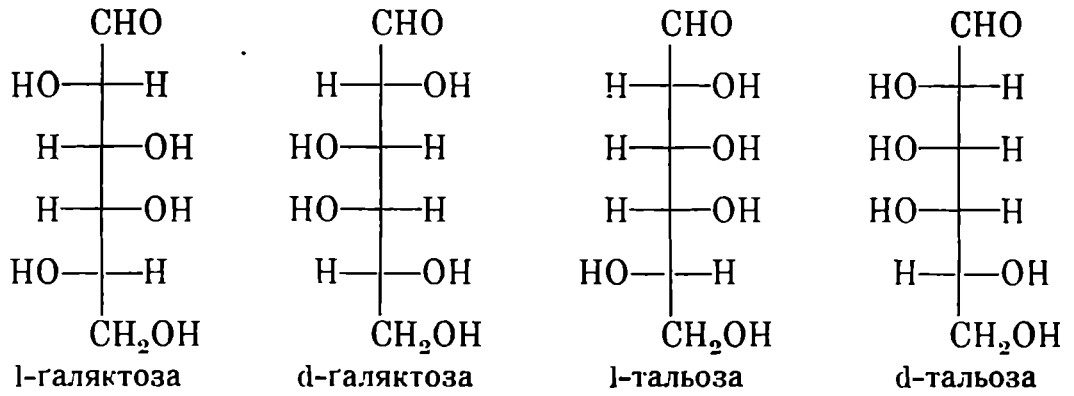


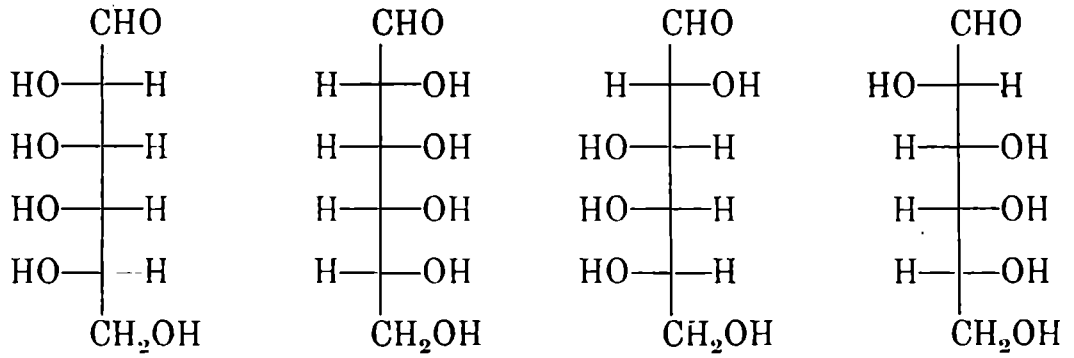
l-гульоза



d-гульоза

б) ряд дульциту.





При хоробі diabetes mellitus, цукрівці виділяється часто богато грознового цукру; в не дуже тяжких випадках 0·5—1·5%, в тяжких кілька, аж 10%. Окрім того є при цукрівці завсігди також поліурія, т. є. кількість виділюваної мочи є збільшена часом і кілька літрів за 24 годин, так що в цім часі може відійти мочою з тіла і над 1 kg цукру.

В природі находиться грозновий цукор не лише вільний, як в наведених випадках, але також і вязаний на ріжні злуки: в глюкозідах (напр. в амігдаліну), в дісахаридах (саххарозі, мальтозі, ізомальтозі), трісахаридах (раффінозі) в полісахаридах (декстрінах, крохмалю, целлюльозі, глікоґену) і и. При гідролітичнім розщепленню витворюється з них або лише сама ґлюкоза, або ще також инші моносахариди, або як з ґлюкозідів теж злуки, які не є вугльогідратами.

В лябораторіях виробляється чистий цукор грозновий гідролізою тростинового цукру алькоголічним розчином сільної кислоти: до мішанини 90% алькоголю і димлячої сільної кислоти (1000:40) загрітої в лазні на 45°—50° сипеться спорошкований тростиновий (буряковий) цукор, як довго розпускається; при цім зараз розщеплюється на глюкозу і фруктозу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

тростинов. цукор. — ґлюкоза — фруктоза.

З цего алькоголі́чного розчину по якімсь часі, в холоді вилучується — особливо як що дати до розчину кілька кріста́ллів глюкози — кріста́ллічна ґлюкоза.

Також з діабетичної мочи можна виробляти ґлюкозу, але є досить тяжко виробити з цего матеріялу зовсім чистий препарат.

Фабрично виробляється ґлюкоза з крохмалю і цей препарат називається крохмалевим цукром. Крохмаль вариться з розрідженою сульфатовою кислотою, яка опісля відсторонюється вапном або барітом; сироп відбарвляється сподіем і випаровує у вакуу. Торговельні препарати, яких уживається в цукорнях, до солодження вина ітд., містять мальтозу, ізомальтозу, декстріни, неорганічні соли і и. Уживання цего цукру до виробу артикулів поживи є часом небезпечне, тому що кислота уживана до гідролізи крохмалю містить звичайно сліди арсену, який громадиться по випаруванню розчину і лишається в цукрі.

Ґлюкоза кріста́ллізує з водних розчинів і з воднатого алькоголю з 1. молєкулою кріст. води; з метільалькоголю, з безводого етільалькоголю і з концентрованих водних розчинів при 35° кріста́ллізує безводий цукор, т. таня 146°. Є легко розпустний у воді, досить легко в метільалькоголю, в етільалькоголю тим лекше, чим більше води містить алькоголь.

Оптичний актівітет змінюється трошки з концентрацією розчину і якщо процентова кількість цукру в розчині є p, є $[\alpha]_D^{20^0} = +52{\cdot}50 + 0{\cdot}0188\ p + 0{\cdot}00052\ p^2$.

При 170° пускає 1 молєкулу води і перемінюється на глюкозан $C_6H_{10}O_5$; ще сильнійшим загріванням розкладається, буріє і видає особливий запах „карамелю“, мішанини кількох продуктів розкладу, якої уживається до барвлення лікерів і и.

Діланням алькаліїв жовтіє, опісля буріє і розкладається на ріжні продукти, між котрими є також молошна кислота, саххаріни і и. (стор. 222.).

При оксідації витворюється d-глюконова а дальше d-цукрова кислота (стор. 197.). При редукції твориться d-сорбіт (стор. 158.).

З фенільгідразіном дає d-глюкосазон, який кріста́ллізує в жовтих голках, у воді тяжко розпустних, т. таня = 204°—205°.

d-ґлюкоза підлягає легко і скоро́ алькоголічному квашенню діланням дріжджів і розкладається при цім головно на етільалькоголь і двоокис вугля (стор. 64).

Також легко підлягає молошному квашенню діланням ріжних мікробів; витворюється квасна молошна́ кислота (стор. 162). Діланням Micrococcus acidi paralactici витворюється парамолошна кислота.

При означених обставинах може молошна кислота перемінитися на масляну (масляне квашення):

$$2\,C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2.$$

Кваліятивні реакції, які служать до розпізнання грознового цукру, є засновані на ріжних власностях грознового цукру, о котрих була бесіда. Особливо численні реакції є засновані на редукційних власностях цукру. (Подробиці в аналітичній хемії.)

О тавтомерних відмінах d-ґлюкози гл. стор. 225. і 226..

2. l-**ґлюкоза** не находиться в природі; витворюється діланням водня при зроду з ляктону l-ґлюконової кислоти. Є зовсім подібна до d-ґлюкози, але ротує однаково сильно в ліво як ця в право, крісталли т. таня = 141°; алькоголічно не кисне.

3. (d+l) або i-**ґлюкоза** витворюється редукцією ляктону i-ґлюконової кислоти або змішанням d- і l-ґлюкози. Безбарвий сироп. Саххароміцетами кисне з цеї мішанини лише d-ґлюкоза а l-ґлюкоза лишається.

4. d-**маннoза** витворюється осторожною оксідацією звичайного манніту, ґідролізою полісаххаріду семініну, який є в ростинах дуже розповсюджений, особливо в шкаралупах камяного оріха; сінтетично редукцією d-маннонової кислоти натріовим амальґамом. Тверда ґіґроскопічна матерія, легко розпустна у воді; $[\alpha]_D = +14{\cdot}36^0$; кисне дуже скоро. Осазон є ідентичний з фенільглюкосазоном, тому що d-манноза і d-ґлюкоза мають однакову конфіґурацію і лише на атомі побіч альдегідового скуплення є вона инша а ця ріжница розуміється зникає, якщо витвориться осазон. Оксідацією витворюється з d-маннози d-маннонова кислота а дальше двоситна d-манноцукрова кислота.

d-маннозу можна перемінити на d-ґлюкозу за помічю d-маннонової кислоти, котра піріґіном ізомерізується на d-ґлюконову кислоту, котроі ляктон редукується на ґлюкозу.

5. l-**маннoза** витворюється ціангідріновою сінтезою з l-арабінози. Сироп, ротує в ліво, не кисне.

6. (d-+l-) або i-**маннoза** витворюється редукцією ляктону i-маннонової кислоти; безбарвий сироп, з котрого скисне лише d-манноза а l-манноза лишиться.

7. d-**ґаляктоза** витворюється ґідролізою молошного цукру побіч d-ґлюкози і з ґаляктіту $C_6H_{18}O_7$, який находиться в жовтих лупінах, також з трісаххаріду раффінози і з полісаххаріднв ґаляктозанів, які находяться в ґумах, араґ-араґу, караґеновім моху і и. а також з цереброзідів, які находяться в мозку. Сінтетично виробляється осторожною оксідацією дульціту і перемінюється при оксідації на ґаляктонову кислоту а опісля на слюзову кислоту. Редукцією перемінюється на дульціт.

Голчасті крісталли, т. таня = 168°, легко розпустні у воді, також в розрідженім алькоголю. $[\alpha]_D = +83{\cdot}89^\circ$. Дріжджами скисне але поволі.

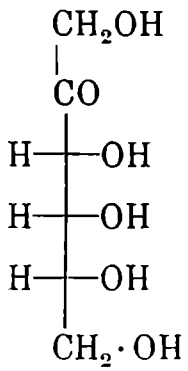
8. l-**ґаляктоза** лишається в подобі сиропу по сквашенню.

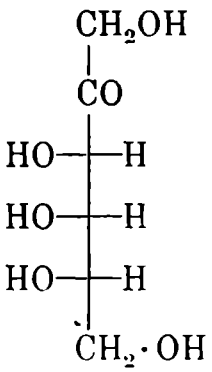
9. i-**ґаляктози,** яка витворюється при редукції ляктону i-ґаляктонової кислоти.

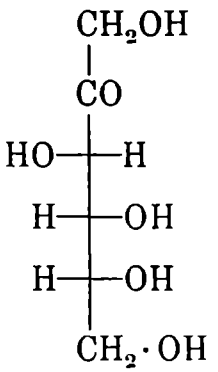
Ґульози, ідози, тальози є альдогексози вироблені сінтетично; в природі їх нема.

Кетогексози.

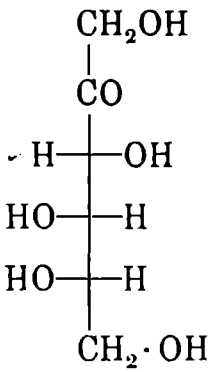
Конфігурації кетогексоз, які можуть витворити 8 стереоізомерних відмін (стор. 224.) побіч 4 відмін рацемічних, є такі:



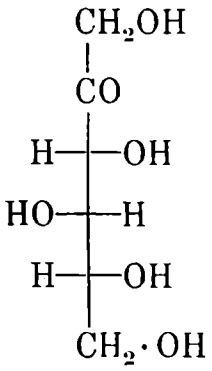




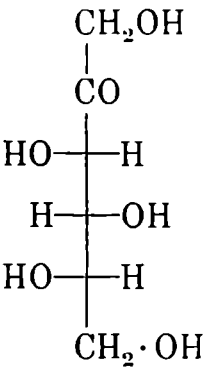
d-фруктоза



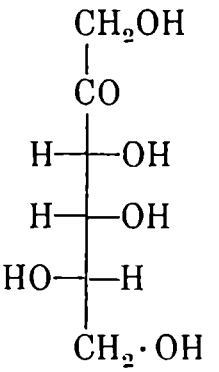
l-фруктоза



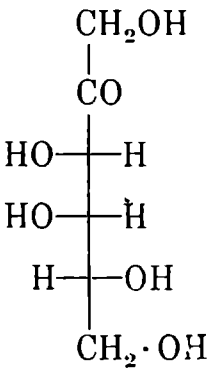
l сорбоза



d-сорбоза



l-тагатоза



d-тагатоза.

З цих 8. відмін є напевне знані: d-фруктоза, l-фруктоза, d-сорбоза, l-сорбоза, d-таґатоза, l-таґатоза, надто псевдофруктоза.

З кетогексоз є найважнійша:

d-**фруктоза,** лєвульоза, овощевий цукор; находиться майже завсігди з d-ґлюкозою в солодких овощах, в нектарах і в меду. Витворюється побіч d-ґлюкози при ґідролізі тростинового цукру. Ця мішанина обох цукрів називається **інвертним цукром** а процес єго творення **інверзією.** Находиться також в трі- і тетра-саххарідах раффінозі і стахіозі і в полісаххарідах

інуліну, сіністріну трітіціну, лєвуліну, цікламозі, з котрих гідролізою витворюється. Також в мочи діабетиків був цей цукор часом помічений.

Виробляється найвигідніше гідролізою інуліну розрідженою сульфатовою кислотою.

Ромбічні кристалли, т. таня = 95°; розпускається у воді не так легко як d-ґлюкоза; алькоголічно кисне як d-ґлюкоза; ротує в ліво (ґенетично належить до d-ряду і з цеі причини означується як d-злука); $[\alpha]_D = -93^0$.

d-фруктоза є кетоза і з цеї причини не дає при оксідації гексонової кислоти, лише d-ерітронову і ґлікольову:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}(CH)_3{-}CO{-}CH_2 + O_2 = CH_2{-}(CH)_2{-}COOH + CH_2{-}COOH. \\ \quad|\quad\ |\quad\quad\ |\quad\quad\quad\ |\quad\ |\quad\quad\quad\ | \\ \quad OH\ \ OH\quad\ OH\quad\quad\ OH\ \ OH\quad\quad\ OH \end{array}$$

З фенільгідразіном дає осазон — фруктосазон, який є ідентичний з ґлюкосазоном, тому що обі молєкули фенільгідразіну сполучуються з карбонільовими скупленнями обох цукрів і зі сусідними атомами вугля, так що виходить в обох випадках та сама структура осазону:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}(CH)_3{-}C - CH \\ \quad|\quad\ |\quad\ ||\quad\ || \\ \quad OH\ \ OH\ \ N\quad\ N \\ \qquad\qquad\ |\quad\ | \\ \qquad\qquad NH\ \ NH \\ \qquad\qquad\ |\quad\ | \\ \qquad\qquad C_6H_5\ C_6H_5. \end{array}$$

Сільною кислотою витворюється з цего осазону осон, який при редукції дає фруктозу: Переміна d-ґлюкози на d-фруктозу (стор. 220.). Навпаки витвориться з d-фруктози d-ґлюкоза так: з d-фрукози редукцією твориться гексіт, з цего оксідацією гексонова кислота а редукцією єї ляктону альдоза, d-ґлюкоза (стор. 218.).

Взаімну переміну d-ґлюкози, d-фруктози і d-маннози: одного цукру на 2 другі цукри помітили Lobry de Bruyn і Van Ekenstein при діланню гідроксільових іонів (дуже розріджених водних розчинів алькаліїв, аммоніаку і и.). Реакція є зворотна і витворюється рівновага:

$$\text{ґлюкоза} \rightleftarrows \text{фруктоза} \rightleftarrows \text{манноза}.$$

l-**фруктоза** є оптично контрарна відміна d-фруктози. Ротує в право; лишається по сквашенню:

(d + l) або i-**фруктози,** α-акрози, рацемічного цукру, виробленого сінтетично з ґліцеріну або з формальдегіду (стор. 227.).

d-**сорбоза,** сорбіноза є кетогексоза, яка находиться в соку горобини (Sorbus aucuparia -звідси назва); витворюється учинком Bacterium xylinum з поліалькоголю d-сорбіту. Ромбічні крісталли, т. таня = 154°; $[\alpha]_D$ = —43 4°; алькоголічно не кисне.

l-**сорбоза** є опт. антіподом d-сорбози; витворюється при алькалічній ізомерізації d-ґаляктози.

(d+l) або i-**сорбоза** повстає при змішанню еквімолекулярних розчинів обох активних сорбоз.

d-**таґатоза** витворюється (побіч l-сорбози) розрідженими алькаліями з d-ґаляктози. Солодкі крісталли; $[\alpha]_D$ = 1—2·5°;

l-**таґатоза** повстає при алькал. ізомерізації d-сорбози.

d-**псевдофруктоза** витворюється як один з продуктів ізомерізації d-ґлюкози, d-маннози і d-фруктози.

Аміногексози.

d-**Ґлюкозамін,** хітозамін

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-CHO$$

був уже давно знаний як продукт розщеплення (сільною кислотою) хітіну, який виробляється найліпше з панцерів і клешнів морських раків. Находиться також в муцінах і деяких протеінах.

Сінтетично вироблено его з d-арабінози, яка аммоніаком перемінюється на d-арабінозімін, з котрого ціановоднем повстає ціанід, який по змиленню дає d-ґлюкозамінову кислоту:

$$CH_2\cdot OH-CH\cdot OH-CH\cdot OH-CH\cdot OH-CH\cdot NH_2-COOH,$$

котрої ляктон при редукції натріумамальґамом перемінюється на ґлюкозамін.

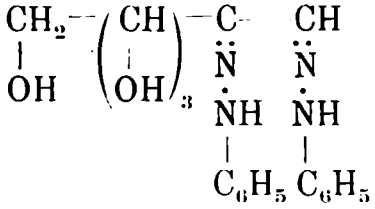
Вільна засада творить голчасті крісталли, легко у воді, також в метільалькоголю розпустні. Водний розчин розкладається: вибавляє аммоніак; алькаліями забарвлюється зелено, опісля буро аж чорно; редукує як ґлюкоза; витворює з фенільгідразіном d-фенільґлюкосазон; кислотою нітрітовою перемінюється на цукор хітозу, який алькоголічно не кисне, так як і ґлюкозамін сам; $[\alpha]_D$ = при ріжних концентраціях: + 70·15°—74·64°.

Хондрозамін є стереоізомером d-ґлюкозаміну. Витворюється розкладом хондроітінсульфатової кислоти, яка находиться в хрящах. Хондрозамін вироблено теж сінтетично, так як d-ґлюкозамін, з d-ліксози. Є подібний до d-ґлюкозаміну. Осазон є відмінний: розпускається легко в алькоголю, т. таня =201°.

Ізоґлюкозамін витворюється з d-фенільґлюкосазону редукцією (стор. 220.); має формулу $CH_2\cdot OH-(CH\cdot OH)_3-C:O-CH_2\cdot NH_2$.

Сироп; редукує як ґлюкоза; забарвлюється алькаліями жовто; з кислотою нітрітовою дає d-фруктозу, з фенільгідразіном d-фенільґлюкосазон.

Цукри d-ґлюкоза, d-манноза, d-фруктоза, дальше d-ґлюкозамін і ізоґлюкозамін витворюють з фенільгідразіном той сам осазон (d-фенільґлюкосазон), тому що конфіґурація усіх цих злук є ідентична аж на конфіґурацію на 2. послідних атомах C. Як що витвориться осазон, тоді стає конфігурація і на цих 2. атомах C однаковою в усіх згаданих випадках; повстає:



Гептози, октози, нонози і декози

не находяться в природі; їх вироблено сінтетично ціангідріновою реакцією з гексоз (стор. 218.). Є це альдози. Гептози і октози не киснуть алькоголічно, d-манно-ноноза з дріжджами кисне.

Гептоза волємоза є мабуть кето-злукою; єї одержано при оксідації гептіту волєміту.

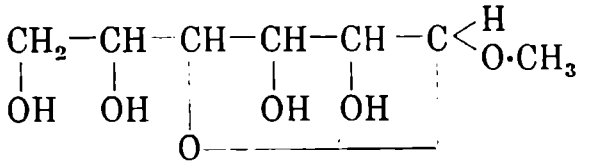
Ґлюкозідова реакція.

В ростинах є дуже розповсюджені, від давна знані злуки, т. зв. ґлюкозіди, злуки цукру, найчастійше d-ґлюкози з якоюсь иншою, або з кількома иншими злуками. Такі ґлюкозіди є напр. амігдалін, який находиться в гірких мігдалах, саліцін, який находиться в вербовій корі і п. О цих і инших ґлюкозідах буде ще пізнійше бесіда. Усі вони визначуються цим, що діланням означених ензімів або варенням з розрідженими кислотами або алькаліями розкладаються на цукор і инші злуки. E. Fischer виробив найпростійші ґлюкозіди сінтетично: сполученням цукру з алькоголями каталітичним діланням розрідженої сильної кислоти, напр.:

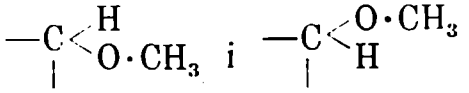
$$\underset{\text{ґлюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{(метіль-альког.)}}{CH_3\cdot OH} = \underset{\text{метілґлюкозід.}}{C_6H_{11}O_6\cdot CH_3} + H_2O$$

Глюкозіди не витворюють з фенільгідразіном ані гідразонів ані осазонів, не мають редукційних прикмет — не мають отже альдегідового скуплення цукру. Це скуплення є очевиднячки перемінене як у ацеталів (на півацеталь) і при твореннюґлюкозідів реаґує ця тавтомерна форма ґлюкози (стор. 225.); єї гідроксіль,

який витворився з карбонільового кисня цукру, витворює з алькогольом ангідрід: відщеплюється 1. молєкула води і повстає етер витворений з цукру і алькоголю, так що метільґлюкозід має структуру:



Так як тавтомерна форма ґлюкози виступає також метільґлюкозід, який від неї виводиться, в 2. стереоізомерних формах, котрі названо α- і β- метільґлюкозідом. Ріжниця залежить від постави атому H і скуплення $-O\cdot CH_3$ в просторі молєкули:



Дослід цих найпростійших ґлюкозідів привів опісля E. Fischera до несподіваного пізнання, що ді-, трі- і полісахаріди є в прінціпі також етеричними, ґлюкозідовими злуками, ґлюкозідами моносахаридів. Їх структура буде в поодиноких випадках освітлена.

О инших методах виробу ґлюкозідів з цукрів і з инших злук гл. статтю „Ґлюкозіди“.

Ферменти або ензіми.

В попередньому було уже кілька разів показано, що ріжні цукри підлягають розкладови ріжного роду, який називається „квашенням“; вони підлягають квашенню алькоголічному, молошному, масляному і и. І инші злуки, напр. товщі і протеіни підлягають також розкладам, розщепленням на простійші злуки.

Ці розклади ріжних злук названо ферментатівними; спричинюють їх ріжні мікроби, які названо „орґанізованими ферментами“.

Новійші досліди показали, що мікроби проявляють згадані учинки лише з цеї причини, що витворюють і виділяють означені, мабуть дуже компліковані матерії, і що учинком цих матерій настають розклади ріжного роду. Ці матерії названо неорґанізованими ферментами або ензімами.

З ріжних мікробів відділено ензіми, які ділають як мікроби; в инших випадках були такі спроби покищо неґатівні, але біольоґи думають, що ензіми находяться в мікробах також таких, з котрих, поки що, не були ізольовані.

Не так ще дуже давно думалося на основі дослідів Pasteur-a що алькоголічне квашення є вислідом життєвих процесів клітин дріжджових (Saccharomyces) при котрих розкладається цукор на алькоголь і двоокис вугля, тому що з дріжджів не було можливо відділити ензіму, але показалося (Buchner), що з дріжджів можна добути (по розтертю з піском сильним видавлюванням) зовсім чисту течу, яка не містить жадних клітин дріжджових, але містить ензім, або мішанину ензімів, т. зв. зімазу, яка спричинює алькоголічне квашення цукру так як дріжджі. Теж з инших мікробів (бациллів молочного квашення, бактерій оцтових) добуто ензіми і відділено так ензіматичну діяльність від життєвої діяльности мікробів.

Чи є загалом ензіматичні процеси злучені з життєвим процесом так тісно, що треба їх ідентіфікувати з життевим процесом, є питанням покищо невирішеним, котре тяжко вирішити,

Між тим коли живі мікроби діланням усіх протоплясматичних отрут, напр. алькоголю, етеру, хльороформу, тімолю, карболевої кислоти, сублімату і и. уже при великім розрідженню цих отрут гинуть, ензіми не підлягають так легко цему діланню, т. є. ці отрути не порушують ензімів так легко. На цій основі можна звичайно відріжнити життєву діяльність мікробів від їх ензіматичного ділання. Як що напр. дати до течи, яка містить живі мікроби, антісептичні матерії, напр. тімоль, хльороформ і и., котрі умертвляють мікроби, і покажеться, що ця теча також опісля проявляє ферментатівний учинок, можна з цего зробити висновок, що не ходить о життєву діяльність мікробів, лише о ділання ензімів.

Але є богато ріжних неорганічних і органічних матерій, котрими ділання ензімів порушується або нищить а з другої сторони є матерії, котрі навпаки ділання ензімів скріпляють.

Абстрагуючи від ріжних життєвих прояв у мікробів, витворилася на основі згаданих нових дослідів думка, в біології мабудь загально прийнята, що ензіматичне ділання організованих ферментів (мікробів) не ріжниться від ділання з них відділених ензімів. З цеї причини не треба відріжняти організованих ферментів від ензімів і обох назв можна уживати як ідентичних.

Ензіми або ферменти розпускаються у воді і в гліцеріну і вилучуються з цих розчинів алькогольом а також аммонсульфатом. Також індіфферентні осади (напр. кальціумфосфату, холєстеріну і и. вилучені в розчині здрулюють ензіми з розчинів. Ензіми адсорбуються очевидно цими осадами; процес може бути селєктівний: один ензім якоюсь означеною матерією вилучиться цілком, другий ні або лише в малій части.

Ензіми до тепер добуті є знечищені иншими матеріами, особливо майже завсігди протеінами або вугльогідратами і мінеральними злуками і до тепер не було можна добути ферментів зовсім чистих, т. є без примішки инших матерій.

В найновійшім часі зроблені спроби відділювання від инших злук і виробу чистих ферментів (Willstätter, v. Euler) дали дуже цінні і примітні висліди. Прінціп методи залежить на тім, що ферменти згущуються на поверхні означених колльоідів, з котрої можна їх знов витиснути. Так напр. було можливо цею методою очистити фермент саххаразу від примішки вугльогідрату а теж фосфатової кислоти. Теж инші ферменти одержано так в стані дуже чистім і незвичайно сильно учинні. Але це відділювання і очищування ферментів є можливе лише до означеного ступіння і при дальшій процедурі стає фермент менше учинним. Так отже і ці цінні досліди не дали ще покищо бажаного висліду.

З цеї причини хемічний склад і структура ензімів не є знані. Ензіми є мабуть колльоіди, або, як що не є колльоідами, є з ними так здружені, що не можна їх відділити.

Так як колльоіди не діффундують теж ензіми болонами, або діффундують лише з провола.

Важною обставиною ділання ензімів є температура. Найбільша часть ензімів ділає найвидатнійше при температурі тіла висших звірят, хоть деякі ділають найвидатнійше при температурах низших а инші знов при висших. При температурах під 0^0 не ділають загалом. Але навіть значним обниженням температури, напр. на -80^0 їх ділання здержується лише дочасно і проявляється знов при звичайній температурі.

На підвисшення температури є розпущені ензіми дуже чутливі: розкладаються і перестають ділати на завсігди як що температура виступить на 80^0. Як скоро якийсь ензім розложиться, залежить богато від того, які инші матерії є в розчині ензіму присутні.

Инша особливість ензімів залежить на тім, що ділають лише на зовсім докладно означені злуки і не мають жадного учинку на злуки часом навіть близко споріднені.

В попередньому було показано, що напр. алькоголічному квашенню підлягають моносаххаріди лише означеного роду а саме лише тріози, гексоси, нонози, і то не всі, лише такі, що мають зовсім докладно означене розміщення атомів в просторі, докладно означену конфіґурацію Легко киснуть: d-ґлюкоза, d-манноза і d-фруктоза. Їх проекційні формули мають подібну конфіґурацію (стор. 232. і 236.), ідентичну на 4 долішних атомах C; d-ґаляктоза, якої конфіґурація є лише трошки відмінна, кисне поволі; l-ґлюкоза, l-манноза, l-фруктоза і l-ґаляктоза, яких конфіґурації є дзеркальними образами згаданих d-злук, не киснуть загалом.

На цій основі витворилася думка, що також ензіми мусять мати асіммétричні молекули і що між ензімами і злуками, які розкладаються діланням ензімів, мусить бути якась означена аналоґія конфіґурації молекул: молекула ензіму мусить відповідати молекулі злуки так, як відповідає ключ замкови (E. Fischer).

Инша особливість ензімів є ця, що вони при ензіматичних реакціях не підлягають видним змінам і малесенька кількість ензіму може розмірно великанську кількість якогось субстрату перемінити або розложити. Напр. 1 часть ензіму саххарози перемінює 100.000 частий тростинового цукру на інвертний цукор; 1 часть хімозіну (гляґу) перемінює більше як 400 000 ч. казеіну на параказеін ітд.

Це загадочне ділання ензімів є подібне до реакцій каталітичних. На основі новітних помічень треба справді і реакції ензіматичні вважати за реакції каталітичні; вони ведуть також до рівноваги і вони є також реверзівні, т. є. той сам ензім (відповідно до умов реакції) може якусь злуку розложити, але може цю злуку навпаки теж сінтетично зложити з продуктів розкладу.

Ензіми витворюються лише в живущих клітинах орґанізмів. Деколи не виділяють клітини готових ензімів, лише матерії, які аж опісля перемінюються на ензіми. Ці матерії названо проензімами або зімоґенами. Переміна їх на ензіми, „активування“ зімоґенів настає ділянням ріжних тіл, часом кислот, в инших випадках ділянням особливих матерій, т. зв. кіназ, яких прикмети не є достаточно знані.

Кляссіфікація ензімів. Як що не брати на огляд такі ферментативні процеси, які треба вважати за вислід кількох ензіматичних реакцій (напр. гниття), можна відріжняти ензіматичні процеси такі:

1. Гідролітичні розщеплювання,
2. Инші розщеплювання (квашення),
3. Оксідації і редукції.

Як уже в попередньому було згадано, ділають ензіми звичайно лиш на якусь одну субстанцію або лише на субстанції дуже споріднені. Ці субстанції називаються субстратами ензіму.

Найчастійше уживана термінольоґія ензімів є така, що ензім має назву субстрату з закінченням „аза“. Напр. ензім, який розщепляє крохмаль, амілюм: аміляза, протеіни: протеаза ітд. В инших випадках називаються ензіми після висліду ділання: (оксідаза) або також продукту, який витворюється (алькоголяза).

A. Гідролітичні розщеплювання.

З ензіматичних реакцій є гідролітичні розщеплювання найліпше знані; вони є зовсім анальоґічні ділянню розріджених кислот, згл. алькалій. Субстрат приймає елєменти води і розщеплюється на простійші продукти. Гідролітичні розщеплювання є головно такі:

I. **Розщеплювання вугльогідратів:**

1. *Дісаххарідів на моносаххаріди:*

інвертаза (інвертін) розщеплює тростиновий цукор на грозновий і фруктозу,
мальтаза розщеплює мальтозу на грозновий цукор,
ляктаза розщеплює молошний цукор на грозновий і d-ґаляктозу.

2. *Полісаххарідів* на ді- або моносаххаріди і и. Часто означуються такі ензіми діастазами:
аміляза,
інуліназа,
целлюляза,
птіалін і и.

II. **Ґлюкозідів** на цукри і инші продукти:
емульзін,
мірозін,
рамназа і и.

III. **Ґліцерідів,** товщів на ґліцерін і масні кислоти і инших естерів на алькоголі і кислоти:
ліпази,
естерази;

IV. **Протеінів** і їх продуктів розщеплення:
пептідази, ерепсін, які розкладають поліпептіди згл. пептони,
протеази, які розщепляють протеіни: пепсін, тріпсін;

V. **Арґіназа,** яка розкладає арґінін і
гістозім розкладає гіппурову кислоту.

VI. **Уреаза,** яка розкладає мочовину, і десамідуючі ензіми **аденаза** і
ґуаназа, які десамідують аденін, згл. ґуанін на гіпоксантін згл. ксантін.

Здається, що треба сюди зачислити також:

VII. **Нуклеази,** які розкладають нуклеїнові кислоти і

VIII. **Коаґулючі ензіми:** хімозін і тромбін.

Б. **Квашення.**

Алькоголічне квашення, молошне квашення і и.

В. Оксідаційні і редукційні процеси

відбуваються діланням особливих ензімів:

Оксідази переносять кисень воздушний або кисень гідропероксіду на инші злуки, напр.:

Лякказа, тірозіназа, ксантіноксідази, алькоголь-оксідази і и.

Редуктази, гідроґенази спричинюють редукційні процеси. На основі ріжних помічень приймається також істнування ензімів в організмах, які можуть рівночасно спричинювати оксідації і редукції: *оксідоредукції.*

На цім місци не є можливо розглядати близше дуже важне і цікаве питання ензімів; станеться так в „біольоґічній хемії".

Дісаххаріди. $C_{12}H_{22}O_{11}$.

До тепер є знані головно дісаххаріди $C_{12}H_{22}O_{11}$, які виводяться від гексоз $C_6H_{12}O_6$. Вони є ангідрідами 2 молєкул гексоз, з котрих вилучилася 1 молєкула води

$$2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Обі гексози, з яких складаються дісаххаріди, можуть бути однакові або ріжні, але завсігди є в них d-ґлюкоза як часть складова.

При ґідролізі розрідженою кислотою приймають дісаххаріди елємети води і розщеплюються на оба моносаххаріди. Найважнійші дісаххаріди: мальтоза, ізомальтоза, ляктоза і саххароза розщеплюються так, що витворюється:

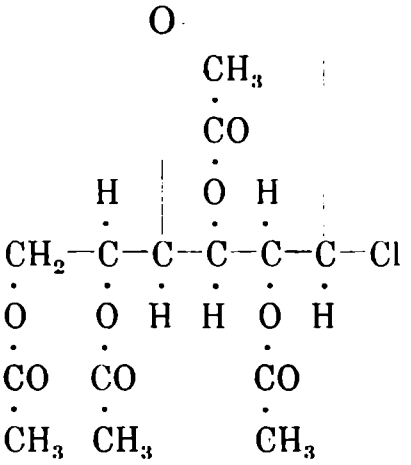
з мальтози $+ H_2O =$ d-ґлюкоза + d-ґлюкоза,
з ізомальтози $+ H_2O =$ „ + „
з ляктози $+ H_2O =$ „ + d-ґаляктоза,
з саххарози $+ H_2O =$ „ + d-фруктоза.

Це розщеплювання дісаххаридів: **інверзія** настає теж діланням означених ензімів.

Відворотний процес, т. зв. **реверзія** повелася до тепер лише в деяких випадках: ізомальтоза витворюється діланням ензіму мальтази (з дріжджів) на концентр. розчин d-ґлюкози; мальтоза повстає так діланням ензіму емульзіну; ізоляктоза витворюється з d-ґлюкози і d-ґаляктози діланням ензіму ляктази (з кефірових зерен).

Окрім цего вироблено сінтетично ізомальтозу з d-ґлюкози теж каталітичним діланням димлячої сільної кислоти.

Але дісаххаріди можна виробляти сінтетично загальною хемічною методою: з альдози треба виробити ацетогальоґенгідрозу загріванням альдози з ацетільхльорідом (-бромідом), або діланням течного хльоро-(бромо-)водня на ацетільовані альдози. Напр. з d-глюкози можна так виробити ацетохльор-d-глюкозу $C_6H_7O(OCO\cdot CH_3)_4Cl$:



Ця гідроза реагує з натріумзлукою якого будь моносаххаріду так, що вилучується натріумгалід і твориться ацетільований дісаххарід, який по змиленню дає дісаххарід; напр.:

$$C_6H_7O(O\cdot CO\cdot CH_3)_4\cdot Cl + NaC_6H_{11}O_6 =$$

ацетохльор-галяктоза — натріум-глюкозат

$$= NaCl + C_6H_7O(O\cdot CO\cdot CH_3)_4\cdot C_6H_{11}O_6$$

гетрацетільглюкозідгаляктоза,

$$C_6H_7O(O\cdot CO\cdot CH_3)_4\cdot C_6H_{11}O_6 + 4\,H_2O =$$

$$= 4\,CH_3\cdot COOH + C_6H_7O(OH)_4\cdot C_6H_{11}O_6 (\text{т. є. } C_{12}H_{22}O_{11})$$

глюкозідгалякоза.

Цею методою можна штучно виробляти ріжні дісаххаріди з гексоз а теж з пентоз.

Конституція дісаххаридів виводиться передусім з гідролітичного розщеплення їх, яке вказує, що дісаххаріди є етеровими ангідрідами гексоз, котрих обі молєкули є сполучені на спосіб етерів за помочю скуплень алькогольових, або альдегідових або кетонових. Як що при цім зчіплюванню гексозових ланцюгів лишиться вільне скуплення альдегідове, виказують ці дісаххаріди: молошний цукор і мальтоза власности альдегідових цукрів: редукують, творять осазони, творять при оксідації карбонові кислоти з цим самим числом атомів вугля. Супротив цего є оба редукуючі

скуплення цукрів d-глюкози і d-фруктози, які витворюють саххарозу, спотребовані при зчіплюванню їх вугльових ланцюгів і з цеї причини не має саххароза таких власностий.

Саххароза, тростиновий або буряковий цукор $C_{12}H_{22}O_{11}$. Цей цукор є в ростинах дуже розповсюджений і нагромаджується часто в органах без хльорофілю як запасна матерія. Тому що саххароза гідролізується дуже легко діланням навіть дуже слабих, теж органічних кислот на d-глюкозу і d-фруктозу (інвертний цукор), є зрозуміло, чому в частях ростин, в котрих побіч саххарози витворюються кислоти, може бути саххароза теж розщеплена на оба моносаххаріди.

Находиться особливо в цукровій тростині (Saccharum officinarum) до 16—26%, в цукрових буряках аж 20%, в цукровім просі (Sorghum saccharatum), в моркві, в мігдалах, в кукурудзі, в декотрих пальмах, в соку цукрового явора, в ріжних овощах і и. по кілька аж кільканайцять%.

Технічно виробляється саххароза в дуже великих кількістях з цукрової тростини (тростиновий цукор) і в ще більших розмірах з буряків (буряковий цукор).

В цукарнях вилуговується цукор з дрібно машиною на остружки розсіканих наперед вимитих буряків процесом діффузії; вода переходить поволі „діффузер"-ами, в котрих є бурякові остружки — найсамперед такими, де є остружки уже майже вилуговані, задержується там коло 15—20 мінут і приходить до других діффузерів, в котрих є що раз менше вилуговані остружки а на послід до діффузерів, в котрих є зовсім свіжі бурякові остружки (прінціп діффузії проти струї). Вилуговаными оструженками кормлять худобу.

Дальша операція при виробі цукру є вичищування діффузійного соку, який побіч цукру містить богато ріжних матерій, котрі перешкожають крісталлізації цукру. Щоби їх по можности відсторонити, загрівається сік і мішає з вапянним молоком (2—3% CaO). При цім вилучуються оксаляти, цітрати, фосфати і соли иных кислот, також протеіни і барвники. З відділеного, очищеного соку вилучується вапно, яке лишилося в надвишці, в подобі карбонату по насиченню двоокисом вугля.

По фільтрації вичищений сік випаровується у вакуах; звичайно виварюють єго так довго, аж концентрований сік по охоложенню скрісталлізує. Брили крісталлізованого цукру приходять по розтовченню до центріфуг, в котрих лишиться сирий „тростиновий цукор" торговлі а з центріфуг витікає теча, т. зв. *„зелений сироп"*, який ще раз відпаровують у вакуу і дістають знов сирий цукор, який є менше чистий. На кінець лишається матірний луг, який не крісталлізує, в подобі густої течи, т. зв. *„мелясси"*.

Вироблений сирий тростиновий цукор „раффінується“: докладним відстороненням насяклого жовтого сиропу очищений цукор *„аффінаду“* розпускають знов у воді, мішають знов з вапянним молоком, до алькалітету 0·01%, фільтрують через сподіум а розчин відпаровують у вакуу. Цей рафінований цукор, *„раффінада“* містить аж 99·9% саххарози — є отже дуже чистий. Хемічно чистий цукор виробляється змішанням конц. розчину раффінади з 96% алькогольом і вимиттям вилученого цукру алькогольом і етером.

Мелясса є дуже цінний матеріал, який містить коло 20% води, коло 50% цукру і коло 30% инших матерій (т. зв. нецукрів). При дальшій концентрації викристаллізує з мелясси лише мало нечистого цукру. Вона служить або до виробу алькоголю (гл. там), або можна з неї добути цукор ріжними методами: „осмозою“, або ліпше саххаратовими процесами, з котрих є найліпший стронціановий процес: з водного розчину мелясси вилучується цукор стронціумгідроксідом: $Sr(OH)_2$ в подобі дістронціумсаххарату $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$; инші матерії, які є в мелясі, лишаться в розчині. Саххарат вимитий водою або розріженим алькогольом (елюція) розкладається двоокисом вугля (сатурує), а добутий чистий розчин цукру концентрується у вакуу.

Саххароза крісталлізує легко в прозорих, великих моноклінних слупах (кандісовий або ледовий цукор); звичайний цукор в клобуках або в кістках, який скоро викристаллізував з концентрованого розчину, складається з дрібненьких крісталків. Розпускається у воді легко, в концентрованійшім алькоголю тяжко; ротує в право: $[\alpha]_D = 66{\cdot}386 + 0{\cdot}015\ p - 0{\cdot}000399\ p^2$ (p = % цукру); тане при 160° і тужавіє на склисту масу (ячмінний цукор), яка поволі знов скрісталлізує. При сильнійшім загріванню перемінюється на буру массу (карамель), мішанину ріжних продуктів розкладових, яка служить до барвлення лікерів і и. (couleur). Гідролізою (розрідженими кислотами) перемінюється скоро на мішанину d-глюкози і d-фруктози. Саххароза ротує в право, як уже було згадано, d-глюкоза також, супротив цего ротує d-фруктоза в ліво і то сильнійше в ліво між еквімолекулярна кількість d-глюкози в право:

$C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ H_2O =$	$C_6H_{12}O_6$	$+$	$C_6H_{12}O_6$
саххароза		d-глюкоза		d-фруктоза
$[\alpha]_D = +66{\cdot}4^0$		$[\alpha]_D = +52{\cdot}5^0$		$[\alpha]_D = -93^0.$

Ротація розчину саххарози по гідролізі є з цеї причини в ліво, т. є навиворотна. На цій основі був цей процес названий **„інверзією“** а мішанина обох цукрів **„інвертним цукром.“** Цю назву інверзії перенесено опісля також на процес гідролізи теж

инших дісаххарідів теж і полісаххарідів. Інвертний цукор не кристаллізує; его уживається до солодження вин, лікерів, овощевих консерв і до фалшования меду.

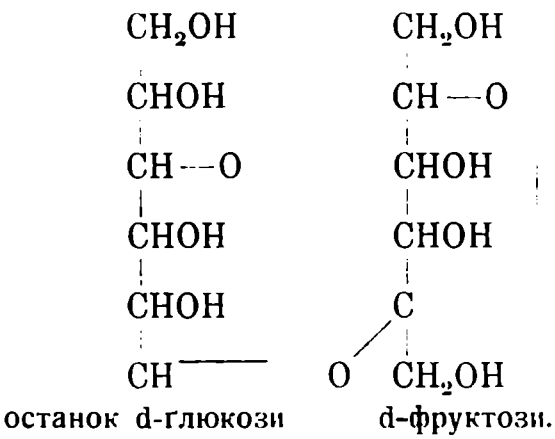
Інверзія саххарози настає також діланням ензімів інвертаз, які є в деяких мікробах і находяться також в тілі висших звірят, напр. в слизниці кишок, в кровнім сері ітд.

Саххароза не підлягає безпосередно алькоголічному квашенню, але скисне по інверзії. При діланню дріжджів на саххарозу настає насамперед єї інверзія учинком інвертази, яка витворюється в дріжджах. Опісля скисне інвертний цукор зовсім (виріб алькоголю з мелясси).

Саххароза не виказує власностий моносаххарідів: не витворює осазону, не редукує розчину Фелінґа.

З цего всего виходить, що в молекулі саххарози не істнує ані скуплення альдегідове ані кетонове і що оба є спотребовані при твореннюю саххарози. При загріванню з ангідрідом оцтової кислоти витворює октоацетілят $C_{12}H_{14}O_3(O{\cdot}CO{\cdot}CH_3)_8$.

На цих основах дає E. Fischer саххарозі таку структуру:



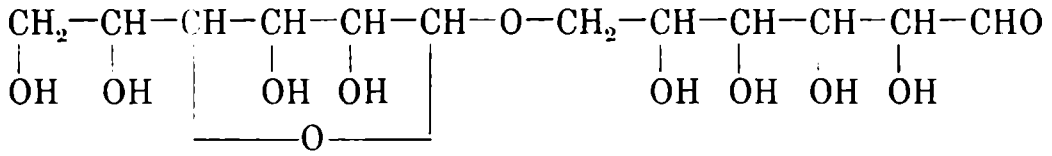
останок d-глюкози d-фруктози.

Ляктоза, молочний, (молошний) цукор, Saccharum lactis $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$ находиться в молоці ссавців в кількости 3—8%, в стиглім овощу Achras sapota і виділяється мочою породілль, як що виділювання молока є припинене.

Добувається технічно з солодкої сирватки, яка лишається при добуванню сира з молока по відстороненню масла і протеіну молока ензімом хімозіном (глягом). З сирватки, відпарованої у вакуу кристаллізує сирий молошний цукор, який чиститься відбарвленням звірячим вугльом і перекристаллізованням.

Творить тверді ромбічні кристалли з 1. мол. води; при 140° пускає воду і тане при 205°. Скорим виваренням розчину уся ляктоза вилучується в дрібних кристаллах, також безводих. Є менше солодка як саххароза; ротує в право; $\alpha_D = +52{\cdot}53^0$; редукує розчин Фелінґа; при гідролізі розкладається на d-глюкозу і d-галяктозу; витворює осазон. Один карбоніль є отже

в молекулі, а саме приналежий d-ґлюкозі, тому що при оксідації твориться ляктобіонова кислота, котра розщіпляється ґідролітично на d-ґаляктозу і d-ґлюконову кислоту. На цій основі виводиться така формула ляктози:



останок ґаляктози ґлюкози.

„Молошними“ дріжджами кисне на алькоголь і двоокис вугля; легко підлягає квашенню молошному; діланням означених схізоміцетів кисне на алькоголь і молошну кислоту. Таким способом виробляється алькоголічний напій „кумис“ з кобилячого молока і „кефір“ з коровлячого. Ферменти кумисовий і кефіровий є в торговлі фармацевтичними препаратами.

Молоко, яке стоїть деякий час, скисне на позір самочинно. Причиною квашення є мікроби, які є у воздусі і до молока нападають; їх діланням перемінюється ляктоза на молошну кислоту, котра вилучує казеін з молока і цим способом молоко „зсідається“.

Bacterium coli розкладає ляктозу на кислоти муравинну, оцтову і молошну.

Мальтоза, солодовий цукор $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$ находиться в ростинах побіч крохмалю; витворюється побіч декстрінів з крохмалю і ґлікоґену діланням діастатичних ензімів, котрі находяться в богатьох ростинних і звірячих орґанах, особливо в солоді, в слині, в панкреатичнім соку і и. Солод, покільчене зерно, особливо ячмінний солод має богато ензіму, який можна теплою водою або також ґліцеріном розпустити. Діастатичний ензім слини називається птіаліном.

Мальтоза витворюється також як продукт ґідролізи крохмалю при діланню кислот, але зникає дуже скоро, тому що зараз розщеплюється на d-ґлюкозу.

Технічно виробляється солодовий цукор з крохмалю, який загрівається (до 70°) з водою і 1—3% солоду аж витвориться рідкий кляйстер. Опісля охолодиться на 55° і додає ще 4—7% солоду; мішанина стоїть при згаданій температурі аж зникне крохмаль, опісля завариться, фільтрує і вупарує або до суха, або виробляється солодовий сироп, або екстракт, які є в торговлі.

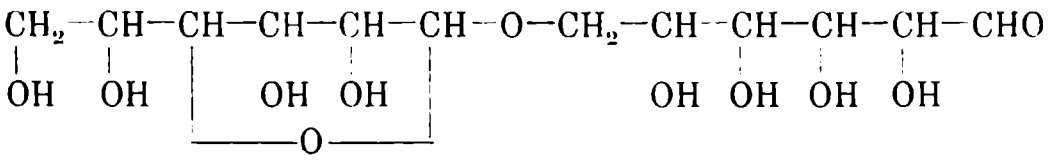
Мальтоза витворює тонкі, білі голчасті крісталли; розпускається легко у воді; розчин ротує сильно в право:

$$[\alpha]_D = +140{\cdot}375^0 - 0{\cdot}01837\ p - 0{\cdot}095\ t$$

(p = % мальтози; t = температура); редукує, але слабше як

d-ґлюкоза; витворює осазон: мальтосазон, т. таня = 206°; підлягає легко алькоголічному квашенню і є головним цукром, з котрого при виробі спірту і пива витворюється алькоголь.

Гідролізою кислотами або ензімом мальтазою розщеплюється на 2 молєкули лише d-ґлюкози. При оксідації витворює односитну мальтобіонову кислоту, котра при гідролізі розщеплюється на d-ґлюконову кислоту і d-ґлюкозу. На основі усіх хемічних власностий мальтози треба собі уявляти, що альдегідове скуплення одної молєкули d-ґлюкози лишилося в молєкулі мальтози, тимчасом коли друге альдегідове скуплення (другої молєкули d-ґлюкози) зникло; воно є спотребоване при вязанню обох молєкул на одну молєкулу мальтози. Структурний узір мальтози є отже такий самий як узір ляктози (стор. 250.). (Ґаляктоза, стереоізомер ґлюкози, має ту саму структуру):



останки двох молєкул ґлюкози.

Ізомальтоза, ґаллізін $C_{12}H_{22}O_{11}$ витворюється з крохмалю і ґлікоґену діланням діастатичних ензімів при 67°—68° як переходовий продукт. Витворюється з d-ґлюкози діланням димлячої сільної кислоти при звичайній температурі. Є аморфна, дуже солодка; легко розпускається у воді; редукує; $[\alpha]_D = +140°$, діастатичними ензімами скоро перемінюється на мальтозу; творить осазон, т. таня = 150°—153°. Алькоголічному квашенню не підлягає — лише з великою надвишкою дріжджів і за найкориснійших обставин кисне і то дуже незначно. Цим способом можна єї відділити від мальтози, котра скоро кисне.

Не дивниця, що екстракт пива має 25—30% ізомальтози і що ізомальтоза находиться в маленькій кількости в нормальній мочи чоловіка, в крови і в мязиву.

Окрім наведених дісаххарідів є знані ще инші менше важні; вони усі мають теж формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$. Є це:

мелібіоза, тураноза, ґенціобіоза, які витворюються при осторожній гідролізі трісаххаридів: перша з раффінози, друга з меліцітози, третя з ґенціанози;

целльобіоза (целльоза) повстає з целлюльози при ацетілізації (в подобі октацетільестеру);

трегальоза находиться в трегальовій манні і в ріжних губах.

Усі ці біози ротують в право; при гідролізі розкладається мелібіоза на d-ґлюкозу і d-ґаляктозу, усі 4 инші лише на d-ґлюкозу.

Трісаххаріди $C_{18}H_{32}O_{16}$

розкладаються гідролітично на 3 молєкули гексоз; при осторожній гідролізі відщеплюють найсамперед лише 1. молєкулу моносахаріду і перемінюються на дісаххаріди, щойно передтим наведені. Найбільше знана така злука є:

Раффіноза, мелітоза, мелітріоза $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 5H_2O$. Находиться в богатьох ростинах: гойно в австралійськ.й манні, в насінню бавовника, в ячменю і и. Тому що находиться в малій кількості в цукрових буряках, громадиться при виробі цукру в меляссі, з котрої можна єї виробити: саххароза відсторонюється в подобі стронціумбісаххарату а раффіноза, яка лишається в розчині, вилучується при достаточній концентрації алькогольом.

Творить тонкі голчасті крісталли з 5. мол. H_2O; безвода тане при 118—119°, легко розпускається у воді, мало в розрідженім алькоголю; розчини ротують сильно в право: $[\alpha]_D = +104{\cdot}5$; не є солодка; не редукує; підлягає алькоголічному квашенню; при цілковитій гідролізі приймає елєменти 2. молєкул H_2O і розкладається на однакове число молєкул d-фруктози, d-ґлюкози і d-ґаляктози. При осторожній гідролізі розрідженими кислотами відщеплюється найсамперед дісаххарід мелібіоза:

$$\underset{\text{раффіноза}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{d-фруктоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{мелібіоза.}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

Ензім емульзін розщеплює раффінозу инакше:

$$\underset{\text{раффіноза}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{d-галяктоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{саххароза.}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

З усіх хемічних власностий єї виходить, що в молєкулі раффінози не має жадного карбонілю і що всі 3 карбонілі гексоз при сполучуванню на трісаххарід є спотребовані.

Инші трісаххаріди є знані такі:

меліцітоза $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 2H_2O$, яка находиться в модреовій манні і и.; при осторожній гідролізі дає дісаххарід туранозу:

$$\underset{\text{меліцітоза}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{d-ґлюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{тураноза;}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Ґенціаноза находиться в корінню ріжних родів ґенціани; при осторожній гідролізі дає дісаххарід ґенціобіозу:

$$\underset{\text{ґенціаноза}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{d-фруктоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{ґенціобіоза;}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

секальоза $C_{18}H_{32}O_{16}$ находиться в неспілім житі, вівсі і и.;

рамніноза $C_{18}H_{32}O_{14}$ витворюється з ґлюкозіду ксанторамніну. Гідролітично розкладається на рамнозу і d-ґлюкозу:

$$\underset{\text{рамніноза}}{C_{18}H_{32}O_{14}} + 2H_2O = \underset{\text{d-ґлюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 2\,\underset{\text{рамноза}}{C_6H_{12}O_5};$$

маннатрісаххарід $C_{18}H_{32}O_{16}$ витворюється з тетрасаххаріду стахіози (гл. дальше).

Тетрасаххарід.

Стахіоза $C_{24}H_{42}O_{21}\cdot 4H_2O$ находиться в Stachys tuberifera; крісталлізує; є дуже солодка, ротує сильно в право: $[\alpha]_D$ = коло $+133^0$, нередукує. Осторожною гідролізою відщеплюється від стахіози найсамперед 1. мол. d-фруктози і повстає маннатрісаххарід $C_{18}H_{32}O_{16}$, який при сильнійшій гідролізі розпадається на 2. мол. ґаляктози і 1 мол. d-ґлюкози.

$$\underset{\text{стахіоза}}{C_{24}H_{42}O_{21}} + H_2O = \underset{\text{d-фруктоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{маннатрісах.}}{C_{18}H_{32}O_{16}}$$

$$\underset{\text{маннатрісах.}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + 2H_2O = 2\,\underset{\text{d-ґаляктоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-глюкоза.}}{C_6H_{22}O_6}$$

Стахіоза підлягає алькоголічному квашенню лише в малій части; інвертаза з дріжджів увільняє з неї d-фруктозу і лише з цеї фруктози витворюється алькоголь.

Полісаххаріди.

Матерія, з котрої головно складаються усі ростини, є зложена з мішанини полісаххаридів, а декотрі з них є головними резервними, виживними матеріями. В тілі звірят находяться полісаххаріди в далеко меншій кількости, але є там завсігди і деякі з них належать до найважнійших виживних матерій.

Полісаххаріди не мають богатьох типічних власностий моносаххаридів; вони є аморфні, не є солодкі; у воді або тяжко, або загалом не розпускаються; не редукують; гідролітично розкладаються на моносаххаріди: гексози або пентози і на цій основі розділюються на гексозани і пентозани, але є також полісаххаріди, з яких витворюються одні і другі моносаххаріди. Треба їх отже вважати — анальоґічно як ді- трі- і тетра-саххаріди — за етерові ангідріди гексоз, згл. пентоз. Вони мають в молекулах алькоголічні скуплення, тому що витворюють аце-

тільові і нітратові естери і алькоголяти. Їх молекулярна вага не є до тепер знана, але нема сумніву, що є дуже велика.

Оба головні роди їх: гексозани і пентозани розділюються дальше після цукрів, з котрих є зложені, на: глюкозани, фруктозани, маннозани, галяктозани ітд.; подібно означуються теж мішані полісаххаріди, напр. галяктоарабани, галяктоксіляни ітд.

Гексозани $(C_6H_{10}O_5)_n$

Крохмаль, амілюм є продуктом ассіміляції хльорофільових клітин, з котрих відходить і громадиться в инших ростинних органах як резервна виживна матерія в пізнійшім періоді вегетації і про майбутню ростинну генерацію.

Так отже находиться крохмаль головно в корінню, в бульвах, в насінню, овощах ітд. В пнях дерев є нагромаджена більша кількість крохмалю лише у деяких пальм, з котрих добувається. Сагo є роздроблена опісля вимита і при мірній температурі висушена „душа“ (стрижень) пальм (Sagus Rumphii, laevis, farinifera і и.); при сушенню в ротуючих бубнах витворюються кульочки.

В Европі виробляють крохмаль з пшениці, бараболь, рижу, кукурудзи. Технічний виріб з бараболь, в котрих зерна крохмалю находяться в клітинках, з яких складається бараболя, є такий: вимиті бараболі розтерті на кашу, пускають в струї води зерна крохмалеві, які відпливають з дрібненькими дробинами тканки (дертю), тимчасом коли грубші части тканки задержуються ситами. Суспензія зерен крохмалю і дрібненьких частин тканки полишена в спокою, вилучує осад: на долині зерна крохмалеві а над ними мішанина зерен і дерти тканки. Крохмалевий осад, добре вимитий водою, відділюється від води центріфугою і опісля сушить осторожно. Готовий продукт, який є в торговлі, має ще 16—18% води.

Виріб з пшениці, кукурудзи і рижу є в прінціпу такий самий, хоть трохи більше комплікований, тому що крохмалеві зерна є ту вложені в протеінах, які треба відсторонити кислотами або алькаліями або квашенням. Протеіни розпускаються і зерна таким робом визволяються.

Під мікроскопом являється крохмаль в подобі менше або більше заокруглених зерен, які відповідно до ростин, з яких походять, мають ріжну великість і форму; мають ядро, довкола котрого є крохмалева маса в концентричних верствах розміщена. Матерія, з якої складаються зерна, не є одностайна: є зложена з двох злук: амільози (коло 80%) і амільопектіну (коло 20%, Maquenne і Roux); їх кількість подають теж иншу. Амільоза, може являтися в двох відмінах. Одна є у воді розпустна, забарвлюється йодом синьо і перемінюється солодом зараз на цукор; друга є туга, не забарвлюється йодом і не перемінюється

так легко на цукор; одна відміна амільози перемінюється легко на другу. В крохмалевих зернах є обі відміни. В кляйстру є розпустна відміна, яка часом самочинно перемінюється на нерозпустну масу „ретроґрадація“. Амільопектін є слюзовита матерія, яка не розпускається в кипячій воді і в алькаліях, лише насякає ними на слюзовиту масу; на цукор перемінюється поволі; йодом не забарвлюється.

При загріванню з водою перемінюється крохмаль на лепку матерію: кляйстер, шліхта: зерна пукають. Ця зміна настає у ріжних родів крохмалю при ріжних температурах: 40°—85°. В кляйстру є розчин амільози, який є густий і непроглядний, тому що є присутний амільопектін, який не розпускається.

При загріванню крохмалю з водою на температури висші 100° (під тиском) або з ґліцеріном на 190°, або при діланню розрідженої сільної кислоти при звичайній температурі витворюється *розпустний крохмаль* (амільодекстрін, амідулін, amylum solubile), який розпускається у воді; розчин ротує: $\alpha_D = +206{\cdot}8°$.

Beijerinck виробив кристаллічний крохмаль:

10%-ий крохмалевий кляйстер загрівав 1/4—1/2 години в автокляві на 150°—160°; з розчину крохмалю, який при цім витворився, вилучилися при повільнім охолоджуваню дрібненькі, мікроскопічні, голчасті кристалки злучені на вязки. 40% первісного крохмалю вилучується в подобі кристаллів.

Дуже характеристичну реакцію виказують як крохмалеві зерна так і кляйстер і розпустний крохмаль з розчином йоду: настає синє забарвлення, котре при загріванню зникає, але по охолодженню знов проявляється. Цей синій „йодокрохмаль“ відбарвлюється хльором, кислотою сульфітовою, арсенітовою і и. Питання єго складу не є ще вирішене.

При цілковитій ґідролізі, напр. при загріванню з розрідженою сільною кислотою розщепляється крохмаль цілком і витворює лише один продукт: d-ґлюкозу. При загріванню зі слабою кислотою витворюються по собі по черзі, як поступає ґідроліза: декстріни, ізомальтоза, мальтоза, дальше d-ґлюкоза а на кінець лишиться лише d-ґлюкоза.

Діланням амільолітичних або діастатичних ензімів: ростинної діастази, птіаліну (зі слини), діастатичного панкреатичного ензіму, кишкового соку і и. ґідролізується крохмаль анальоґічно: витворюються декстріни, ізомальтоза і як кінцевий продукт мальтоза — супротив ґідролізи кислотою, при котрій є кінцевим продуктом d-ґлюкоза. Опроче витворюють слина, панкреатичний і кишковий сік також трошки d-ґлюкози — без сумніву але лише діланням особливих ензімів, які в них є присутні: інвертаз.

Крохмаль підлягає діланням означених мікробів (Bacillus suaveolens) особливому квашенню, при котрім творяться: декстрін, d-ґлюкоза, побіч етильалькоголю, ацетальдегіду, кислот масляної, оцтової, муравинної і естерів.

Емпірична формула крохмалю є $(C_6H_{10}O_5)_n$. Великість n не є близше знана. Тому що з 1 молєкули крохмалю витворюється мальтоза з 12 атомами С в молєкулі, побіч декстрінів, з яких знов витворюється мальтоза, мусить бути n досить велике число; є напр. думка що $= 10$.

Тому що крохмаль не редукує, не має в молєкулі карбонільових скуплень; ці скуплення d-ґлюкози є отже при творенню полісаххаріду ангідрізацією спотребовані (пор. стор. 249.).

Декстріни витворюються як перші продукти гідролізи крохмалю діланням амільолітичних ензімів і як скоро зникаючі продукти при діланню кислот. Також лише самим загріванням крохмалю на 200°—210° витворюються декстріни. Технічно виробляється декстрін, як суррoґат арабської ґуми або згаданим загріванням або загріванням крохмалю, звохченого водою, окисленою малесенькою кількістю нітратової кислоти, аж до суха при 100°—140°.

Декстріни є аморфні порошки; розпускаються у воді і вилучуються з цих розчинів алькогольом. Розчини є проглядні; ротують сильно в право: $\alpha_D = +216^0$ і мають з відси назву.

Давнійший погляд, як витворюються декстріни з крохмалю, був такий, що насамперед твориться розпустний крохмаль, амільодекстрін, який з йодом синіє; з него твориться гідролізою цукор і т. зв. еритродекстрін, який з йодом барвиться червоно; з цего декстріну дальшою гідролізою знов твориться цукор і ахроодекстрін, який з йодом не барвиться. З цего декстріну гідролітичним розщепленням по черзі відщеплюється цукор і творяться декстріни з меншою молєкулярною вагою, аж на кінець витворюється мальтодекстрін, який не розщеплюється. Кілько є декстрінів, є питанням невирішеним — поки що немає добрих метод для відділювання їх.

Ціле питання декстрінів прийшло тепер до иншого освітлення дослідами Maquenne-a, який — як було уже перед тим згадано, — приймає, що амільоза крохмалю солодом безпосередно перемінюється (без декстрінів) на мальтозу. Декстріни мають бути продуктами які творяться лише з амільопектіну, який але сахаріфікується лише особливо актівованим солодовим розчином, але не розчином свіжо приготованим. Maquenne звертає увагу на обставину, що при давнійших дослідах саххаріфіковано лише 80% крохмалю, тимчасом єму повелося крохмаль зовсім перемінити (ензіматично) на цукор.

Декстріни не підлягають алькоголічному квашенню; декотрі з них редукують, але погляди в цій справі є ріжні.

Ґлікоґен $(C_6H_{10}O_5)_n$ находиться головно в тілі висших звірят: у всіх клітинах, які жиють і розвиваються; особливо тканки ембріональні містять гойно ґлікоґену, який є дуже важною ви-

живною матерією. Мертві клітини, напр. рогові нашкіркові клітини, старі ропові клітини не мають ґлікогену.

Значну кількість ґлікогену найдено у богатьох мякунів, у вустриць і у инших безхребетників, також в декотрих цвіллях, і губах.

У висших звірят нагромаджується абсолютно найбільша кількість ґлікоґену в мязиву, яке творить коло 1/4 ваги тіла висших звірят, і містить пересічно 1% (кіньське 3%) а процентово найбільше в печінках, в яких за доброї виживи є єго до 12 аж 18%. З цеї причини добувається ґлікоґен найвигіднійше з печінок: скорим виварением з водою, відстороненням білковин з розчину і вилученням ґлікоґену з достаточно концентрованого розчину алькогольом.

Ґлікоґен є аморфний, білий порошок без смаку, який особливою методою вилучування алькогольом можна одержати в подобі тугих стовпців або прізм, які виглядають як крісталли. Єго водний розчин опалізує і має власности розчину типічного кольоіду. Цей розчин ротує сильно в право: $\alpha_D = +196{\cdot}63^0$. Розчином йоду забарвлюється червоно; в алькалічній течи розпускає купрігідроксід ($Cu(OH)_2$), але не редукує.

Діастатичними ензімами перемінюється як крохмаль, на мальтозу а за присутности інвертаз на d-ґлюкозу; при гідролізі з розрідженими кислотами витворює лише d-ґлюкозу. Як продукти переходові витворюються при гідролізі подібно як з крохмалю ріжні декстріни.

Целлюльоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n = 34?) є найбільше складним полісаххарідом. Находиться в ростинах: стіни молодих ростинних клітин складаються головно з властивої целлюльози; в стінах старших клітин є вона змішана або може сполучена з численними иншими злуками: полісаххарідами пентозовими і з иншими матеріями органічними і неорганічними. Головно з целлюльози складаються напр. дерево, бавовна, лен, коноплі, кропива і и.

Тому що сирі целлюльози містять инші, згадані матерії, називають їх Gross і Bevan зложеними целлюльозами (compound celluloses) і відріжняють такі роди їх:

1. *Пектоцеллюльози* і *мукоцеллюльози*, які містять т. зв. пектінові згл. слюзові (муцінові) ростинні матерії; є це напр. волокна бавовняні, лняні, бамбусові, раміові і и;

2. *Ліґноцеллюльози*, здеревілі целлюльози, є сирі волокна дерев;

3. *Адіпоцеллюльози* і *кутоцеллюльози*, які містять матерії товщові і воскові, напр. коркова матерія.

Діланням розріджених кислот, опісля лугів, оксідаторів, води, алькоголю ітд. розпускаються з сирої целлюльози згадані инші злуки і лишається властива проста целлюльоза, яка розріжняється теж на кілька родів, відповідно до ступіння резістенції

при гідролізі. Найбільше резістентними є целлюльози з бавовни, рамії, лену і конопель.

Найчистійшим целлюльозовим, масовим технічним продуктом є бавовна, але і вона містить окрім целлюльози ще инші матерії, так що в чистій бавовні є найвисше 87% целлюльози. „Шведський" папір до фільтрування близиться найбільше чистій целлюльозі.

Технічно виробляється целлюльоза з дерева, також з соломи і трави еспарто і служить до виробу паперу. Старша, натронова метода, при котрій сирівці виварюються з натроновим лугом, дає целлюльозу крихку; ліпший продукт дає сульфітова метода, при котрій очищене і відповідно роздроблене дерево вариться в великих залізних котлах під тиском при 115° з т. зв. „сульфітовим лугом" розчином кислого кальціумсульфіту, який виробляється проводженням двоокису сірки в надвищці до вапняного молока. Сульфітовий луг розпускає ріжні складові части дерева, але не порушує целлюльози, яка опісля вимивається ітд.

З котлів випущений (ужитий) сульфітовий луг містить дуже богато ріжних злук, які були в дереві, або котрі витворилися з них розкладом, напр. цукри. Спроби добувати з лугу ці злуки або переробити їх на инші продукти (напр. цукри на алькоголь, пор. стор. 66) не дали до тепер бажаних вислідів, і наслідком цего випускають фабрики ці луги до рік, які — як що не мають розмірно дуже богато води — занечищуються лугом так значно, що є це з огляду гігієнічного і господарського просто недопускальним. У воді є сульфіти, які є отруйливі; опісля витворюються з них діланням мікробів сульфіди і сірководень; з инших (органічних) злук витворюються квашенням ріжні леткі смердячі гази ітд.

Целлюльоза є організованою матерією: виявляє форму поодиноких клітин, з яких складаються ріжні ростини, з котрих целлюльозу вироблено. Не розпускається у воді, ані в розріджених кислотах і алькаліях ані навіть в мішанині розрідженої нітратової кислоти і каліумхльорату (реагенс Шульце-а). Властиво одиноким розчинником целлюзи є реагенс Швайцера, т. є. розчин купріоксіду (CuO) в аммоніаку. Цей реагенс розпускає целлюльозу легко і без розкладу і з цего розчину вилучується целлюльоза кислотами, солями і и. в драглистій подобі і по випранню алькогольом творить білий аморфний порошок. Також розчин цинкхльоріду розпускає подібно целлюльозу.

Розчином йоду целлюльоза не забарвлюється характеристично, але як що придати конц. сульфатової кислоти або цинкхльоріду, виказує синє забарвлення.

Концентрована сульфатова кислота перемінює целлюльозу насамперед на драглисту масу, опісля твориться розчин. З драглистої маси вилучує вода осад „амільоід", який дає реакцію з йодом.

Перґаміновий папір виробляється цим способом, що папір (некарукований) зануриться на кілька секунд до конц. сульфатової кислоти, змішаної з $^1/_2$ обємом води, опісля вимиється водою і аммоніаком. На поверхні паперу витворюється верства амільоіду і через це папір не пропускає води.

Розчин целлюльози в конц. сульфатовій кислоті, розріджений водою дає при варенню як кінцевий продукт гідролізи d-глюкозу, згл., як що в целлюльозі були маннозани також d-маннозу. Як переходовий продукт не витворюється в цім випадку мальтоза, але инший дісаххарід, т. зв. целльоза (стор. 251.).

Ще легше, бо за звичайної температури настає квантітативна гідроліза целлюльози учинком концентрованої (41%) сільної кислоти.

Діастатичні ензіми не розпускають целлюльози, але в ростинах і в тілі звірят найдено особливі ензіми, які целлюльозу розпускають, т. зв. цітолітичні ензіми, цітази.

Целлюльоза підлягає також т. зв. целлюльозовому кваше нню: за присутности азотових матерій розщіпляється целлюльоза діланням означених мікробів на метан, двоокис вугля, водень, алькоголь, альдегід, кислоту оцтову, масляну і инші висші кислоти. Цей процес є в природі дуже розповсюджений: особливо мертві решти ростин розкладаються так у вохкій землі, в багнах і в каналах. Сульфати редукуються при цім на сульфіди, з котрих витворюється сірководень.

Цей процес відбувається також в кишках звірят, які їдять целлюльозу — є отже у ростиноїдів дуже розсяглий.

Алькаліцеллюльози. Розріджені алькалії не порушують целлюльози. Концентрований натроновий луг ($12\%Na_2O$) витворює алькаліцеллюльози, процес названий мерцерізованням (винайшов єго John Mercer). Ці злуки сполучуються з сірковугльом на натріові соли кислот целлюльозо-тіо-сульфокарбонових, целлюльозоксантогенати після схеми:

$$\ldots C{-}ONa + CS_2 = CS\begin{matrix} O{-}C\ldots \\ SNa. \end{matrix}$$

Продукт має технічну назву **віскоза;** з водою витворює кольоідний лепкий (звідси назва) розчин, уживний при виробі штучного шовку (гл. дальше). Розчин є при звичайній температурі і без приступу воздуху постійний, але воздухом розкладається і витворюється знов целлюльоза. Розчином поволікають папір і ріжні матерії.

Естери. З кислотами витворює целлюльоза естери, з котрих є технічно важні нітрати. Діланням ледової оцтової кислоти і ацетангідріду витворюються ацетільові дерівати, а як що

ділає разом також сульфатова кислота творяться целлюльозо-ацето-сульфати, котрих є цілий ряд; т. зв. нормальний ацетосульфат має формулу $(C_{24}H_{28}O_8(SO_4)(C_2H_3O_2)_{10}$.

Т. зв. **нітроцеллюльози,** т. є. нітрати целлюльози витворюються учинком мішанини нітратової і сульфатової кислоти на бавовну, яка і опісля подержує ще структуру волокон бавовни.

Відповідно до концентрації кислот і трівання цего учинку, вступають до молєкули целлюльози в меншім або в більшім числі останки нітратової кислоти. Злукам, які містять найменше азоту, відповідає формула т. зв. дінітрату целлюльози $C_{12}H_{18}O_8(ONO_2)_2$, злукам, що мають найбільше азоту, формули гексанітрату целлюльози $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$. При означуванню цих нітратів наводиться звичайно число нітратових скуплень, яке вступило до подвоїної найменшої формули целлюльози $2\,C_6H_{10}O_5 = C_{12}H_{20}O_{10}$:

$C_{12}H_{18}O_8(ONO_2)_2$	дінітрат целлюльози
$C_{12}H_{17}O_7(ONO_2)_3$	трінітрат „
$C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$	тетранітрат „
$C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$	пентанітрат „
$C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$	гексанітрат „

Малонітровані целлюльози, особливо дінітрат з примішкою трі- і тетранітрату, горять скорше і інтензівнійше як бавовна, але не вибухають. Вони називаються *колльодіовою бавовною*, тому що розпускаються в мішанині алькоголю і етеру і цей розчин називається *колльодіем*. Уживається єго в фотографії, в терапії, також при виробі штучного шовку.

З цеї бавовни і з камфори витворюється по загріттю пластична маса, яка є по охолодженню туга і елястична, т. зв. *целлюльоід*, з котрого виробляються ріжні окраси і и. предмети; вони є значно запальні. Є це дуже докладна фізикальна мішанина нітроцеллюльози і камфори, з котрої тяжко обі злуки відділити.

Найбільше нітровані целлюльози, яким приблизно відповідає формула гексанітрату, називаються *піроксіліном, стрільною бавовною* і служить до виробу стрілен. Ця бавовна горить по запаленню дуже скоро, але не вибухає сама; вибух настає, як що запалиться експльозією капсля вибушної ртути. Компрімована, або з примішкою нітрогліцеріну служить до розривання скал і до виробу торпедових патронів. Стрільної і колльодіової бавовни уживається до виробу бездимного пороху. Vielle показав, що нітроцеллюльози перемінюються учинком розчинників як ацетон, етільацетат на драглисті маси, які по відстороненню розчинника є тугі і аморфні і мають склад первісних нітроцеллюльоз. Від них ріжняться але дуже значно в цім напрямі, що є далеко густійші і що експльозія наступає в них далеко поволійше; вони

є отже далеко менше „брізантні“, не розривають так легко рур канон і крісів і служать до виробу набоїв стрільного оружжя. Цей „бездимний порох“, при виробі котрого примішують теж часом нітрогліцерін, перемінюється при експльозії майже лише на гази: одно- і двоокис вугля, азот, водень і водну пару.

Туніцін був уже давно найдений у тунікатів (з відси назва). Вважано єго за злуку подібну до целлюльози. Новійші досліди показали, що він не ріжниться від ростинної целлюльози і що ця „анімальна“ целлюльоза є також у звірят досить розповсюджена, особливо у артроподів і моллюсків. В легенях туберкульозних людий найдена целлюльоза походить з тіл бациллів.

Штучні шовки.

Прінціп виробу штучних шовків залежить на цім, що густий як сироп розчин целлюльози („прядивяна теча“) сильним тиском витискається з особливих приладів тоненькими рурочками, так що виходять з приладу тоненькі ниточки, які по стужавінню намотують і перероблюють на тканки.

Шардоннетів або *колльодіовий шовк.* Нитки виробляються з колльодія. Вони є дуже запальні і з цеї причини булиби тканки з них зроблені небезпечні. „Денітруванням“, т. є. переміною скуплень $-O\cdot NO_2$ на $-OH$ скуплення (найліпше учинком натріум-сульфігідрату) вони не запалюються легше і скорше як звичайна нитка бавовняна.

Павлі-го шовк виробляється з розчину целлюльози в купріоксідаммоніаку. Нитки приходять до розрідженої сульфатової кислоти, котра їм відбирає мідь і аммоніак.

Віскозовий шовк виробляється з розчину віскози (стор. 259.). Ниткам треба по висушенню відійняти сірковуголь і алькалі (особливим процесом) і лишається целлюльоза.

Ці штучні шовки є прекрасно лискучі і білі, і можна їх таксамо як бавовну барвити всіми найріжнійшими барвами. Хоть на око є дуже гарні як правдивий шовк, не можна їх уживати на одіж і под., тому що є дуже мало тривалі, особливо як є воккі, але вони надаються дуже добре до декоративних цілий.

Лише т. зв. **ацетатовий шовк,** який виробляється з ацетільованої целлюльози, є міцний, так що можна єго уживати також до технічних цілий.

Геміцеллюльози. Так назвав Schulze клітинні матерії, подібні до целлюльози, котрі ріжняться від звичайної целлюльози цим, що гідролізуються уже дуже розрідженою кислотою ($1{\cdot}25\%\ H_2SO_4$) і витворюють при цім не лише глюкозу, але теж арабінозу, ксільозу, галяктозу і маннозу. Геміцеллюльози є в ростинах дуже

розповсюджені. Ріжні безхребетники (Helix, Astacus, Maja, Hommarus) продукують ензіми, котрі ці полісаххаріди так як і звичайну целлюльозу енергічно гідролізують.

Маннозани

находяться в салєповім слюзі і в резервній матерії, яка находиться в богатьох ростинах. При їх гідролізі витворюється манноза.

Ґаляктозани або ґаляктани

находяться особливо в ростинних клеях і слюзах, які при гідролізі розкладаються на ґаляктозу і инші цукри.

Фруктозани

розкладаються при гідролізі на фруктозу; їх розчини ротують в ліво.

Інулін находиться в корінню і бульвах богатьох кількалітних композітів і деяких губ і є резервною матерією. Був одержаний також в подобі сферокристаллів.

Сініструн є подібний до декстріну; находиться в морській цибулі.

Анімальний сініструн, до ґуми подібну матерію, яка ротує в ліво, але гідролітично розкладається на право-цукор, відділив Hammarsten з гелікопротеіду слимака Helix pomatia.

Левулін находиться в бульвах топінамбуру.

Трітіцін є в Triticum repens.

Ціклямоза є в бульвах Cyclamen europeum.

Пентозани

є в ростинах дуже розповсюджені; находяться в т. зв. ростиннім амільоіді, який є в стінах ростинних клітин; з розчином йоду забарвлюється синьо, в ріжних ґумах: ячмінній, деревній, буряковій, арабській, в т. зв. пектінах і и., котрі розкладаються гідролітично на пентози а побіч цих часто також і на инші цукри, особливо ґаляктозу.

Офіціальний препарат: Gummi acaciae або Gummi arabicum є засохлий екскрет на корі ріжних родів акацій, особливо зі східньої Африки.

Для характеристики перед тим згадуваних зложених полісаххарідових матерій слід запримітити:

Гуми або клеї ростинні витворюють проглядні водні розчини.

Слюзи ростині не розпускаються у воді — вони лише розмокають і витворюють густі, непроглядні течи.

Пектінові матерії, які находяться особливо в овощевих соках є близкі до гум і слюзів. Вони є причиною, чому овощеві соки часто драгліють а саме мабуть діланням особливих ензімів (пектаз). Хемічна структура пектінів не є ще знана. Можливо, що є це ляктони або естери якихсь глікозідокислот, тому що при гідролізі витворюють побіч цукрів (пентоз і гексоз) теж кислі продукти.

О т. зв. ароматичних цукрах буде пізнійше бесіда.

Злуки ціану.

Ці злуки виводяться від основної злуки, яка є вже більше як 100 літ знана; є це

Ціан, діціан, етандінітріль C_2N_2; витворюється загріванням ціаніду ртутьового $Hg(CN)_2$, який розкладається на ртуть і ціан:

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2.$$

Ціаніди срібла і золота реагують подібно. При цій реакції полімерізується часть ціану на бурочорну, аморфну відміну, звану

параціаном $(CN)_n$, яка при загріванню на висшу температуру перемінюється знов на ціан.

Констітуцію ціану висвітлюють такі реакції:

він витворюється з аммоноксаляту а також з оксаміду діланням середників, які віднімають воду (напр. P_2O_5):

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} \quad -4H_2O = C_2N_2 \quad ; \quad \begin{matrix} CO\cdot NH_2 \\ | \\ CO\cdot NH_2 \end{matrix} \quad -2H_2O = C_2N_2.$$

Навпаки витворюється з діціану аммоноксалят сполученням з 4 молекулами води. З цих реакцій виводиться структура діціану: нітріль оксалевої кислоти, етандінітріль:

$$\begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N. \end{matrix}$$

Виробляється звичайно загріванням розчину купрісульфату з ціанкалієм:

$$2CuSO_4 + 4KCN = Cu_2(CN)_2 + C_2N_2 + 2K_2SO_4.$$

Находиться в ґазах високих печий і в світлянім ґазі.

Безбарвий ґаз, колючого запаху, дуже отруйливий, горить багровою полуміню; охолодженням на —25° кондензується на течу; розпускається у воді і в алькоголю, але в розчині воднім розкладається скоро: витворюється бурочорна, аморфна маса, т. зв. **азульмінова кислота** $C_3H_3N_3O$.

Ціан —CN є радікал, який обявляється в численних злуках незмінений, так як би був одновартісним первнєм і є подібний в деяких напрямах до гальоґенів напр. Cl. Ціановодень HCN є почасти подібний до хльороводня HCl; каліум горить в ціанові на KCN як в хльорі на KCl; проводжений до розчину каліумгідроксіду витворює ціанід KCN і ціанат KOCN, анальоґічно як хльор витворює з KOH KCl і KOCl:

$$\begin{array}{l|l} 2\,KOH & KClO \\ Cl_2 & KCl \\ & H_2O \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{l|l} 2\,KOH & KCNO \\ (CN)_2 & KCN \\ & H_2O. \end{array}$$

Ціановодень, ціановоднева або синя кислота HCN находиться вільна в деяких тропічних ростинах, в тютюновім димі; витворюється з декотрих ґлюкозідів, напр. з аміґдаліну, який є в гірких міґдалах, в насінню, в листю і в корі богатьох помацеїв і прумацеїв, напр. в листю Prunus laurocerasus і и. ростинах. Аміґдалін розщеплюється загріванням з розрідженою кислотою або діланням ензіму емульзіну, який находиться також в міґдалах:

$$\underset{\text{амігдалін}}{C_{20}H_{27}O_{11}N} + 2H_2O = \underset{\substack{\text{бензаль-}\\\text{дегід}}}{C_7H_6O} + HCN + 2\underset{\text{d-глюкоза.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Ціановодень вироблено в перве з берлінської синьки і з цеї причини єго названо синьою кислотою. Опісля названо також радікал —CN ціаном (κύανος = синій) і єго злуки „злуками ціану".

Звичайно виробляється ціановодень дестілляцією жовтої кровної соли або ціанкаліа з розрідженою сульфатовою кислотою:

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = K_2Fe_2(CN)_6 + 3K_2SO_4 + 6HCN;$$
$$2KCN + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCN.$$

З витвореного водного розчину ціановодня можна виробити безводий ціановодень дестілляцією над кальціумхльорідом або фосфорпептоксідом.

Чистий ціановодень є безбарва теча, т. вару = 26°, яка при —14° тужавіє на білі крісталли; пахне інтензівно гіркими міґдалами; запалений горить полуміню рожевофіолетовою; зовсім

чистий можна довший час переховувати; за присутности води розкладається на бурочорну азульмінову кислоту, аммонформіат (гл. дальше) і и. Як що придати до водного розчину трошки мінеральної кислоти, удержиться ціановодень довший час теж у воднім розчині. Є дуже прудкою отрує́ю, яка ділає дуже скоро.

Констітуцію ціановодня освітлюють такі реакції: Він витворюється з аммонформіату і з формаміду відщепленням води:

$$HCOO \cdot NH_4 - 2H_2O = HCN \quad ; \quad HCO \cdot NH_2 - H_2O = HCN,$$

і навпаки з ціановодня витворюється в розчині воднім формамід, згл. аммонформіат. Також з хльороформу витворюється ціановодень згл. аммонціанід по рівнанню:

$$CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4 \cdot CN + 3NH_4Cl.$$

При редукції воднем дає ціановодень метільамін:

$$HCN + 4H = H_3C - NH_2.$$

З цих реакцій виходить, що ціановодень є нітрільом муравинної кислоти:

$$H - C \equiv N.$$

Але від ціановодня виводяться 2 роди алкільдеріватів: **нітрілі** $R-C\equiv N$ і **ізонітрілі** $C\equiv N-R$ (стор. 138). З цего виходить отже, що ціановодень належить до течних тавтомерних злук, що є аллєльотропною мішаниною обох можливих форм $H-C\equiv N$ і $C\equiv N-H$.

В новітнім часі мається на увазі теж формула: $H-N=C$.

Оффіцінальні препарати: Aqua Amygdalarum amararum concentrata має 1 ч. CNH в 1000 ч. і diluta 0·05 ч. в 1000 ч. Ці препарати виробляються з розтовчених, відтовщених гірких міґдалів, які розмішаються з водою і стоять так 12—24 годин, щоби емульзін розложив аміґдалін (стор. 264); опісля теча дестіллюється. Aqua laurocerasi містить також 1 ч. HCN на 1000 ч. і виробляється подібно з розтертого і роздушеного листя Prunus lauro-cerasus, яке містить ґлікозід лявроцеразін, споріднений або ідентичний з аміґдаліном.

Ціановодень має власности дуже слабої кислоти, він витворює соли: **ціаніди,** з котрих прості ціаніди алькаліїв і алькалічних земель і ціанід ртутьовий розпускаються у воді, инші ні. Ці соли витворюють легко **комплексні соли,** з яких багато, особливо ці, що містять алькалії, розпускаються у воді і прекрасно крісталлізують.

З **простих ціанідів** є найважнійший:

Каліумціанід, ціанід калія KCN витворюється змішанням ціановодня з каліовим лугом. Давніще виробляли єго загріванням жовтої кровної соли самої або з поташом без приступу воздуху:

$$K_4Fe(CN)_6 = Fe + C_2 + N_2 + 4KCN;$$

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = Fe + CO_2 + KCNO + 5KCN.$$

Численні технічні методи виробу ціанкалія гл. неорґанічна хемія, стаття каліум. Головні власности ціанкалія є на згаданім місці з'ясувані.

В стані тугім розкладається уже двоокисом вугля з воздуху на каліумкарбонат і вільний ціановодень, яким завсігди пахне. Водний розчин перемінюється скоро на каліумформіат і аммоніак:

$$KCN + 2H_2O = HCOOK + NH_3.$$

Аммоніумціанід NH_4CN витворюється діланням аммоніаку газу на розжарене вугля і виробляється сублімацією ціанкалія з сальміаком.

Ціаніди вапня, стронція і барія $Ca(CN)_2$, $Sr(CN)_2$ і $Ba(CN)_2$ повстають при насиченню ціановодня гідроксідами цих металлів. Ці ціаніди є легко розпустні. Инші ціаніди є нерозпустні напр. **цинкціанід** $Zn(CN)_2$, **купроціанід** Cu CN, **аргентоціанід** AgCN, **ферроціанід** $Fe(CN)_2$; **гідраргіріціанід** $Hg(CN)_2$ розпускається в кипячій воді.

Комплєксні ціаніди.

Деякі витворюються розпущенням нерозпустних ціанідів в розчинах ціанідів алькаліїв, напр. нерозпустні AgCN, $Zn(CN)_2$ розпускаються розчином ціанкалія:

$$AgCN + KCN = KAg(CN)_2,$$

$$Zn(CN)_2 + 2KCN = K_2Zn(CN)_4 \text{ і и.}$$

З цих солий вилучують уже розріджені кислоти нерозпустний ціанід знов і вибавляють ціановодень:

$$KAg(CN)_2 + HNO_3 = KNO_3 + HCN + AgCN.$$

Далеко складнійші є комплєксні соли первнів: Fe, Co, Pt, Cr^{III}, Mn^{III}, з котрих є найважнійші злуки зеліза.

З цих солий не вибавляють розріджені кислоти ціановодня, концентровані витворюють комплєксні кислоти. Водні розчини цих солий не витворюють іонів напр. CN', або Fe^{II} або Fe^{III}, лише комплєксні іони напр. $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$.

Ферроціанкаліум, жовта кровна сіль $K_4Fe^{II}(CN)_6$ витворюється при загріванню розчину ферросолий ($FeSO_4$) з ціанкалієм в надвишці, або розпущенням $Fe(OH)_2$ в розчині ціанкалія:

$$FeSO_4 + 6\,KCN = K_2SO_4 + K_4Fe(CN)_6,$$
$$Fe(OH)_2 + 6\,KCN = 2\,KOH + K_4Fe(CN)_6.$$

Давніще вирабляли єї стоплюванням звірячих відпадків з поташом і з зелізом, тепер з відпадків при чищенню світляного ґазу.

Концентр. сільна кислота вибавляє з неї комплєксну

ферроціановодневу кислоту $H_4Fe^{II}(CN)_6$ в подобі білих, непостійних крісталлів.

Ферріціанкаліум, червона кровна сіль $K_3Fe^{III}(CN)_6$ витворюється діланням хльору на розчин жовтої кровної соли:

$$2\,K_4Fe^{II}(CN)_6 + Cl_2 = 2\,K_3Fe^{III}(CN)_6 + 2\,KCl.$$

Ця сіль має комплєксну

ферріціановодневу кислоту $H_3Fe^{III}(CN)_6$.

Водні розчини червоної соли за реакції алькалічної редукуються легко на ферро-соли і тому ділають як оксідатори:

$$2\,K_3Fe^{III}(CN)_6 + 2\,KOH = 2\,K_4Fe^{II}(CN)_6 + H_2O + O.$$

Важні є реакції обох кровних солий з солями зеліза: жовта кровна сіль + ферросіль ($FeCl_2$) витворюють білий осад **ферроціаніду феррокаліового**:

$$K_4Fe^{II}(CN)_6 + FeCl_2 = 2\,KCl + Fe^{II}K_2[Fe^{II}(CN)_6],$$

який у воздусі скоро синіє.

Жовта кровна сіль + феррісіль ($FeCl_3$) в надвишці (на 3 мол. 4 мол.) витворюють синій осад, т. зв.

Берлінську синьку, ферріферроціанід $Fe_3^{II}(CN)_{18}Fe_4^{III}$:

$$3\,Fe^{II}(CN)_6K_4 + 4\,Fe^{III}Cl_3 = 12\,KCl + [Fe^{II}(CN)_6]_3Fe_4^{III}.$$

Є це феррісіль ферроціановодня. Як що при згаданій реакції припадає на 1. мол. жовтої кровної соли лиш 1. мол. або менше як 1 мол. феррісоли, не витворюється синій осад, лише синій розчин

Розпустної берлінської синьки:

$$Fe^{II}(CN)_6 \begin{matrix} K_3 \\ \diagdown K \end{matrix} + FeCl_3 = 3KCl + [Fe^{II}(CN)_6]\, Fe^{III} \begin{matrix} \\ \diagdown K \end{matrix}$$

Та сама феррікаліова сіль витворюється по змішанню ферросоли з надвишкою ферріціанкалія:

$$Fe^{III}(CN)_6 \begin{matrix} K_2 \\ \diagdown K \end{matrix} + FeCl_2 = 2KCl + [Fe^{II}(CN)_6]\, Fe^{III} \begin{matrix} \\ \diagdown K \end{matrix}$$

Червона кровна сіль — як що не находиться в надвишці — реагує з ферросолию так, що витворюється темносиній осад т. зв.

Турнбульова синька, яка є мішаниною ферросоли ферріціановодня і феррікаліової соли ферроціановодня, тому що ферріціанкаліум є оксідатором: оксідує придану ферросіль на феррісіль і редукується при цім на ферроціанкаліум. Творення згаданої ферросоли можна з'ясувати так:

$$\begin{matrix} Fe^{III}(CN)_6K_3 \\ Fe^{III}(CN)_6K_3 \end{matrix} + 3\,FeCl_2 = 6\,KCl + \begin{matrix} [Fe^{III}(CN)_6] = Fe^{II} \\ > Fe^{II} \\ [Fe^{III}(CN)_6] = Fe^{II} \end{matrix}$$

Згадане творення феррікаліової соли можна з'ясувати так:

1. $Fe^{III}(CN)_6K_3 + KCl + FeCl_2 = FeCl_3 + [Fe^{II}(CN)_6]K_4$,

2. $[Fe^{II}(CN)_6]K_4 + FeCl_3 = [Fe^{II}(CN)_6] \begin{matrix} Fe \\ \diagdown K \end{matrix} + 3\,KCl.$

Перебіг цілої реакції був-би такий:

3. $[Fe^{III}(CN)_6]K_3' + 4FeCl_2 = [Fe^{III}(CN)_6]_2Fe_3^{II} + [Fe^{II}(CN)_6] \begin{matrix} Fe^{III} \\ \diagdown K. \end{matrix}$

Нітропруссід натріовий, нітропруссіднатріум

$Na_2Fe(CN)_5NO$ витворюється при оксідації жовтої кровної соли нітратовою кислотою; є це знаний реактів на алькалісульфіди: витворюється фіолєтове забарвлення.

Гальові злуки ціану

витворюються діланням гальогенів на ціанід ртутьовий або ціановодень; напр.:

Хльорціан ClCN витворюється при реакції:

$$HCN + Cl_2 = ClCN + HCl.$$

Ґаз, який згущується при 14·5° на течу; є дуже неприємного запаху і дуже отруйливий.

Бромціан і **йодціан** є тугі, кристаллічні.

Кислоти ціанова, ціанурова, ціамелід.

Кислота ціанова, ціаната HCNO відріжняється від ціановодня складом: має в молекулі ще один атом кисня. Вона витворюється загріванням ціанурової кислоти, яка виробляється загріванням мочовини. Охолодженням пари, яка твориться при дестілляції, кондензується ціанова кислота на течу, яка лише при температурі низше 0° є постійна.

Її конституція може відповідати 2. формулам:

I, $N\equiv C-OH$ або II, $O=C=NH$,

з котрих першу було названо **кислотою ціановою,** ціанатою другу **псевдоціановою** (псевдоціанатою) або ізоціановою, ізоціанатою). Від цих обох форм виводяться деривати: від ціанової кислоти напр. хльорціан $Cl-C\equiv N$, о котрім уже була згадка, від ізоціанової кислоти ряд естерів: ізоціанатів, які виробляються з ціанатів і алькільйодідів або сульфатів:

$$OCNAg + J\cdot C_2H_5 = O{:}C{:}N\cdot C_2H_5 + AgJ.$$

Структура цих естерів виводиться з їх розкладу (варенням з KOH), при котрім побіч двоокису вугля витворюється прімарний амін; азот є отже безпосередно вязаний на алькіль:

$$O{:}C{:}N\cdot C_2H_5 + H_2O = CO_2 + NH_2\cdot C_2H_5.$$

Від кислоти ціанової виводяться отже 2 роди деріватів, але вільна, течна ціанова кислота є знана лише одна. Є це отже знов

випадок тавтомерії течної злуки, яка складається з аллєльотропної мішанини двох (перед тим наведених) форм: I і II.

Соли ціанової кислоти витворюються з ціанідів оксідацією. Знані є лише ізоціанати; напр.:

Каліумізоціанат OCNK витворюється оксідацією каліумціаніду в розчині воднім каліумперманганатом, або стопленням тугого ціаніду з окисами металлів (напр. з мінією Pb_3O_4 і и.):

$$4KCN + Pb_3O_4 = 4OCNK + 3Pb.$$

Білі крісталли, легко розпустні у воді і в алькоголю.

Аммоніумізоціанат $OCN{\cdot}NH_4$ витворюється з каліумізоціанату і аммонсульфату:

$$2OCNK + SO_4(NH_4)_2 = 2OCN{\cdot}NH_4 + K_2SO_4$$

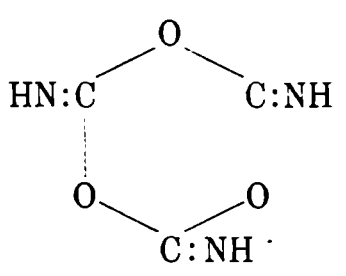
біла, кристаллічна маса, яка в розчині воднім при загріванню перемінюється на мочовину:

$$O{:}C{:}N{\cdot}NH_4 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C{:}O \\ | \\ NH_2. \end{matrix}$$

Ця реакція є основою сінтетичного виробу мочовини (гл. там).

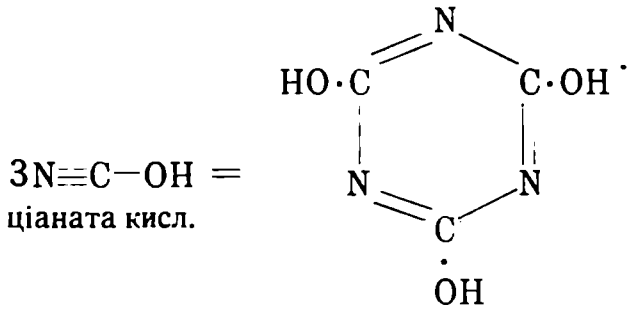
Ціамелід $(OCNH)_3$ витворюється з течної кислоти ціанатої, яка при температурі над 0° прудко закипить і перемінюється на білу, тугу, у воді нерозпустну масу. При цім настає полімерізація ціанатої кислоти. З новійших дослідів виходить, що 3 молєкули псевдоціанатої кислоти сполучуються на циклічну молєкулу: вязанням атомів вугля і кисня:

$3O{:}C{:}NH =$ псевдоціаната кисл.



ціамелід.

Кислота ціанурова $(CNOH)_3$ є також троїстим полімером ціанатої кислоти; виробляється загріванням мочовини (гл. там), з котрої відщеплюється аммоніак і твориться ціанова кислота, яка полімерізується, але в цім випадку сполучуються атоми вугля з атомами азоту на ціклічну молєкулу:



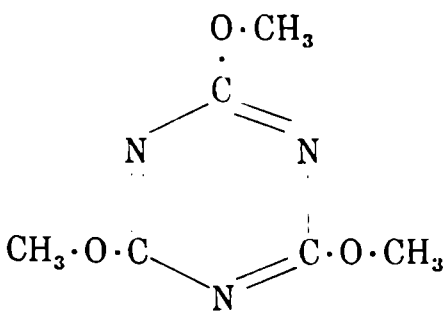
ціанурова кисл.

Оба полімери (ціамелід і ціанурова кислота) перемінюються при загріванню знов на ціанату кислоту: деполімерізуються.

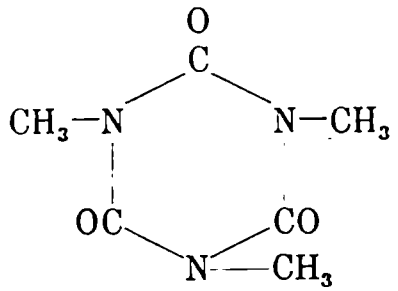
Ціанурова кислота витворюється дальше з трібромціаніду $C_3N_3Br_3$ (водою) і ізомерізацією ціамеліду, особливо скоро діланням алькаліїв.

Крісталлізує в ромбічних прізмах, розпустних в кипячій воді; є троситною кислотою.

Констітуцію ціанурової кислоти можна з'ясувати так, що містить радікал тріціан $(CN)_3$, якого вуглі і азоти вязанням на переміну творять круг. Кислота виказує дуже цікаві прояви тавтомерії в естерах, які витворює. Є це ціанурати і ізо- або псевдоціанурати, напр. тріметільестери:

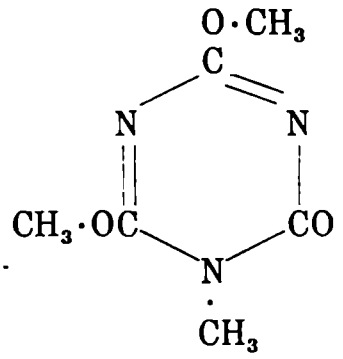


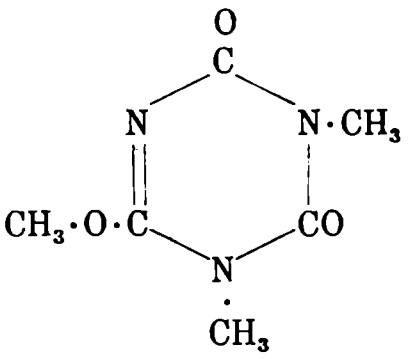
тріметільціанурат



псевдо(ізо)-тріметіль-ціанурат.

Окрім цих 2 форм існують ще дві перехідні форми: одна, в якій один алкіль є на N, а два на O і друга, в якій 2 алкілі є на N а лиш один на O. Перша форма має назву: третинний псевдоестер, друга двотретинний псевдоестер.





Кислота сульфоціанова і її дерівати.

Кислота сульфоціанова, тіоціанова, сульфо(тіо)ціаната або **роданова** HCNS є анальогічна ціановій кислоті і має замість кисня сірку. Вона може також реаґувати двояким способом:

I. $N{\equiv}C{-}SH$ кисл. тіоціанова або II. $S{=}C{=}NH$ псевдо-(ізо-)тіоціанова.

Знана є також лише одна тіоціанова кислота, яка виробляється з баріумтіоціанату і еквівалєнтної кількости розрідженої сірчаної кислоти. Є дуже летка теча, яка пахне подібно як оцтова кислота і легко полімерізується на тугу масу. Вільна кислота і її розпустні соли забарвлюються з феррісолями темнорожевочервоно. Є це чутлива реакція на феррісоли (твориться подвійна сіль $Fe_2(CNS)_6 \cdot 9\,CNSK$). Від цеї реакції походить назва роданових злук (ῥόδον = рожа).

Роданкаліум, каліумроданат, або тіоціанат CNSK витворюється при стопленню ціанкалія з сіркою, або відпарованням єго розчину з жовтим аммонсульфідом:

$$KCN + S = CNSK.$$

Безбарві, довгі, прізматичні крісталли, легко розпустні у воді.

Роданат срібла CNSAg вилучується в подобі білого, волокнуватого осаду по змішанню розчину роданкаліа з розчином срібла.

Роданат ртутьовий $(CNS)_2Hg$ є білий, у воді нерозпустний порошок, який при загріванню сильно надимається, так що витворюються форми подібні до гаддя, і зотліває (фараонове гаддя).

Естери нормальної тіоціанової кислоти витворюються дестілляцією роданкалія з алькільсульфатами або з алькільйодідами:

$$CNSK + JC_2H_5 = CN{\cdot}S{\cdot}C_2H_5 + JK.$$

Що їх сірка є вязана безпосередно на алькіль, виходить з цего, що при редукції витворюють меркаптан і метільамін:

$$CNS \cdot C_2H_5 + 3H_2 = NH_2 \cdot CH_3 + HS \cdot C_2H_5.$$

Є це течи часникового запаху, які при загріванню перемінюються по части на псевдоестери.

Естери псевдо-(ізо-)тіоціанової кислоти називаються **„гірчичними оліями“;** витворюються згаданою уже переміною з нормальних тіоціанових естерів (нутромолекулярним переміщенням атомів) (I) а також розкладом алькільдітіокарбаматових амінів, котрі витворюються з сірковугля і прімарних амінів (II), напр.:

I, $CNS \cdot C_3H_5$ (роданалліль) $\rightarrow$ $S{=}C{=}N \cdot C_3H_5$ (псевдороданалліль (гірчичний олій))

II, $CS_2 + 2C_2H_5 \cdot NH_2 \rightarrow S{:}C{<}\begin{matrix}SH{-}NH_2 \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot C_2H_5\end{matrix} \rightarrow$

$$\rightarrow S{=}C{=}N \cdot C_2H_5 + H_2S + NH_2 \cdot C_2H_5.$$

Ці естери є течи нерозпустні у воді, дуже острого запаху і смаку, які спричинюють сильний слізотік і міхурі на шкірі.

Що алькіль є в них вязаний безпосередно на азот, виходить з таких реакцій:

Варенням з кислотою або з водою (при 200°) розкладаються на прімарні аміни, двоокис вугля і сірководень, напр.:

$$S{=}C{=}N{-}C_2H_5 + 2H_2O = NH_2 \cdot C_2H_5 + CO_2 + H_2S.$$

Концетр. сірчаною кислотою розкладаються на прімарні аміни і карбонільсульфід:

$$S{=}C{=}N \cdot C_2H_5 + H_2O = NH_2 \cdot C_2H_5 + SCO.$$

При редукції творяться з них прімарні аміни і тіоформальдегід:

$$S{=}C{=}N \cdot C_2H_5 + 4H = NH_2 \cdot C_2H_5 + SCH_2.$$

Найбільше знана злука цего роду є

звичайний гірчичний олій або **аллільовий гірчичний олій** $S{=}C{=}N\cdot C_3H_5$, який виробляється з насіння чорної гірчиці, яке мочиться кілька годин у воді а опісля теча дестіллює. Фракція дестілляту, яка кипить при 148° є гірчичний олій. Він не є готовий в насінню, але витворюється з глюкозіду каліумміронату діланням ензіму мірозіну (при моченню насіння у воді):

$$\underset{\text{каліумміронат}}{C_{10}H_{16}KNS_2O_9} + H_2O = KHSO_4 + \underset{\substack{\text{гірчичний}\\\text{олій}}}{SCN\cdot C_3H_5} + \underset{\text{d-глюкоза.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Оффіціальний препарат Oleum Sinapis aethereum, Allylii sulfocyanidum виробляється назначеним способом.

Ціанамід $N{=}C{-}NH_2$ є злука від довшого часу знана, але новійші досліди показали, що реаґує також так як ізомерна злука карбодіімід $H{-}N{=}C{=}N{-}H$. Витворюється з хльорціану діланням аммоніаку:

$$NCCl + 2NH_3 = NC\cdot NH_2 + NH_4Cl,$$

або з тіомочовини відняттям сірководня (окисами HgO або PbO)

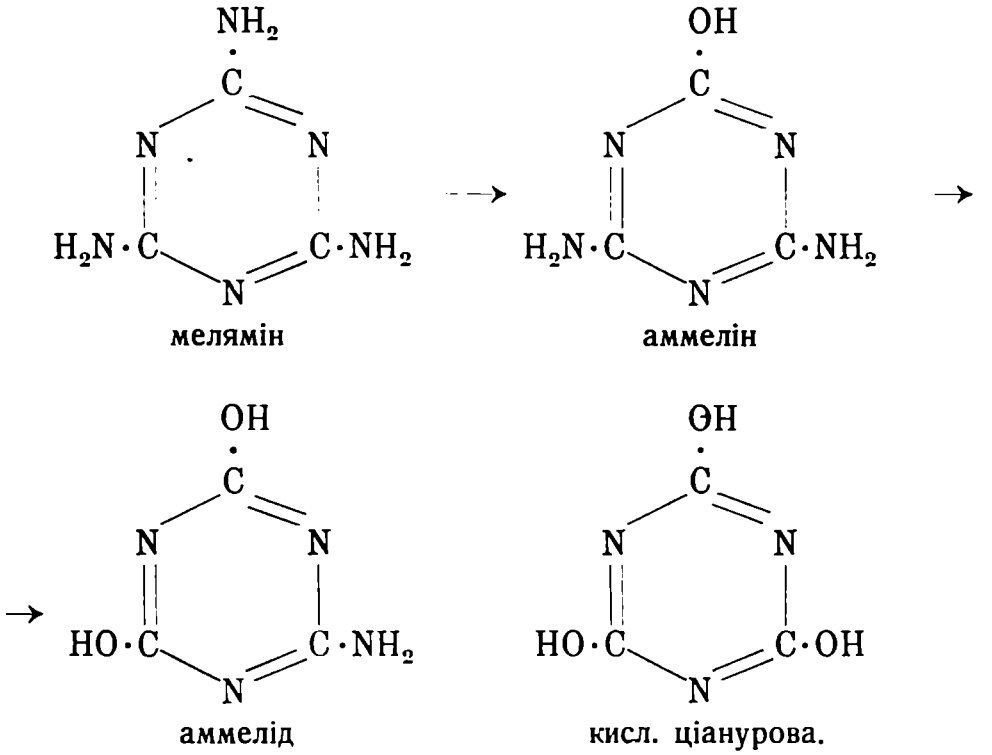
$$H_2N{-}CS{-}NH_2 = NC\cdot NH_2 + SH_2.$$

Туга, кристаллічна, гігроскопічна матерія, т. таня = 40°, розпустна у воді, алькоголю і етеру. Легко полімерізується: при загріванню на 150° перемінюється на тримолекулярний

ціанурамід або **мелямін,** $C_3N_3(NH_2)_3$, який є циклічною тріамінозлукою (гл. дальше). Окрім того є знаний теж

діціандіамід: $C{=}NH$ (з NH_2 і $NH\cdot CN$) т. зв. **парам,** який при сильнійшім

загріванню перемінюється на **мелям** $C_6H_9N_{11}$. При загріванню з кислотами перемінюється мелямін чергово на аміно-гідроксізлуки а на кінець на ціанурову кислоту:



Діціандіамід, який виробляється варенням з водою кальціумціанаміду (гл. дальше) служить до виробу алькаліціанідів: стопленням з алькалікарбонатами:

$$2(CN\cdot NCa)+4H_2O = Ca(OH)_2 + C{=}NH(NH_2)(NH\cdot CN)$$

$$C{=}NH(NH_2)(NH\cdot CH) + K_2CO_3 + C = 2KCN + NH_3 + N + 3CO + H.$$

Ціанамід має власности слабої засади і творить з кислотами соли, але з другої сторони має власности слабої кислоти і творить з металлями також соли. З цих солий є практично важний:

Кальціумціанамід $CaCN_2$, який виробляється паленням кальціумкарбіду або мішанини вапна і вугля в атмосфері азоту в елєктричній печі:

$$CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO;$$

служить до штучного погною, також до виробу ціанідів (гл. нагорі) і аммоніаку (гл. неорґан. хемія, стаття кальціум).

Грімуча, або фульмінатова кислота, карбільоксім $C{=}N{-}OH$ є оксімом одноокису вугля CO:

$$CO + H_2N\cdot OH = H_2O + CN\cdot OH.$$

Має прикмети сильної кислоти; є дуже непостійною і дуже отруйливою, леткою злукою, подібного запаху як ціановодень. Вибавляється сильними кислотами зі солий, з котрих є найважнійша ртутьова:

Грімуча, або **фульмінатова ртуть** $(C{:}N\cdot O)_2Hg$, яка грає велику ролю в техніці вибушних матерій, в котрих заводить вибух. Виробляєтья технічно: розпущенням ртути в надвишці нітратової кислоти і приданням алькоголю. Служить до виробу капслів. Експльозія грімучої ртути заводить експльозію стрільної бавовни, дінаміту і т. д.

Грімуче, або **фульмінатове срібло** $C{:}N\cdot O\cdot Ag$ виробляється подібно як грімуча ртуть; є ще більше експльозівне; служить до виробу т. зв. грімучого гороху, грімучих бонбонів і п.

Дерівати вугляної кислоти.

Вугляна кислота CO_3H_2 є двоситною кислотою і витворює 2 ряди солий: нормальні напр. CO_3Na_2 і кислі напр. CO_3NaH.

Вільна кислота CO_3H_2 т. є. $\begin{matrix}OH\\|\\C{:}O\\|\\OH\end{matrix}$ є дуже непостійна і розкладається зараз на CO_2 і H_2O (пор. неорг. хемія).

О солях вугляної кислоти була уже бесіда в неорг. хемії. На цім місци треба розглянути ей важнійші органічні дерівати. Як двоситна кислота витворює 2 ряди дерівatів: естерів, хльорідів, амідів, а то дерівatів неутральних і кислих.

Естери вугляної кислоти

витворюються анальогічно як естери загалом, напр.:

Етількарбонат $CO(OC_2H_5)_2$, теча етеричного запаху т. в. = 126°, витворюється з карбонату срібла і етільйодіду:

$$\begin{matrix}O{-}Ag\\|\\C{:}O\\|\\O{-}Ag\end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix}J\cdot C_2H_5\\\\\\\\J\cdot C_2H_5\end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix}O{-}C_2H_5\\|\\C{:}O\\|\\O{-}C_2H_5\end{matrix} \quad + 2JAg.$$

Таких естерів є цілий ряд. Окрім того істнують кислі естери напр.:

Етільвугляна кислота $\begin{matrix}OH\\|\\C{:}O\\|\\O\cdot C_2H_5\end{matrix}$, якої каліова сіль витвор-

ється проводженням двоокису вугля до розчину каліуметіляту.

Теорія припускає, що чотировартісний вуголь може творити також злуку $C(OH)_4$, яку можна назвати тетрагідроксікарбоном або ортокарбонатовою (ортовугляною) кислотою. Така вільна злука не є знана, але є знані

естери ортовугляної кислоти. Вони витворюються діланням натріумалькоголятів на хльорпікрін CCl_3NO_2, (стор. 55) напр.:

$$CCl_3NO_2 + 4\,Na \cdot OCH_3 = C(OCH_3)_4 + 3\,NaCl + NaNO_2.$$

Також ці естери є течи етеричного запаху.

Хльорід вугляної кислоти, карбонільхльорід, фосґен $COCl_2$ виробляється технічно з мішанини хльору і одноокису вугля учинком соняшного світла (звідси назва). Вигіднійше виробляється з тетрахльорвугля діланням піросульфатової кислоти (при 78°):

$$SO_3 + H_2SO_4 + CCl_4 = COCl_2 + 2\,SO_3HCl.$$

Безбарвий газ, який кондензується при 8° на течу. Має дуже острий, проникливий, душливий запах. Розпускається в оцтовій ледовій кислоті, в бензолю і инших вугльоводнях. Є дуже реактівний:

Водою розкладається на двоокис вугля і сільну кислоту:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl,$$

з алькогольом витворює

естер хльорвугляної кислоти

і естер вугляної кислоти:

$$COCl_2 + HO \cdot C_2H_5 = Cl{-}CO{-}O \cdot C_2H_5 + HCl;$$

$$COCl_2 + 2\,HO \cdot C_2H_5 = CO(O \cdot C_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Естери хльорвугляної кислоти звані також естерами хльормуравинної кислоти, які мають загальну формулу $Cl \cdot CO \cdot O \cdot R$ (R = алкіль), виробляються способом назначеним; є це течи легко леткі, дуже неприємного запаху. В сінтетичній хемії служать до прилучення скуплення — $CO \cdot OR$ до инших злук; напр. з орґаномагнезіовими злуками дають естери карбонових кислот:

$$R'\,Mg\,Br + Cl \cdot CO \cdot OR = R'{-}COOR + MgClBr.$$

Аміди вугляної кислоти.

Кислота амідовугляна, карбамідова або **карбамінова,** моноамід або кислий амід вугляної кислоти $\begin{matrix}OH\\|\\C:O\\|\\NH_2\end{matrix}$ не є знана в стані вільнім, лише в подобі естерів або солий.

Аммонова сіль її витворюється діланням сухого аммоніаку на сухий двоокис вугля:

$$CO_2 + 2\,NH_3 = \begin{matrix}O\cdot NH_4\\|\\C:O\\|\\NH_2\end{matrix}$$

Біла маса; находиться в крови висших звірят і витворюється при оксідації богатьох азотових злук каліумперманганатом. Злука дуже непостійна, яка діланням води перемінюється на аммоніум-карбонат:

$$\begin{matrix}O\cdot NH_4\\|\\C:O\\|\\NH_2\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}O\cdot NH_4\\|\\C:O\\|\\O\cdot NH_4.\end{matrix}$$

Уретани. Так називаються естери карбамінової кислоти. Витворюються учинком аммоніаку або амінів на естери вугляної або хльорвугляної кислоти:

$$\begin{matrix}O-C_2H_5\\|\\C:O\\|\\O-C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}O-C_2H_5\\|\\C:O\\|\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5\cdot OH;$$

$$\begin{matrix}O-C_2H_5\\|\\C:O\\|\\Cl\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}O-C_2H_5\\|\\C:O\\|\\NH_2\end{matrix} + HCl.$$

Уретани є злуки які гарно кристаллюють, без розкладу дестіллюють і розпускаються у воді, алькоголю і етеру. Алькаліями

розщеплюються на двоокис вугля, аммоніак і алькоголі; при загріванню з аммоніаком дають мочовину.

Етільуретан, $\begin{matrix} O\cdot C_2H_5 \\ | \\ C:O \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$, коротко уретаном званий крісталлізує в великих табличках; є легко розпустний у воді; служить як гіпнотичний лік. Так само:

Гедональ $\begin{matrix} O\cdot C_5H_{11} \\ | \\ C:O \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$, т. є. уретан терціарного амільалькоголю; крісталли, мало у воді розпустні.

Мочовина, карбамід, urea, $CON_2H_4 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C:O \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ є неутральним амідом або діамідом вугляної кислоти.

Мочовину розпізнав у перве в мочи Rouelle 1773 р.; находиться гойно в мочи ссавців (моч дорослого чоловіка з 24. годин містить коло 30 g. мочовини), в малій кількости є в мочи птаства і амфібіїв. Сліди мочовини находяться у ссавців в крови, лімфі, транссудатах і и. течах і орґанах.

Мочовина витворюється в звірячім тілі головно з протеінів а також розщепленням богатьох простійших злук, які находяться в орґанізмах.

Констітуцію мочовини вияснюють такі сінтетичні реакції:

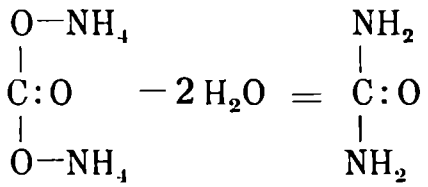
1. з фосґену і аммоніаку:

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ C:O \\ | \\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} H \\ | \\ + \\ | \\ H \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C:O \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2\,HCl;$$

2. з етількарбонату і аммоніаку:

$$\begin{matrix} O\cdot C_2H_5 \\ | \\ C:O \\ | \\ O\cdot C_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ | \\ + \\ | \\ H \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C:O \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2\,C_2H_5\cdot OH;$$

3. з аммоніумкарбонату відняттям води:



Мочовина виробляється з мочи відпаруванням до сиропу, вилученням мочовини нітратовою кислотою в подобі нітрату, розкладом нітрату баріум-карбонатом і виварением вільної мочовини алькогольом.

Далеко вигіднійший є сінтетичний виріб мочовини з ізомерного аммоніумізоціанату $O{-}C{\cdot}{\cdot}N{-}NH_4$ (стор. 270.). У водній лазні треба відпарувати розчин мішанини каліумціанату і аммоніумсульфату; витворений аммоніумізоціанат перемінюється при відпаруванню на мочовину, яка відділиться алькогольом за вару від вилученого каліумсульфату.

Ця сінтеза винайдена Wöhler-ом р. 1828. Є памятна тому, що цим способом він виробив сінтетично першу органічну злуку загалом.

Технічно добувається в найновійшим часі мочовина з двоокису вугля і аммоніаку загріванням на 135°—150° під тиском:

$$CO_2 + 2\,NH_3 = CON_2H_4 + H_2O.$$

При цій методі витворюється 20—30% теоретично можливої кількости мочовини, і цего препарату уживають теж до штучного погною.

Мочовина кристаллізує в довгих ромбічних пр'змах, розпускається легко у воді і в гарячім алькоголю, не розпускається в етеру. Тане при 132°. З кислотами витворює соли, з котрих нітрат $CON_2H_4 \cdot HNO_3$ є важний: кристаллізує в великих ромбічних і шестигранних табличках, які тяжко розпускаються у воді і в нітратовій кислоті, і цим способом можна мочовину відділити нітратовою кислотою від инших злук. З оксалевою кислотою витворює малорозпустний оксалят $(CON_2H_4)_2C_2H_2O_4$, який є подібний до нітрату.

Мочовина сполучується також з окисами металлів напр. $CON_2H_4 \cdot 2\,HgO$ і з цілим рядом солий; важні є злуки з азотаном ртутьовим, напр. $2CON_2H_4 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot 3\,HgO$. Розчином азотану ртутьового можна мочовину з мочи вилучувати і на цій реакції є заснована Liebig-ова метода тітрації мочовини.

Як амід розкладається мочовина при гідролізі: варенням з кис-

лотами, алькаліями і з перегрітою водною парою на двоокис вугля і аммоніак, згл. аммоніумкарбонат:

$$CON_2H_4 + 2\,H_2O = CO_3(NH_4)_2.$$

Цей розклад спричинюють також і мікроби (Micrococcus ureae, Bacterium ureae і и.), зглядно ензіми уразу, які вони витворюють. Неприємний запах на заходках походить головно від аммоніаку витвореного цим ензіматичним розкладом мочовини.

Кислотами, зглядно алькаліями з мочовини витворений аммоніак або теж двоокис вугля можна квантітативно визначувати і цим способом квантітативно визначувати мочовину. (Основи метод Kjeldahl-a і Bunsen-a.)

Учинком оксідаторів перемінюється мочовина на двоокис вугля і азот; напр. нітрітова кислота реагує так:

$$CON_2H_4 + 2\,HNO_2 = CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O;$$

натріумгіпохльоріт і гіпоброміт розкладають мочовину подібно:

$$CON_2H_4 + 3\,BrONa = CO_2 + N_2 + 2\,H_2O + 3\,BrNa.$$

З кількости азоту витвореного розкладом мочовини натріумгіпобромітом визначується квантітативно мочовина методою Knopp-Hüfner-a.

При загріванню мочовини на 150°—170° розкладається мочовина: відщепляється аммоніак і твориться біурет:

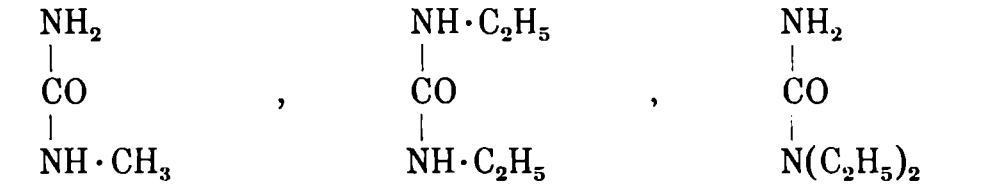
$$\underbrace{H_2N\cdot CO\cdot NHH + HHN-CO-NH_2}_{\text{2 мол. мочовини}} = \underbrace{H_2N-CO-NH-CO-NH_2}_{\text{біурет.}} + NH_3$$

Біурет, амід алльофанової кислоти кристаллізує в білих голчастих кристаллах. Водний розчин біурету змішаний з малою кількістю розчину вітріолю міди і з лугом забарвлюється гарно фіолєтово-червоно (біуретова реакція).

При загріванню мочовини висше 170° сполучується витворений біурет з ще одною молєкулою мочовини за вилучення 2 мол. аммоніаку і твориться ціклічна злука: ціанурова кислота (стор. 271.):

$$\begin{matrix} H\,HN-CO-NH-CO-NH\,H \\ \quad\quad H_2N-CO-NH_2 \end{matrix} = C_3N_3O_3H_3 + 2\,NH_3.$$

Алкільмочовини, алкількарбаміди виводяться від мочовини заступленням 1, 2 а навіть усіх атомів водня мочовини алкілями, напр.:



метільмочовина, діетільмочовина, діетільмочовина асімметрична і и.

Ці злуки виробляються ріжними методами, напр. діланням прімарних або секундарних амінів на каліумціанат або псевдоціанові естери:

$$O{=}C{=}NH + NH_2{\cdot}CH_3 = H_2N{-}CO{-}NH(CH_3)$$

метільмочовина.

Мають подібні власности як мочовина.

Алкільізокарбаміди виводяться від злуки, в стані вільнім дотепер незнаної

ізокарбаміду, ізомочовини, яку треба вважати ізомером карбаміду: $C(OH){=}NH(NH_2)$ і витворюються з ціанаміду аддіцією алкоголів, напр.: $C(N){=}NH(NH_2) + HOCH_3 = C(O{\cdot}CH_3){=}NH(NH_2)$ метільізомочовина.

Семікарбазід, амідомочовина $H_2N{-}CO{-}NH{-}NH_2$ витворюється з каліумціанату і гідразінгідрату; сполучується з альдегідами і кетонами на кристаллічні злуки семікарбазони напр.:

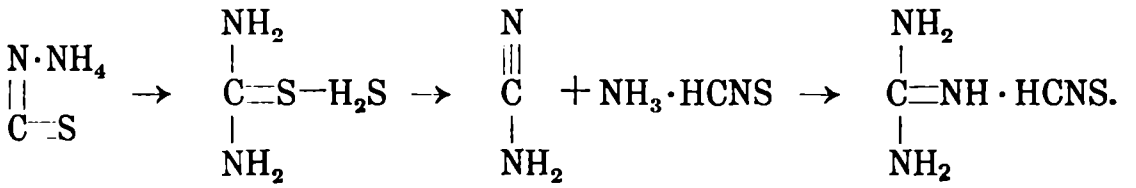
$$CH_3{-}CHO + H_2N{-}CO{-}NH{-}NH_2 = CH_3{-}CH{=}N{-}CO{-}NH{-}NH_2 + H_2O.$$

Ґуанідін, імідомочовина $C(NH_2){=}NH(NH_2)$ находиться в насінню

вики і в соку цукрових буряків; витворюється розкладом ґуаніну. Сінтетично виробляється з ціанаміду і йодаммоніа:

$$CN{-}NH_2 + JNH_4 = HNC(NH_2)_2 \cdot JH.$$

Звичайно виробляється загріванням роданаммонія на 180°—190°; при цім витворюється переходово ціанамід:



аммонроданат — тіомочовина — ціанамід — ґуанідінроданат.

Ґуанідін є біла, крісталлічна, гігроскопічна, сильно засадна злука; розпускається у воді і в алькоголю; з воздуху поглинує двоокис вугля; з кислотами творить соли, з котрих є нітрат $CH_5N_3 \cdot HNO_3$ тяжко розпустний.

З ціанаміду і амінів витворюються алькільґуанідіни, напр. з ціанаміду і метільаміну:

Метільґуанідін $C(NH_2)(=NH)[NH(CH_3)]$, від котрого виводяться фізіольоґічно-хемічно важні злуки: креатін і креатінін.

Креатін, кислота метільґуанідіноцтова

$$C_4H_9N_3O_2 = C(NH_2)(=NH)[N(CH_3){-}CH_2{-}COOH]$$

витворюється сінтетично з ціанаміду і саркозіну (метільамінооцтової кислоти):

$$CN{-}NH_2 + CH_2(NH(CH_3)){-}COOH = C(NH_2)(=NH)[N(CH_3){-}CH_2{-}COCH.$$

Находиться в мязиву всіх хребетників, також в ріжних течах і орґанах; в мочи також часто. Виробляється вигідно з мясового екстракту. Крісталлізує в безбарвих моноклінних прізмах, з 1 мол. води, яка при 100° улітає. Розпускається легко в кипячій воді, мало в студеній; в алькоголю є майже нерозпустний.

При загріванню з водою або ліпше з розрідженими кислотами віддає 1. молєкулу води і перемінюється на:

Креатінін $C_4H_7N_3O = \begin{array}{l} NH\text{———}CO \\ | \qquad\quad | \\ C\text{—}NH \\ | \\ N(CH_3)\text{—}CH_2. \end{array}$ Сінтетично можна креатінін виробити стопленням ґуанідінкарбонату зі саркозіном. Находиться постійно в мочи людий і богатьох ссавців. Крісталлізує в прізматичних крісталлах; розпускається легко у воді і в алькоголю; реаґує алькалічно і сполучується з кислотами на крісталлічні злуки, з котрих злука з фосфоровольфрамовою кислотою, яка витворюється і в дуже розріджених розчинах креатініну, окислених сільною кислотою, є зовсім нерозпустна. Характеристична є також злука хльорцинк-креатінін $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$, яка вилучається з алькоголічного розчину креатініну алькоголічним розчином хльорцинку в подобі голочок, зіскуплених в розети або кулі.

Деріват ґуанідіну: арґінін, т є δ-ґуанідін-α-аміновалеріанова кислота гл. амінокислоти (стор. 212).

З деріватів вугляної кислоти, які містять сірку, були уже в неорґанічній хемії (стаття вуголь) з'асовані:

карбоноксісульфід COS і **сірковуголь** CS_2. Була там також згадка про

каліумксантоґенат, який витворюється з сірковугля алькоголічним розчином каліумгідроксіду:

$CS_2 + KOH + C_2H_5 \cdot OH = \begin{array}{l} SK \\ | \\ C{=}S \\ | \\ O \cdot C_2H_5. \end{array}$ Окрім цего етільксантоґенату істнують теж ксантоґенати, які мають замість етілю инший алькіль.

Вільні **ксантоґенові кислоти,** які мають загальну формулу $RO \cdot CS \cdot SH$ (R-алькіль), є дуже непостійні; з мідьовими солями дають жовті осади купріксантоґенатів.

Сульфо- або **тіомочовина, тіокарбамід** $CSN_2H_4 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C{=}S \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$

витворюється (анальогічно як мочовина з аммоніумціанату) з аммоніумроданату, але в цім випадку переміщення атомів в молєкулі не відбувається так легко (аж допіро при 170°—180°) і реакція є зворотна: тіокарбамід перемінюється назад на роданаммоніум:

$$CSN \cdot NH_4 \rightleftarrows CS(NH_2)_2.$$

Ромбічні прізми, т. таня = 172°; розпускається легко у воді і в гарячім алькоголю. Гідролітично (кислотами, алькаліами) розкладається на CO_2,NH_3 і H_2S:

$$CS(NH_2)_2 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + H_2S.$$

Учинком окисів срібла, ртути і олова при звичайній температурі відщепляє тіомочовина сірководень і перемінюється на ціанамід:

$$CS(NH_2)_2 = NC \cdot NH_2 + H_2S.$$

Виказує так як мочовина тавтомерію: може реагувати також по узору: $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C{=}NH. \\ | \\ SH \end{matrix}$

Уреіди. Пуріни.

Уреіди.

є злуки мочовини з одно- і двоситними кислотами. Односитні кислоти сполучуються з мочовиною за вилучення 1 мол. води. Напр. оцтова кислота дає

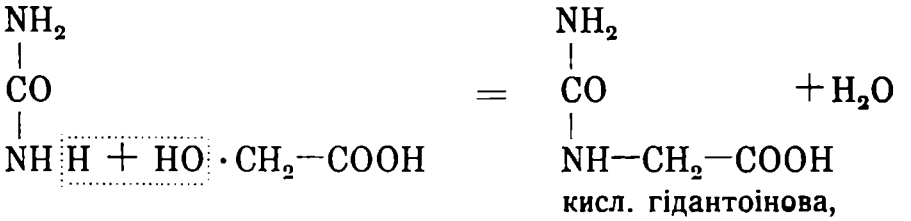
ацетільмочовину:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH\,H \end{matrix} + HO\,OC{-}CH_3 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH{-}CO{-}CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

ацетільмочовина.

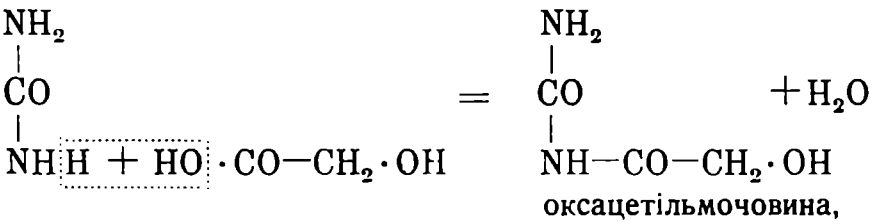
Гідроксікислоти можуть сполучуватися з мочовиною так, що 1. скуплення алькоголічне —OH, або 2. скуплення карбоксілеве —COOH, або 3. оба ці скуплення нараз реаґують. Напр. з глікольової (оксіоцтової) кислоти $HO \cdot CH_2—COOH$ може повстати:

1. **Ґлікольурова** або **гідантоінова кислота** (прізматичні крісталли):



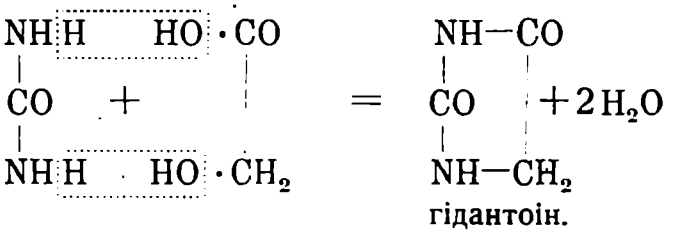
кисл. гідантоінова,

2. **Оксацетільмочовина:**

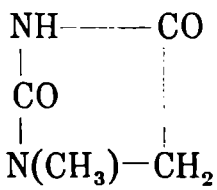


оксацетільмочовина,

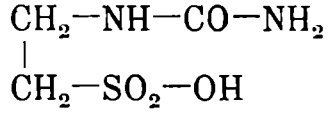
3. **Гідантоін** або **ґліколільмочовина** (голчасті крісталли):



гідантоін.

Метільгідантоін  витворюється при розкладі креатіну.

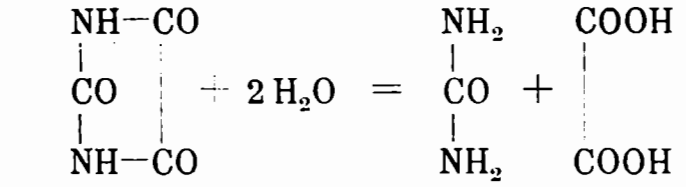
Таврокарбамінова, урамідоізетіонова кислота



виділяється мочою після нутренного подання тавріну (стор. 209); творить великі плитки, легко у воді розпустні.

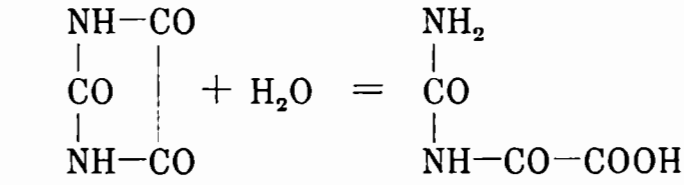
Богато подібних злук витворює мочовина також з двоситними кислотами, у котрих приходить до реакції або лише одно карбоксільове скуплення за відщеплення 1. молєкули води, тимчасом коли другий карбоксіль є вільний і так творяться т. зв. **урокислоти,** або оба скуплення карбоксільові прийшли до реакції за відщеплення 2. молєкул води і повстають т. зв. **уреіди.** Дуже богато таких злук витворюється при розкладі, особливо при оксідації мочової кислоти і з нею споріднених злук. Напр.

Парабанова кислота, оксалільмочовина $C_3H_2N_2O_3$ витворюється при оксідації мочової кислоти; при загріванню з розрідженими розчинами алькаліїв приймає 2 молєкули води і розщепляється на оксалеву кислоту і мочовину:



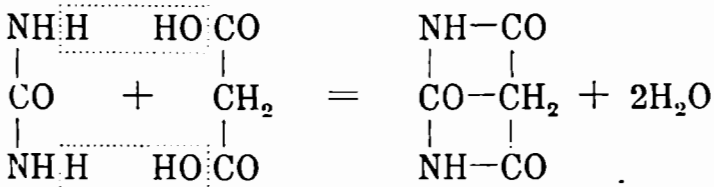
кисл. парабанова оксалева.

При осторожній гідролізі приймає лише 1 молєкулу води і дає **оксалюрову кислоту,** котрої аммонова сіль є в мочи ссавців:



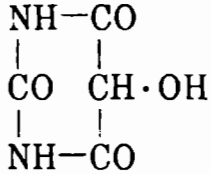
кисл. парабанова оксалюрова.

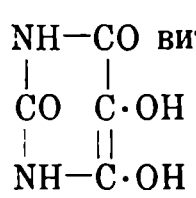
Барбітурова кислота, мальонільмочовина витворюється з аллоксантіну (гл. далі) сірчаною кислотою; сінтетично з мочовини і з мальонової кислоти кондензацією:

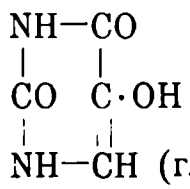


кисл. мальонова барбітурова.

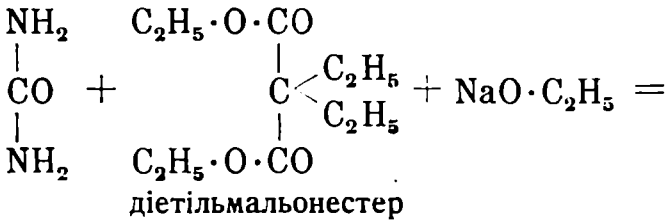
Діалюрова кислота, тартронільмочовина є гідроксідеріватом барбітурової кислоти. Витворюється при редукції аллоксану (гл. дальше).



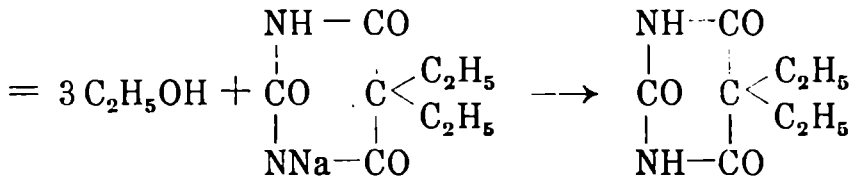
Ізодіалюрова кислота:  витворюється при оксідації

оксіурацілю:  (гл. ураціль).

Верональ, діетільбарбітурова кислота виробляється фабрично, тому що служить як гіпнотичний лік, конденсацією діетільмальонестеру з мочовиною за помочю натріуметіляту; насамперед повстає натріова злука: вероналънатріум, з котрої кислотою твориться верональ:

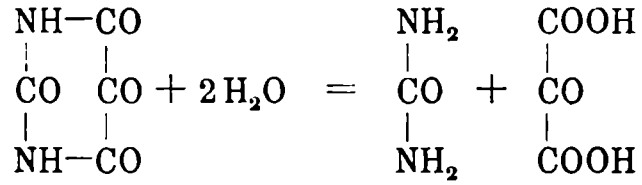


діетільмальонестер



вероналънатріум верональ.

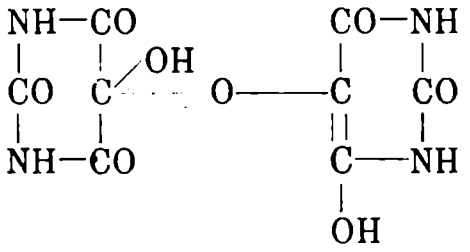
Алльоксан, мезоксалільмочовина $C_4H_2N_2O_4$ витворюється при оксідації мочової кислоти. Учинком розчинів алькаліїв приймає 2 молєкули води і розщепляється на мочовину і мезоксалеву кислоту:



алльоксан кисл. мезоксалева.

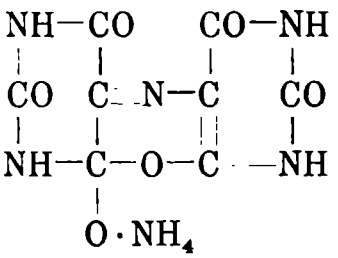
До тепер наведені уреіди, мають в молєкулі лише одну решту мочовини і називаються моноуреідами, але істнує дуже богато злук, які мають в молєкулі 2. решти мочовини; ці називаються діуреідами. Напр.:

Алльоксантін витворюється з 2. молєкул алльоксану редукцією, або безпосередно з мочової кислоти розрідженою нітратовою кислотою. Він має структуру:



Алльоксантін перемінюється аммоніаком на аммонову сіль **пурпурової кислоти,** котра називається **мурексідом.** Мурексід кристаллізує в прізмах золотозеленавої барви і розпускається у воді на багровий розчин.

Структура мурексіду, згл. пурпурової кислоти $C_8H_5N_5O_6$ не є безпечно доказана. Один узір є такий:

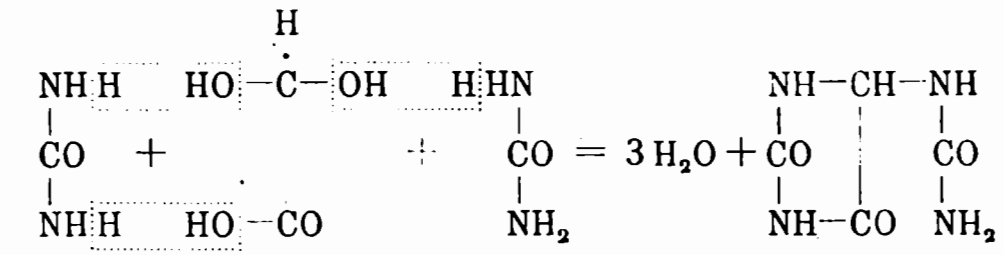


Мурексід повстає при доказуванню мочової кислоти: мочова кислота загрівається осторожно з маленькою кількістю нітратової кислоти. По випаруванню цеї кислоти лишається залишок, який є лискучий і має барву жовточервону (цибульову), т. є. алльоксантін. З аммоніаком забарвлюється багрово — твориться аммоніумпурпурат, або мурексід, з лугом каліовим забарвлюється синьо або синьофіолєтово (каліумпурпурат). Є це т. зв. **мурексідова реакція,** яка є дуже чутлива і про мочову кислоту характеристична.

Инший важний діуреід, який витворюється з мочової кислоти оксідацією в алькалічнім розчині каліумперманґанатом, є:

Аллянтоін, який насамперед найдено в аллянтоісовій течи коров і звідси дістав назву. Находиться в мочи людий і деяких звірят і походить з оксідації мочової кислоти. В маленькій кількости находиться також в декотрих ростинах (пшениці, гороху).

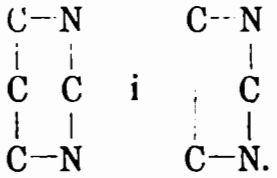
Констітуція аллянтоіну є вияснена на основі сінтези: загріванням ґліоксалевої кислоти CHO—COOH, або $CH(OH)_2$—COOH з мочовиною на 100°:



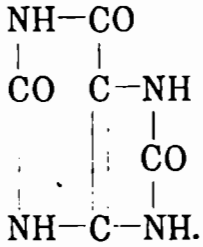
Мочова кислота і споріднені злуки.

Мочова кислота $C_5H_4N_4O_3$.

На основі хемічної констітуції уреідів і діуреідів, о котрих була бесіда, які витворюються з мочової кислоти, можна виводити єї констітуцію. Тому що при розщепленню дає 2. молєкули мочовини, треба єї вважати за діуреід; тому що як продукти розщеплення витворюється з одної сторони алльоксан, з другої парабанова кислота, мусять бути присутні в молєкулі мочової кислоти такі ядра:

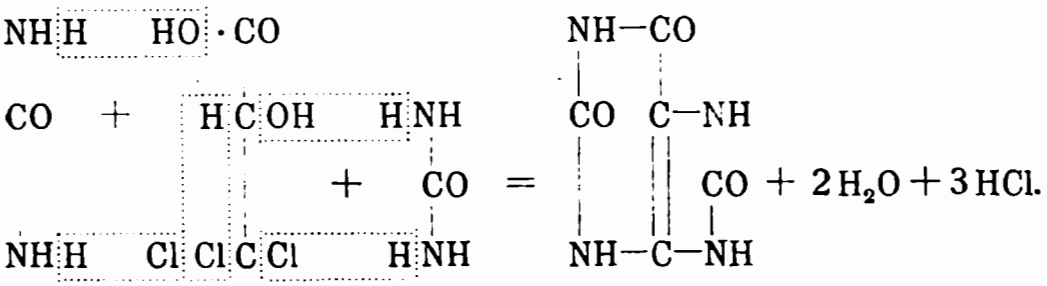


Усім цим реакціям відповідає формула мочової кислоти такої структури:



Цю формулу сконструував уже давно Medicus на основі згаданих реакцій. Далеко пізнійше переведені сінтези мочової кислоти, які довгий час натрапляли на дуже великі труднощі, потвердили вповні цю формулу. З цих сінтез є більше цікаві такі:

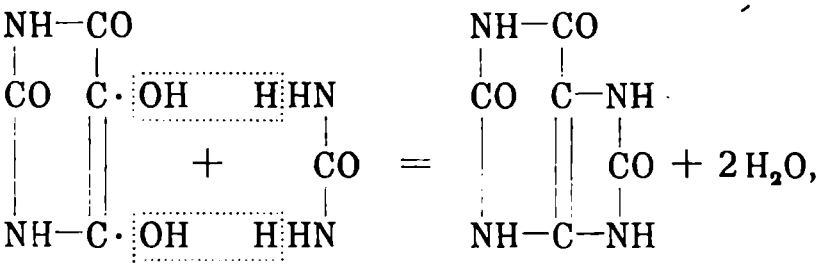
З тріхльормолочної кислоти $CCl_3—CH\cdot OH—COOH$ і мочовини (стопленням):



На основі цеї сінтези можна мочову кислоту вважати за діуреід трігідроксіакрільової кислоти $C(OH)_2{=}C(OH){-}COOH$. Стопленням трібромакрільової кислоти з мочовиною витворюється справді мочова кислота.

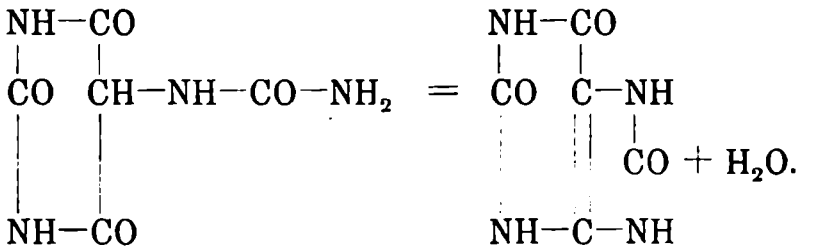
Сінтеза мочової кислоти з деріватів молочної кислоти є біольоґічно цікава, тому що у птаства витворюється мочова кислота сінтетично напевно з молочної кислоти. (Гл. хем. фізіольоґ.)

Далеко простійші і більше наглядні є сінтези з ізодіалюрової кислоти і мочовини:



ізодіалюрова кисл.

і з псевдомочової кислоти (варенням з кислотою сільною), з котрої відщеплюється 1. мол. води:



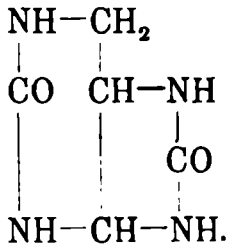
псевдомочова кислота.

Є ще цілий ряд инших реакцій, за помочю котрих вироблено сінтетично мочову кислоту. Усі ці сінтези потверджують наведену констітуцію мочової кислоти.

Теж елєктролітична редукція мочової кислоти вказує на ту саму структуру; при реакції твориться злука, яку названо **пуроном:**

$$C_5H_4N_4O_3 + 6H = C_5H_8O_2N_4 + H_2O.$$

Пурон має таку структуру:



Пурінові, або **ксантінові,** або **нуклеінові засади.**

В природі находиться ряд злук споріднених з мочовою кислотою; в новійшім часі збільшилося значно їх число, тому що дуже богато їх вироблено сінтетично. Є це засади пурінові, або ксантінові, або нуклеінові. На споріднення їх з мочовою кислотою вказують особливо їх хемічні власности а теж їх емпіричні формули:

Мочова кислота . . . . . $C_5H_4N_4O_3$

Ксантін . . . . . $C_5H_4N_4O_2$

Гіпоксантін або саркін . . . $C_5H_4N_4O$.

Ці три злуки витворюють велике число алькільдеріватів, з котрих є найважнійші дерівати ксантіну:

Гетероксантін, метільксантін . $C_5H_3(CH_3)N_4O_2$

Теофіллін, діметільксантін . . . $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$

Параксантін, ізомерний діметільксантін . . $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$

Теобромін, ізомер. діметільксантін . . . $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$

Каффеін або теін, тріметільксантін . . $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$.

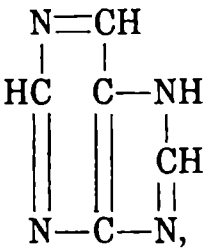
Від ксантіну і гіпоксантіну виводяться дальше амінові дерівати: заступленням 1. атому кисня скупленням NH твориться з ксантіну ґуанін а так само з гіпоксантіну аденін:

Ґуанін . . . . $C_5H_5N_5O = C_5H_4N_4O(NH)$

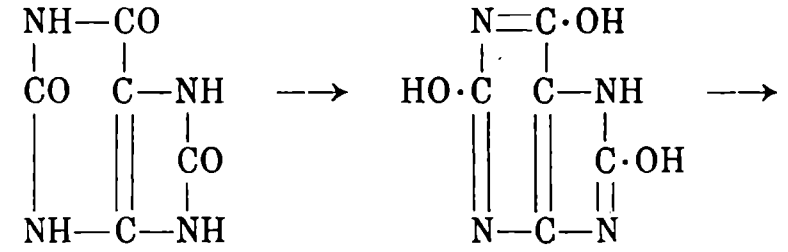
Аденін . . . . . $C_5H_5N_5 = C_5H_4N_4(NH)$.

Хоть усі ці злуки, як уже перед тим було згадано, є хемічними прикметами і формулами споріднені, не було можливо довший час структурне споріднення їх виказати експериментально, не було можливо навіть такі на око прості реакції як переміну мочової кислоти на ксантін або гіпоксантін (відняттям кисня) виконати. Усі ці величезні труднощі переміг E. Fischer, який показав, що всі ці злуки виводяться від одної основної злуки, яку назвав **пуріном** і зі своїми співробітниками виробив штучно, сінтетично коло 150 нових таких злук. Усі ці природні і штучно вироблені злуки разом з мочовою кислотою називаються **пурінами.**

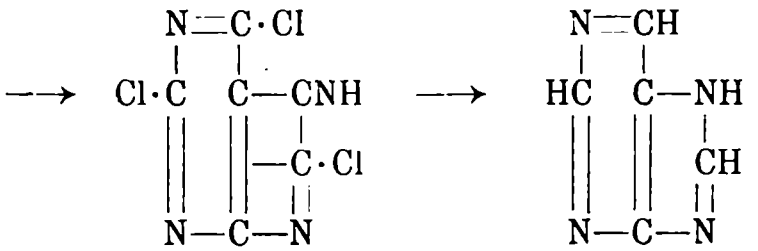
Пурін, основна злука всіх пурінів, їх ядро, має склад $C_5N_4H_4$ і структуру:



хоть реагує також тавтомерно. Пурін витворюється з усіх цих злук; єго вироблено напр. з мочової кислоти так: учинком фосфороксіхльоріду вона перемінюється на тріхльорпурін $C_5HN_4Cl_3$, котрий редукцією (йодоводнем а опісля цинком) перемінюється на пурін $C_5H_4N_4$. При цій реакції реагує мочова кислота не після наведеної звичайної, але тавтомерної формули і тріхльорпурін витворюється так, що 3. гідроксілі цеї тавтомерної формули заступаються 3. атомами хльору; дальше заступленням 3 атомів хльору 3. атомами водня повстає пурін:



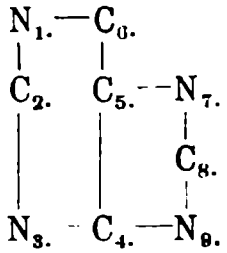
мочова кисл. звичайна форма — тавтомер



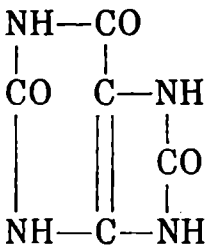
тріхльорпурін. — пурін.

Щоби уможливити одностайну номенклятуру всіх цих числених пурінових матерій, засмотрив Fischer пурінове ядро, яке складається з 9 атомів (5 C і 4 N) числами 1—9 (гл. узір) і означує розміщення атомів кисня або инших атомів або атомових скуплень у поодиноких пурінових деріватів точно після цих чисел:

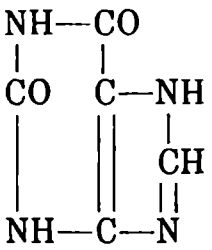
Пурінове ядро:



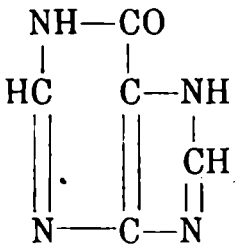
Мочова кислота, 2-6-8-трі-оксіпурін:



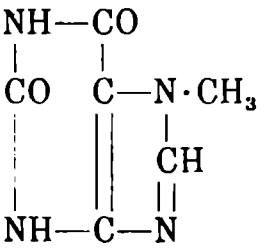
Ксантін, 2-6-діоксіпурін:



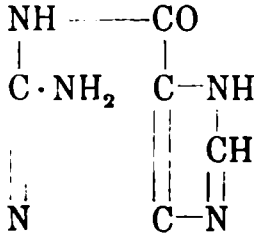
Гіпоксантін, 6-моноксіпурін:



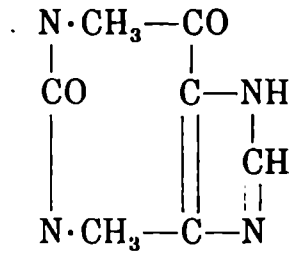
Гетероксантін, 7-метіль-2-6-діоксіпурін:



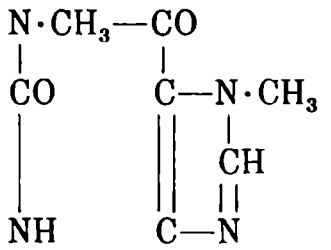
Гуанін, 2-аміно-6-оксі-пурін:



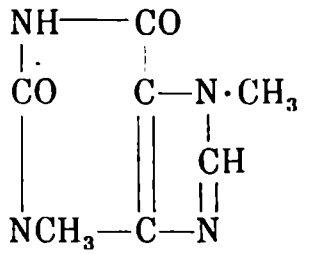
Теофіллін, 1-3-діметіль-2-6-діоксіпурін:



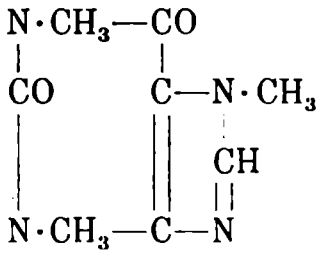
Параксантін, 1-7-діметіль-2-6-діоксіпурін:



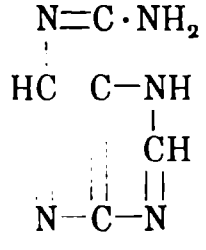
Теобромін, 3-7-діметіль-2-6-діоксіпурін:



Каффеін, 1-3-7-тріметіль-2-6-діоксіпурін:



Аденін, 6-амінопурін:



Установлення структурних формул наведених і инших таких злук вимагало великанської праці, яку виконав по більшій части E. Fischer зі своїми співробітниками. На цім місци не є можливо розглядати до подрібна це питання, лише на деякі реакції буде звернено увагу при поодиноких злуках.

Мочова кислота acidum uricum $C_5H_4N_4O_3$ находиться особливо гойно в мочи птаства і гаддя; ві найдено також у комах і инших безхребетних. В мочи людскій і ссавців находиться постійно, але в розмірно малій кількости. Так напр. виділяє дорослий чоловік протягом 24. годин 0·3—1·0 g мочової кислоти. При деяких хоробах, особливо при лєвкемії є виділювання мочової кислоти значно збільшене аж на 5 g. Сліди мочової кислоти находяться в крови і в инших течах тіла. При гризю вилучується мочова кислота в суглобах і на періосту. Часто трафляються мочові камінчики, які складаються лише з мочової кислоти і з уратів.

Найліпшим матеріалом до виробу мочової кислоти є вимети гаддя (зі звіринців) і ґуано (фоссільні вимети пташні) з полудневих островів, з Перу і и., яке містить коло 25% мочової кислоти. З виметів гаддя які складаються майже лише з аммоніумурату, одержиться найскорше зовсім чистий препарат.

Чиста мочова кислота є білий кріcталлічний порошок, який складається з ромбічних табличок. Не зовсім чиста кислота, як вилучається напр. з мочи, є завсігди жовто або буро забарвлена і кріcталлізує в характеристичних ромбічних табличках, яких тупі кути є заокруглені, так що кріcталли виглядають як мікроскопічні бруски, котрі є часто разом зрослі і витворюють друзи. Мочова кислота кріcталлізує часто також в подобі довгих голчастих або прізматичних кріcталлів, теж зрослих в друзи.

Чиста кислота є у воді дуже мало розпустна: 1 ч. в 39·500 ч. води при звичайній температурі; не розпускається ані в алькоголю ані в етеру. Розпускається легко в лугах і в алькалікарбонатах: творяться розпустні злуки алькаліїв: мочани, урати алькаліїв. З цих розчинів можна мочову кислоту вилучити кислотами: оцтовою, сільною, розрідженою сірчаною і и. Розчин мочовини такої концентрації як є в мочи (коло 2%) розпускає розмірно богато мочової кислоти (1890 cm^3 розчину 1 g). Піперазін розпускає мочову кислоту легко.

В теплій, концентрованій сірчаній кислоті розпускається легко мочова кислота, але з цего розчину (витвореної злуки) вилучується кріcталлічна мочова кислота уже по змішанню з водою.

Кислота фосфоровольфрамова вилучує з розчину квантітативно мочову кислоту, як що розчин перед тим окислити сільною кислотою. Також пікрінова кислота вилучує майже цілком мочову кислоту. В обох випадках витворюються нерозпустні злуки.

Урати або **мочани,** злуки мочової кислоти з металлями, є троякі:

1. неутральні урати повстають, як що 2 атоми водня мочової кислоти є заступлені металлем, напр. неутральний каліумурат $C_5H_2K_2N_4O_3$, який витворюється при розпущенню мочової кислоти в каліовім лузі; розпускається легко у воді. Діланням двоокису вугля розкладаються неутральні урати і з розчину вилучуються:

2. Кислі урати, напр. кислий каліумурат $C_5H_3KN_4O_3$, в котрих є лише один атом водня мочової кислоти заступлений металлем; вони є менше розпустні як неутральні. Цікавійші з цих уратів є такі:

Кислий аммонурат $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$ є у воді дуже мало розпустний і тому находиться в мочових осадах і в мочових камінцях, які витворюються, як що моч має аммоніакальну реакцію. По змішанню мочи з аммоніаком і з аммоніумхльорідом вилучується мочова кислота квантітативно в подобі аммонурату.

Урат срібловий $C_5H_3AgN_4O_3$ вилучується в подобі драглистого осаду, як що до розчину мочової кислоти, який містить аммоніак (також до мочи) дати аммоніаковий розчнн срібла і неутральну сіль, або ще ліпше „магнезіову мікстуру". До квантітатівного вилучення і визначення мочової кислоти в мочи уживається мішанини аммоніакового розчину срібла і магнезіової мікстури.

Урат мідявий, купроурат є білий, у воді зовсім нерозпустний осад, який витворюється, як що варити розчин мочової кислоти з розчином фелінга. Часть мочової кислоти редукує купріокис (CuO) на купроокись (Cu_2O) а решта мочової кислоти витворює з повсталим купроокисом згаданий білий осад. Але можна купроокис витворити варенням розчину фелінга з редукторами (напр. з грозновим цукром, гідроксільаміном і и.) і уся мочова кислота вилучиться з розчину зараз, як що цей розчин змішається з розчином фелінга і з редуктором.

Окрім наведених неутральних і кислих уратів істнують ще т. зв.:

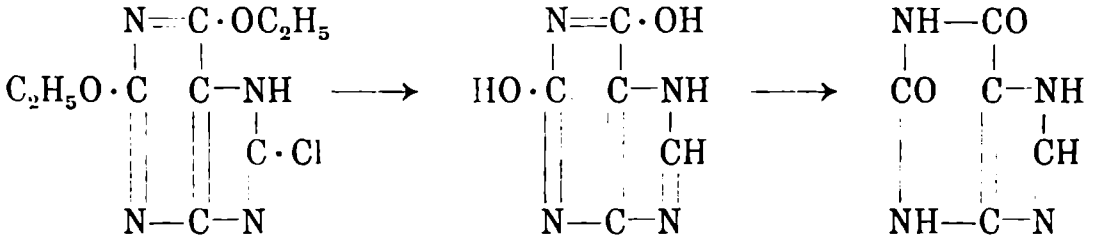
3. Квадріурати, напр. $C_5H_3KN_4O_3 \cdot C_5H_4N_4O_3$, які вилучуються в мочових осадах в подобі мікроскопічних, проглядних кульочок або при гризю на хрящах. При загріванню мочи розпускаються, але розкладаються легко на вільну мочову кислоту і кислі урати. Є також думка, що квадріурати є лише мішанинами.

Пурінові або ксантінові або нуклеїнові засади, які названо також аллоксуровими засадами (ця назва походить від аллоксану), находяться побіч мочової кислоти в маленькій кількості в мочи, до тепер найдено їх там 9. Ксантін помічено також в рідких мочових камінцях у людий, гуанін в гризьових осадах в суглобах у свиний. Окрім того находиться

ксантін, гіпоксантін, ґуанін і аденін в нуклєопротеідах, з котрих головно складається клітинне ядро усіх звіринних тканок. З нуклєопротеідів витворюються при розщепленню нуклєінові кислоти, з котрих розрідженими кислотами відщеплюються пурінові засади побіч инших продуктів. Також в ростинних нуклєопротеідах находяться ці засади.

Лише в ростинах і то в деяких досить гойно, находяться метільові дерівати ксантіну теофіллін і каффеін в чаю, в кавових зернах і и., теобромін в какау.

Ксантін, 2-6-діоксіпурін (формула стор. 294.) Кристаллізує в тоненьких, лискучих, ромбічних плитках з 1 мол. води; розпускається у воді дуже мало (1 ч. в 14·500 ч. води). Витворюється з мочової кислоти варенням з 25% сильною кислотою, або з безводою оксалевою кислотою в ґліцеріну при 200°. Сінтетично вироблено єго з тріхльорпуріну (стор. 293.): учинком натріуметіляту твориться виміною 2 і 6 атомів хльору оксетільом, 2-6- діоксетіль-8-хльорпурін, який при загріванню з JH вимінює оксетілі за гідроксілі, а хльор за водень:



2-6-діоксетіль-8-хльор-пурін — ксантін (тавтомер) — ксантін (звич. форма)

Гіпоксантін, 6-оксіпурін (форм. стор. 294.) творить безбарві дуже дрібненькі голчасті кристалки. Розпускається в 70—80 ч. кипячої води. Гіпоксантін вироблено з мочової кислоти і ксантіну загріванням з хлороформом в алькалічнім розчині і иншими методами. Сінтетично виробив єго Fischer з 2-6-8 тріхльорпуріну, який при загріванню алькаліам перемінюється на 6-оксі-2-8-діхльорипурін, а цей учинком JH на гіпоксантін. Також инші сінтези повелися.

Ґуанін, 2-аміно-6-оксіпурін (форм. стор. 294.). Кристаллізує в дрібненьких кристаллах, або в друзах; найчастійше дістається аморфний. Нерозпускається у воді. E. Fischer виробив єго сінтетично з 6-оксі-2-8-діхльорпуріну (діхльоргіпоксантіну) загріванням з алькоголічним аммоніаком і редукцією витвореного хльоргуаніну йодоводнем.

Учинком нітрітової кислоти перемінюється на ксантін (аміноскуплення на гідроксіль).

Аденін, 6-амінопурін (форм. стор. 294.). Кристаллізує в довгих голчастих кристаллах з 3. молекулами води. Розпускається в 1086 ч. студеної води, далеко легше в кипячій воді. Також в алькоголю є трохи розпустний. Сінтетично виробив єго E. Fischer з тріхльорпуріну аммоніаком і редукцією витвореного 6-аміно-2-8-діхльорпуріну. Нітрітовою кислотою перемінюється аденін на гіпоксантін.

Є дуже цікаво, що переміна ґуаніну на ксантін а аденіну на гіпоксантін відбувається в орґанізмах учинком особливих ензімів: ґуанази і аденази, дальше що є особливі ензіми, оксідази, які перемінюють гіпоксантін на ксантін а цей на мочову кислоту.

Усі наведені пурінові засади сполучуються з кислотами і витворюють кристаллічні соли. З другої сторони сполучуються також з засадами і легко розпускаються в гідроксідах алькаліїв; так як мочова кислота вилучуються з розчинів квантітативно фосфоровольфрамовою кислотою за присутности сільної кислоти.

Також з купрооксідом і з аммоніакальним розчином срібла дають нерозпустні осади, як мочова кислота. З розчину можна отже пурінові засади вилучити разом з мочовою кислотою аммоніакальним розчином срібла квантітативно. Як що варити цей осад з нітратовою кислотою, розкладається цілковито злука мочової кислоти і мочова кислота зникає. Сріблові злуки пурінових засад лише розпускаються і з гарячого розчину викристаллізують злуки ґуаніну, гіпоксантіну і аденіну з нітратом срібла; анальоґічна злука ксантіну лишиться в розчині. Ґуанін, гіпоксантін і аденін увільняються зі злук зі сріблом загріванням з аммонсульфідом; ґуанін вилучиться, а з неутрального розчину, який лишиться по відділенню ґуаніну, вилучується насамперед аденін; гіпоксантін лишиться в розчині.

Цим способом можна мочову кислоту і пурінові засади від себе відділити.

Характеристична реакція на мочову кислоту є мурексідова реакція (стор. 289.). Пурінові засади не проявляють цеї реакції, але проявляють реакції трохи подібні:

Ксантін і ґуанін по відпаруванню з нітратовою кислотою залишують жовтий залишок, який з лугом забарвлюється червоно а по нагріттю багрово, зглядно синьофіолетово.

Як що замість нітратової кислоти взяти хльорову воду, є залишок безбарвий або жовтавий, який парами аммоніаку забарвлюється червоно аж багровофіолетово (Реакція Weidel-a).

У ґіпоксантіну і аденіну є реакція з нітратовою кислотою і з хльоровою водою негативна, але обі ці засади дають в розчині з цинком і сільною кислотою, по приданню лугу насамперед рубіновочервоне а опісля буро-червоне забарвлення.

Наведені реакції виказують також гомольоґи згаданих пурінових засад.

З метільдеріватів пурінових засад є найважнійші метільдерівати ксантіну, які находяться лише в ростинах, а то: каффеін, теобромін і теофіллін.

Каффеін, теін, Coffeinum, 1-3-7-тріметіль-2-6-діоксіпурін (формула стор. 294.). Находиться в листю і в зернах кавового дерева (0·5%), в чаю (2—4%), в гуарані (масі, яка виробляється з овощів Paulinia sorbilis) (коло 5%) і в коля-оріхах (коло 3%). Голчасті крісталли з 1 мол. H_2O.

Напитки чай і кава, які мають животворний учинок на сістем нервовий і серце, містять каффеін, котрий і в подобі чистої злуки служить до подібних цілий в терапії. Давнійше вироблювано каффеін головно з чайового пороху, тепер виробляється фабрично з дешевої мочової кислоти (з гуана) напр. так:

Колоченням мочової кислоти в алькалічнім розчині з йодметільом, заступаються усі 4 атоми водня метілями і витворюється тетраметільмочова кислота. При загріванню з фосфороксіхльорідом відщеплюється метіль з позіції 9 разом зі сусідним киснем і повстає хльоркаффеін, який при редукції дає каффеін.

Теобромін, Theobrominum, 3-7-діметіль-2-6-діоксіпурін (формула стор. 294.) находиться в какау (1—2%). Білий, кристаллічний порошок; сублімує при 290°. Уживається в терапії як діуретікум. Теобромін вироблено сінтетично з 3-7-діметільмочової кислоти. Ізомерний є:

Теофіллін, Theophyllinum, 1-3-діметіль-2-6-діоксіпурін (формула стор. 294.). Находиться в чаю; крісталли, т. таня 264°; ділає діуретично ще сильнійше як теобромін і тому виробляється фабрично штучно під назвою теоцін. Є це перший сінтетично вироблений деріват ксантіну а то з 1-3-діметільмочової кислоти, яку фосфороксіхльорідом і фосфорпентахльорідом перемінено на 8-хльортеофіллін, з якого редукцією витворюється теофіллін.

Пуріни і циклічні уреіди можна виводити теж від пірімідіну і вважати за пірімідінові дерівати. (Гл. пірімідін).

Левкомаіни.

Злуки ряду пурінових засад і креатініну, які витворюються як нормальні продукти переміни матерії в звіриннім тілі, назвав Gautier **левкомаінами** (leukoma = albumen, білок яєчний), приймаючи, що витворюються з білковин. Супротив цего витворюються птомаіни (стор. 152) життєвим процесом мікробів.

Декотрі з цих левкомаінів є отруйливі і моглиби спричинити зотроєння, особливо в цім випадку, як що витворювалибися в збільшеній кількости а рівночасно виділювання їх з тіла було

недостаточне. Таке самозатруєння, автоінтоксікація цими злуками, може отже настати наслідком порушення нормальної переміни матерії в організмі.

Ціклъопараффіни і ціклъоолєфіни.

(Перехід до ароматичних злук).

Усі органічні злуки розділюються на два головні роди: аліфатичні злуки з вітвореними ланцюгами і ароматичні або бензольові злуки з запертими ланцюгами (стор. 22). Злуки, о котрих була до тепер бесіда, мають ланцюги відчинені — лише пуріни і їх дерівати, ляктони і ангідріди двоситних кислот мають кругові вязання атомів подібно як ароматичні злуки.

Від ароматичних злук відріжняються ці гетероціклічні злуки головно в цім напрямі, що лянцюгові круги їх розмірно легко розриваються і перемінюються на відчинені ланцюги, так що витворюються аліфатичні злуки.

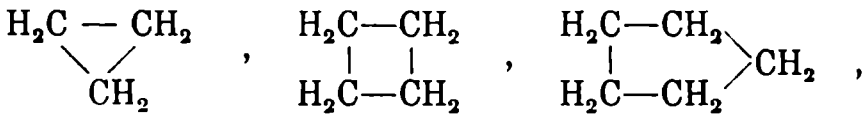
До цих злук пристають ізоціклічні, карбоціклічні злуки, в молєкулах котрих є атоми вугля звязані на круги подібно як у ароматичних злук, але їх загальні хемічні прикмети є зовсім подібні до прикмет аліфатичних злук. З цеї причини названо їх **аліфатично-ціклічними,** або **„аліціклічними злуками“.**

Головними злуками цего ряду, від котрих виводяться численні дерівати, є вугльоводні загального складу C_nH_{2n}, такого самого як етілєни, але инших прикмет як ці; вони називаються **поліметіленами.** „О. Н.“ означує їх іменами нормальних параффінів з додатком: „ціклъо“, напр.: ціклъопропан, ціклъобутан ітд., загалом **ціклъопараффінами.**

Окрім ціклъопараффінів належать сюди також **ціклъоолефіни,** які є до ціклъопараффінів в такім самім відношенню як олєфіни до параффінів.

Ціклъопараффіни.

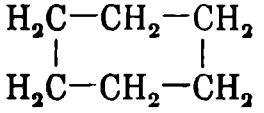
Трі-, тетра-, пента-гекса-, гепта-, окто-метілени. Їх структура є така:



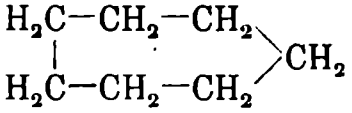
тріметілєн ціклъопропан

тетраметілєн ціклъобутан

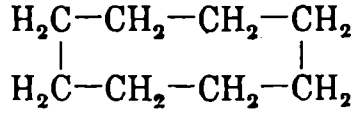
пентаметілєн ціклъопентан



гексаметілєн ціклъогексан

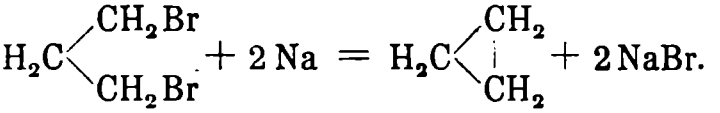


гептаметілєн ціклъогептан

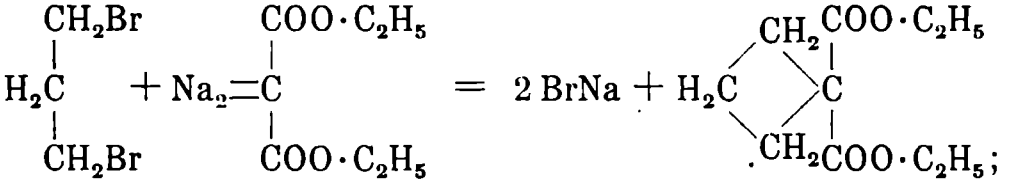


октометілєн ціклъооктан.

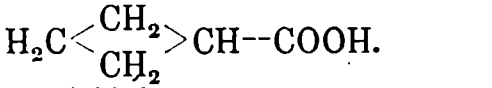
Загальна метода виробу цікльопараффінів є така, що відповідним дібромпараффінам віднімається бром натріем, напр. з дібромпропану витворюється так цікльопропан:



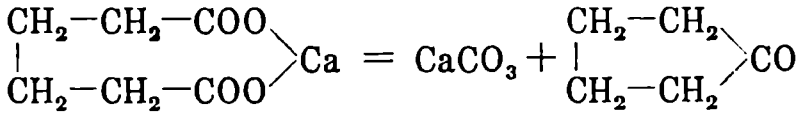
Моно- і дікарбонові кислоти трі-, тетра- і пентаметілєну витворюються з діметілєн-, тріметілєн- і тетраметілєнброміду діланням дінатріуммальонестеру, напр.:



змиленням естеру творяться дікарбонові кислоти а дальшим загріванням повстають з цих монокарбонові кислоти (по відщепленню CO_2):

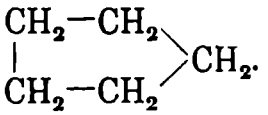


Кетони цікльопараффінів витворюються при сухій дестілляції вапяних солий декотрих висших параффіндікарбонових кислот, напр.:

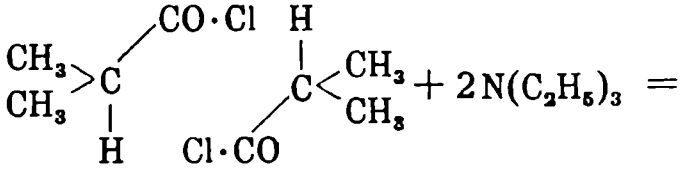


кальціумадінінат кетопентаметілєн.

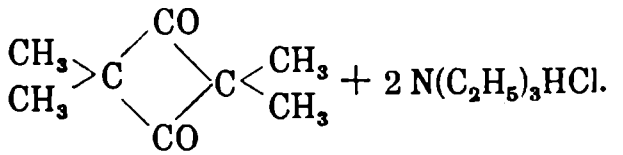
З кетону можна редукцією виробити пентаметілєн:



Також дікетони цего ряду є знані. З ізобутірільхльоріду діланням тріетільаміну твориться дікетотетраметільцікльобутан:



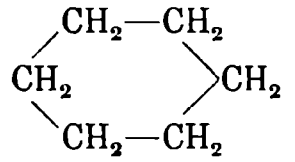
2 мол. ізобутірільхльоріду

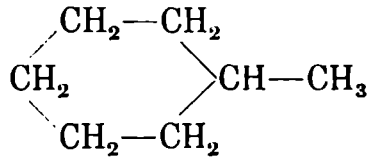


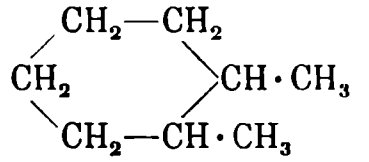
дікетотетраметіль-цікльобутан

Тріметілєн є газ, т. вару —35°, т. таня —126°; тетраметілєн не є покищо знаний, лише єго дерівати; пентаметілєн є теча, т. вару = 50·8°; гексаметілєн є гексагідробензоль (гл. цей); гептаметілєн, або суберан є теча, т. вару = 117°.

Цікльопараффіни з 6. і більше атомами вугля в молєкулі названо **нафтенами.** В молєкулах їх є 6 атомів С вязаних до кругу — инші є прилучені лише до него:


гексанафтен


гептанафтен


октонафтен.

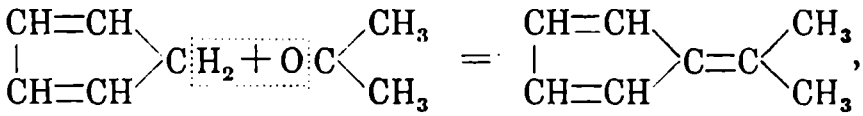
Нафтени находяться в живичнім олію, в галицькій нафті а особливо гойно в кавказській нафті (пор. стор. 31.).

Цікльоолефіни.

Цікльопентадіен $C_5H_6 = CH{=}CH{-}CH{=}CH{>}CH_2$ находиться в сирім бензолю з каміннovугільного дьогтю. Теча, т. вару = 71°. Легко полімерізується: при температурах до 100° на діцікльопентадіен $C_{10}H_{12}$, при 135° на поліциклопентадієни $(C_5H_6)_x$.

Ця злука є з цеї причини цікава, що оба атоми водня скуплення CH_2 є дуже реактівні і заступаються легко иншими атомами або атомовими скупленнями; напр. цікльопентадіен (діланням лугу або алькалі-етіляту) кондензується з альдегідами і кетонами: єго метілєнові водні і кисень скуплення CO згаданих злук витворюють воду і повстають продукти кондензації помаранчево аж крівавочервоно забарвлені, т. зв. **фульвенові дерівати.** Напр. з ацетоном витворюється:

діметільфульвен:



який треба вважати діметільдеріватом вугльоводня

фульвеву: $CH{=}CH{-}CH{=}CH{>}C{=}CH_2$, котрий але не є до тепер знаний.

Цікльогептатріен, тропіліден $CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{>}CH_2$ витворюється при розщепленню алькальоідів кокаіну і атропіну. Теча часникового запаху, т. в. = 116°.

Цікльооктадіен є знаний в двох ізомерних формах:

Форму I. одержано розкладом псевдопеллєтіеріну, алькальоіду ґранатового дерева в подобі течи, т. в. = 39·5° (при 16·5 mm тиску), відпорного запаху; полімерізується прудко на діцікльооктадіен і є дуже непостійний. З бромоводнем сполучується аддіцією на дігідробромід. Як що але цему дігідробромідy відняти знов бромоводень, не витворюється первісний цікльооктадіен I., лише ізомерний, структури II., в подобі течи, т. вару = 143—144°, яка є дуже постійна і легко гідрогенізується на цікльооктан.

Розсяглі і займаві досліги C. Harries-a показали, що метільований цікльооктадіен є в близкім відношенню до технічно незвичайно важних вугльоводнів, які від довшого часу є знані під назвою:

Паракавчук і ґуттаперча $(C_{10}H_{16})_x$.

Кавчук добувається з молошного соку ряду дерев з роду Apocynaceae, Moraceae і Euphorbiaceae в тропічних краях. З наверчених пнів згаданих дерев витікає молошний сік, який полімерізацією перемінюється на тугий **сирий кавчук**. Сирий продукт чиститься виварюванням з водою і відстороненням грубших примішок; вичищену, мягку, пластичну як глина масу вивалковують між двома теплими вальцями на тонкі пруги. Хемічно **чистий кавчук** виробляється з цего продукту повтореним розпущенням в бензолю і вилученням з розчину алькогольом.

Кавчук не розпускається у воді, розріджених кислотах і алькаліях; розпускається в бензолю, сірковуглю, хльороформу, хльоровуглю, терпенах і и; є дуже елястичний, але при нагріванню тратить цю власність: м'якне а при низкій температурі твердне.

„Вульканізований" кавчук подержує цінні власности кавчуку і не порушується так легко ріжними хемікаліями. Процес вульканізації залежить на тім, що кавчук гнітять а опісля загрівають з сірчаним цвітом на 140°, („вульканізація за горяча"). Або кавчук мачають в розчині монохльоріду сірки (S_2Cl_2), в сірковулю або тетрахльорвуглю („вульканізація за холодна"). Перед тим, ніж виробляють ріжні предмети з кавчуку, обтяжують єго: додають до кавчуку: глейт, мінію, баріт, крейду, каолін і и. і барвлять: антімонпентасульфідом червоно, сажею чорно і и. Як що при

вульканізації ужиється менше (10%) сірки є кавчук мягкий, як що ужиється богато сірки (25—70%) витворюється **ебоніт, тверда ґума.**

Хемічні прикмети кавчуку є такі: найменша формула = C_5H_8, але молекулярна вага є далеко більша: $(C_5H_8)_x$; має хемічні прикмети ненасиченого вугльоводня: на $C_{10}H_{16}$ сполучується аддіцією з 2. мол. гальоводня, з 4. атомами гальогену (Br), з 2. мол. озону, так що повстають злуки:

$C_{10}H_{16}$ 2 HCl, гідрохльорід, $C_{10}H_{16}Br_4$ тєтрабромід, $C_{10}H_{16}O_6$ діозонід.

Від ненасичених вугльоводнів ріжниться цим, що є значно резістентний супротив ділання каліумперманґанату і редукторів.

При дестілляції витворює ізопрен C_5H_8 (стор. 42), побіч инших вугльоводнів і инших продуктів; є оптично нечинний — отже не має асімметричного атому C.

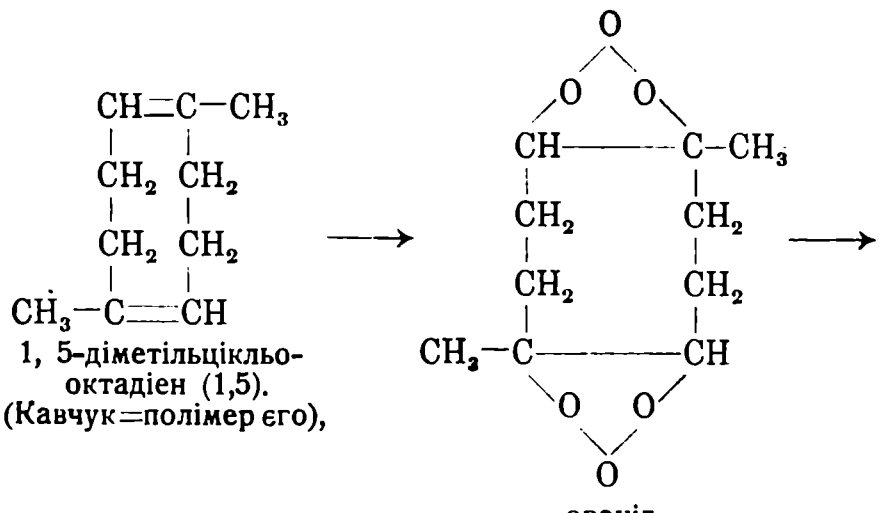
Harries розложив молекулу кавчуку деполімерізацією: за помочю озону одержав озонід 1, 5-діметільоктадієну, який при варенню з водою розкладається на:

лєвулінальдегід $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CHO$,

лєвулінову кислоту $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$ і

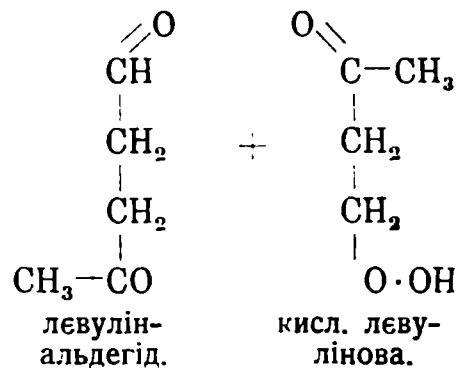
лєвулінальдегідпероксід $CH_3—CO_2—CH_2—CH_2—CHO$.

На цій основі можна було думати, що кавчук є полімером 1, 5-цікльооктадієну (1, 5), який творить озонід діенового кругу, зложеного з 8 атомів C, тимчасом коли девятий і десятий атом C не є в кругу, але оба є сполучені з кругом в подобі скуплень CH_3:



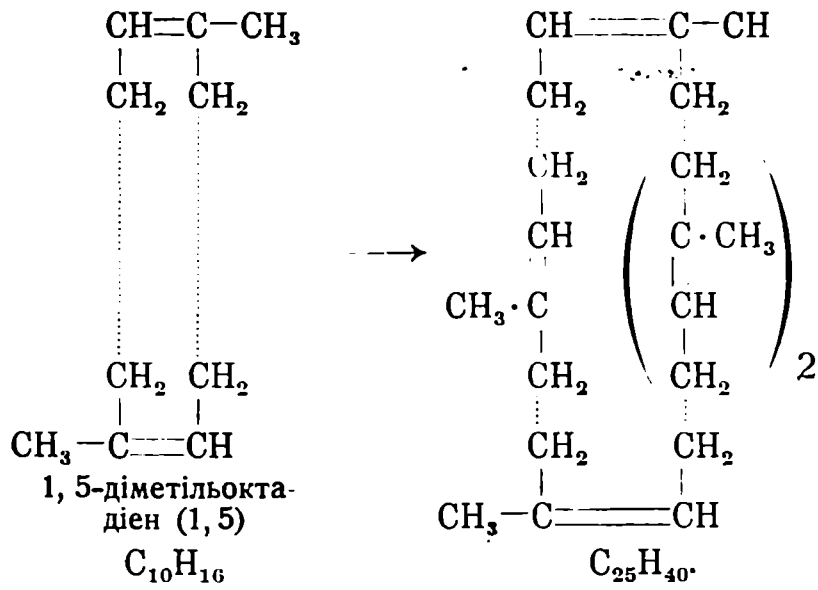
1, 5-діметільцікльооктадієн (1,5). (Кавчук=полімер єго),

озонід.



лєвулін-альдегід. кисл. лєвулінова.

Наведеній структурі кавчуку відповідало теж творення штучного кавчуку з ізопрену (гл. дальше). Тимчасом пізнійші досліди самого Harries-a показали, що наведена формула не відповідає вимогам. Показалося, що т. зв. кавчуковий „регенерат" (повстає адціцією хльороводня з кавчуком і опісля відщепленням хльороводня від цего гідрохльоріду), який має найменшу формулу теж C_5H_8, витворює озонід, котрий при розкладі водою дає дуже ріжнороду мішанину богатьох злук, яка не може витворитися з 8-членного кругу октадієнового і Harries думає, що кавчуковий круг складається з більше ніж з двох молєкул ізопренових разом сполучених і що до цего кругу є вложене (на місцях, де є точки) більше число ізопренових решт однакової структури; напр. молекула $C_{25}H_{40}$ моглаби мати таку структуру:



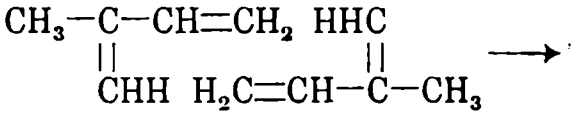
1, 5-діметільоктадієн (1, 5) $C_{10}H_{16}$ $C_{25}H_{40}$.

Питання структури кавчуку не є отже поки що напевне вирішене.

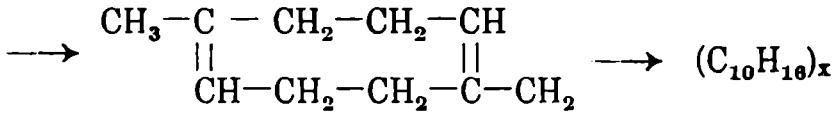
Кавчук спотребується у великих масах: до виробу ріжних кавчукових предметів, забавок, рур, затичок, обручів на колеса роверів і автомобілів ітд. Тому що ціна кавчуку є розмірно висока і спотреба дуже велика, зроблено спроби штучного виробу

кавчуку. Хоть ці спроби дали позітівний вислід, є поки що загальне уживання цего штучного кавчуку ледво чи можливе, тому що кошти виробу є занадто великі.

Виріб штучного кавчуку. При сухій дестілляції кавчуку витворюється ізопрен, т. є. β-метільбутадіен $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ Чистий ізопрен полімерізується „ледовою" оцтовою кислотою або натріем (при 50-годинним загріванню з натріовим дротом на 60° є переміна майже квантітативна). Реакція висвітлювалася так, що насамперед витворюється з 2. молєкул ізопрену діметільоктадіен а цей кондензується дальше на кавчук:



2. мол. ізопрену



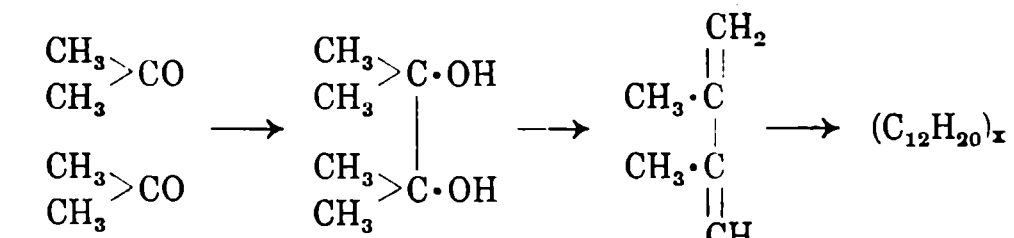
діметільціклооктадіен.

З огляду на новійші досліди кавчуку, о котрих перед тим була бесіда, треба цей погляд в назначенім напрямі змінити.

Тому що штучний виріб кавчуку має велику економічну вагу, будить тепер виріб ізопрену і єго гомольоґів, як сирих матеріалів до цего виробу, велике заінтересування. Цих вугльоводнів є цілий ряд.

Напр. вироблено кавчук з діметільбутадіену, який виробляється з ацетону: ацетон розріджений бензольом редукується (алюмінієм) на пінакон, тетраметілєнґліколь (стор. 145.) Пінакон витворює за помочю контактних матерій діметільбутадіен а цей полімерізується при низкій температурі на **„метількавчук H"**, при висшій температурі на **„метількавчук W"**. Оба препарати служать по вульканізації до виробу ріжних кавчукових товарів.

Перебіг реакції є такий:



2 мол. ацетону — пінакон — діметільбутадіен — метількавчук.

Ґуттаперча або **ґутаперха** є матерія дуже подібна до кавчуку. Добувається в молошного соку тропічних ростин (Sapotaceae), які ростуть на Малякці і в Сх. Індії, подібним способом як кавчук; служить до відтискування форм ріжних предметів, ізоляції електричних проводів ітд.

Ґуттаперча є так як кавчук ненасиченим вугльоводнем емпіричної формули $(C_{10}H_{16})_x$. В цім випадку є мабуть число x инше як у кавчуку, як також вязання ізопренових решт на велику молєкулу полімеру.

Ряд ароматичний або бензольовий.

Загальні власности бензольових злук.

Злуки ароматичного або бензольового ряду виводяться від основного вуглеводня б е н з о л ю C_6H_6, так як злуки аліфатичного ряду від основного вуглеводня м е т а н у CH_4.

Назва „ароматичні злуки“ походить з відси, що первісно більше таких злук було ізольовано з ростинних ароматичних оліїв і живиць, які мали приємний, ароматичний запах. Констітуція цих злук не була тоді ще знана і на основі лише цеї зовнішної прикмети названо їх „ароматичними злуками“. Ця назва задержалася до нинішного часу, хоть показалося, що ані не є влучна, тому що в обох рядах в аліфатичнім і бензольовім є злуки приємного запаху, як і злуки відпорної воні а також злуки без запаху.

Усі бензольові злуки так як і основний вуглеводень бензоль C_6H_6 відріжняються від аліфатичних злук цим, що мають розмірно мало водня. Аліфатичний вуглеводень з 6. атомами C в молекулі: гексан C_6H_{14} має в молекулі о 8 атомів водня більше як бензоль і усі бензольові злуки є далеко багатші на вуголь як аліфатичні злуки.

Водні бензолю можна заступити ріжними первнями і атомовими скупленнями, напр. Cl, Br, J, NH_2, NO_2, CH_3, C_2H_5 ітд. Як що атомові скуплення, які заступають водень бензолю, є алькілями, напр. $C_6H_5—CH_3$, $C_6H_5—C_3H_7$ або атомовими скупленнями зложеними з вуглевих ланцюгів, називаються **побічними ланцюгами** а решта молекули бензолю зветься **бензольовим ядром.**

Відповідно до того, чи 1, 2, 3 ітд. атоми водня бензолю є заступлені иншими первнями або атомовими скупленнями, витворюються найріжнійші субстітуційні бензольові дерівати, які означуються як **моно-, ді-, трі-** ітд. **дерівати.**

Напр. $C_6H_5 \cdot Cl$ монохльорбензоль є монодеріватом, $C_6H_4Cl_2$ діхльорбензоль є дідеріватом, $C_6H_3(CH_3)_3$ тріметільбензоль є трідеріватом ітд.

Усі бензольові дерівати перемінюються легко на бензоль або на дерівати дуже близькі до цего основного вуглеводня і виказують між собою велике споріднення.

Особливі прикмети ароматичних злук, особливий „ароматичний“, хемічний характер їх, полягають з великої части на негативних прикметах ядра бензолю і є передусім такі:

1. Діланням концентрованої нітратової кислоти, т. зв. **„нітруванням“** витворює бензоль нітробензоль т. є. до ядра бензолю входить **„нітроскуплення“** $-NO_2$:

$$C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O.$$

2. Діланням концентрованої сульфатової кислоти, т. зв. **„сульфонуванням“** входить до молєкули бензолю **„сульфоскуплення“** $-SO_3H$ і витворюється бензольсульфокислота:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O.$$

При обох згаданих реакціях параффіни або загалом не реагують, або лише дуже тяжко; ароматичні вугльоводні і майже усі бензольові дерівати, реагують легко.

3. Гомольоґи бензолю, т. є. злуки бензолю з побічним алькільовим ланцюгом, напр. $C_6H_5-CH_3$, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$ ітд. відріжняються від параффінів цим, що легко оксідуються на **бензолькарбонові кислоти,** напр. наведені злуки на C_6H_5-COOH, $C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$ ітд., тимчасом коли параффіни є постійні при оксідації.

4. Гальові дерівати бензолю, які мають гальоґен в ядрі бензольовім, напр. $C_6H_5 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot Br$ держать гальоґен далеко міцнійше ніж гальоґеналкілі, так що реаґують лише дуже тяжко напр. з алькоголятами, аммоніяком, амінами ітд.

5. Ароматичні аміни є далеко менше засадні як аліфатичні. З другої сторони мають ароматичні гідроксізлуки, фенолі напр., C_6H_5-OH, прикмети кислі, тимчасом коли алькоголі є неутральні.

6. При редукції нітрозлук витворюються на кінець аміни, як з аліфатичних нітрозлук, але з ароматичних нітрозлук творяться при цім як переходові продукти **„азо“-** і **„азоксі“-злуки.**

Діланням нітрітової кислоти на ароматичні аміни витворюються **діазо-злуки.**

Дещо з загальної номенклятури.

Як що відняти формулі бензолю C_6H_6 1 атом водня, лишається радікал $-C_6H_5$, який є одновартісний і називається **фенільом;** по віднятю 2. ат. водня витвориться двовартісний радікал $=C_6H_4$, **фенілен.** Ці радікали не є хемічними злуками, лише атомовими скупленнями, які при хемічних реакціях входять до злук замість одного, згл. 2. атомів водня або якогось одно —, згл. двовартісного атомового скуплення, анальоґічно як метіль $-CH_3$ згл. метілєн $=CH_2$.

Злуки, які витворюються при субстітуції одного або більше атомів водня бензолю иншими атомами або атомовими скупленнями мають прикмети ароматичних злук і називаються **арілями** або **арільовими злуками.** Як що субстітуція настане у гомольоґів бензолю, котрі складаються з бензольового ядра і з побічного ланцюга, витворюються при субстітуції в ядрі бензольовім арільові злуки, тимчасом коли при субстітуції в побічнім ланцюгу (однаковими скупленнями), повстають ізомерні злуки, які мають по части відмінні прикмети, подібні до прикмет алькільових злук, і називаються **„ар-алькільовими злуками".** Напр. як що заступити в ароматичнім вугльоводню аміновим скупленням 1 атом водня в бензольовім ядрі, повстає арільамін, який має прикмети ароматичних злук — при субстітуції в побічнім ланцюгу повстає ар-алькільамін, який має по части прикмети алькільамінів.

Ізомерії бензольових деріватів. Між тим як аліфатичний вугльоводень гексан C_6H_{14} виступає в кількох ізомерних формах і кожний з цих ізомерних вугльоводнів дає кілька ізомерних монодеріватів, напр. кілька монохльоргексанів, відповідно до цего, на котрім атомі вугля є водень заступлений хльором, є *бензоль лише один*, він не є загалом знаний в ізомерних формах і *витворює завсігди лише один монодеріват*, напр. монохльорбензоль $C_6H_5 \cdot Cl$. Не існують ізомерні монохльорбензолі і загалом нема жадних ізомерних моносубституційних деріватів бензолю. З цего виходить, що всі (6) атоми вугля в молекулі бензолю є зовсім однакові, одновартні. Як що отже заступається 1 атом водня бензолю якимсь атомом або атомовим скупленням, є зовсім однаково, на котрім атомі вугля (з 6.) субстітуція настане.

Як що два атоми водня бензолю є заступлені двома одновартісними первнями або атомовими скупленнями, повстають ріжні злуки відповідно до розміщення субстітуентів в молекулі бензолю: *дісубстіційні продукти виступають* в 3. *ріжних ізомерних формах.* Напр. істнують 3 ізомерні діхльорбензолі, 3 ізомерні діметільбензолі ітд. як що субстіенти не є однакові, але ріжні напр. Cl + Br, існують завсігди лише 3 ізомери.

Як що три атоми водня бензолю є заступлені 3. одновартісними атомами або атомовими скупленнями, які є *однороді, повстають три ізомери. Коли два субстіенти є однакові а третий инший, витворюється 6 ізомерів; коли усі 3 субстітуенти є ріжні, творять 12 ізомерів.*

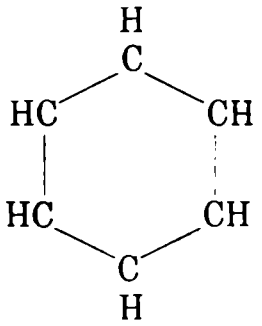
Як що *чотири однакові субстітуенти* є в молекулі бензолю, істнують *три ізомери.* Як що субстітуенти є ріжні є число ізомерів ще більше як при 3. субстітуентах.

Як що *пять атомів водня* є заступлено якимсь первнем або радікалом, напр. C_6HCl_5, істнує знов *лише одна злука.*

З цего виходить, що структура молекули бензолю мусить бути зовсім инша, як структура молекул гексанів і що атоми

вугля в молекулі бензолю не можуть бути вязані на ланцюги відчинені.

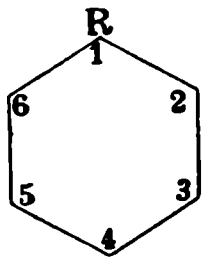
Бензольова теорія. Тепер загально прийнята бензольова теорія походить від Kekule (р. 1865). Ця теорія приймає, що бензоль має ядро зложене з 6. атомів вугля разом сполучених, зовсім симметрично в правильнім шестикутнику розміщених і що на кожнім атомі вугля находиться 1 атом водня по взору:



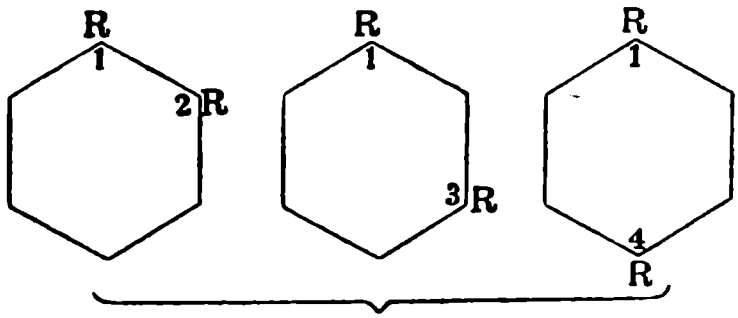
Ця формула з'ясовує:

1. що всі атоми вугля є однакові і одновартні,
2. що монодеріват може істнувати лише один,
3. що бідерівати мусять бути три, так само як і трі- і тетрадерівати, тимчасом коли пентадеріват може бути знов лише один, як що субстітуенти є однакові.

Усі ці ізомерії є зовсім легко зрозумілі на основі низше наведених схематів, в котрих правильні шестикутники значать бензольові ядра. Атоми вугля є означені числами 1—6; розміщення субстітуентів R є можливе лише таке:

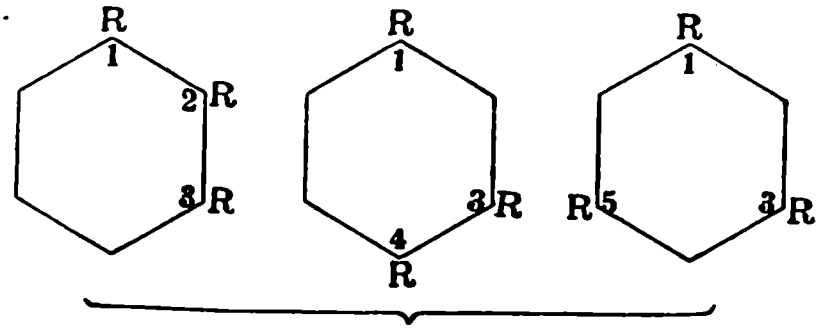


монодеріват,



3 дідерівати.

I. II. III.



3 трідерівати.

I. II. III.

Загально прийнята номенклятура означування бі- і трідеріватів є така:

Бідерівати:

з розміщенням субстітуентів { 1, 2 (I) називаються *орто-* злуками o —; 1, 3 (II) „ *мета-* „ m —; 1, 4 (III) „ *пара-* „ p —

Трідерівати:

з розміщенням субстітуентів { 1, 2, 3 (I) назив. *віцінальними* злуками v —; 1, 3, 4 (II) „ *асімметричними* „ a —; 1, 3, 5 (III) „ *сімметричними* „ s —.

Що **тетрадерівати** мусять виступати таксамо як бідерівати в 3 формах, легко собі уявити, тому що в цім випадку оба атоми водня, які лишилися вільні, є супротив собі в розміщенню орто-, мета- або пара-.

Пентадеріват є знов лише один.

Також не тяжко собі уявити, чому число ізомерів трі- і тетрадеріватів буде більше, як що субстітуенти є по части або зовсім ріжні.

Згадана структурна формула бензолю не є ще повна: атоми вугля є чотировартісні; дві валєнції кожного з них є спотребовані на вязання із сусідними атомами вугля а одна на вязання 1. атому водня. Лишається ще четверта валєнція у кожного атому вугля, якої спотребовання поки що, все ще не є на певне вияснене.

Kekule уявляв собі структуру бензолю так, що в бензольовім крузі є побіч 3. вязань простих, 3. вязання подвійні і що цим способом є четверта валєнція кожного атому вугля спотребована (гл. узір I. низше).

Цій формулі зроблено закид, що дісубстіційні продукти мусілиби являтися не в 3., лише в 4. ізомерних формах: Окрім розміщень (1, 2), (1, 3) і (1, 4) мусілоби істнувати також розміщення (1, 6), яке ріжниться від розміщення (1, 2) подвійним вязанням обох атомів вугля, котре в (1, 2) є лише просте.

Kekule пояснював це так, що атоми вугля постійно осціллюють в молекулі; оба сусідні атоми вугля ударяються об себе в одиниці часу раз, а в слідуючій одиниці часу два рази, так що подвійне вязання напр. першого атому вугля находиться в першій одиниці часу на ліво (як в рисунку), в другій булоби на протилежній стороні, на право.

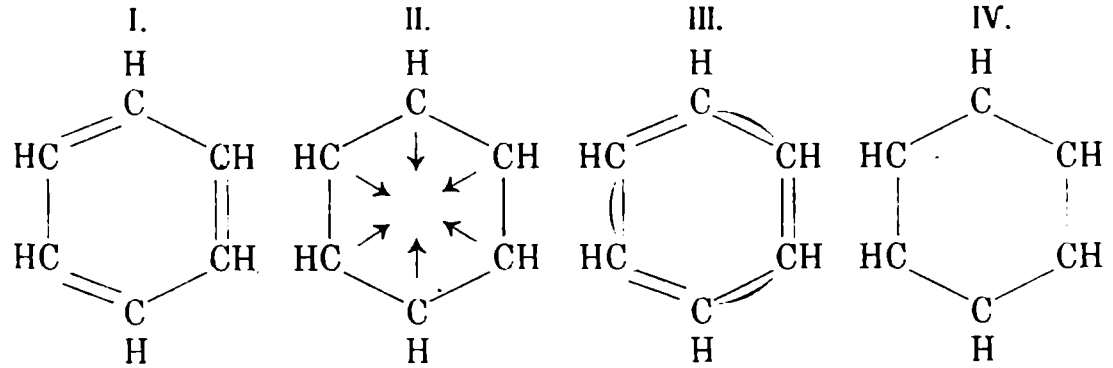
На основі нових поглядів бувби це особливий випадок тавтомерії, і істнування лише 3 дідеріватів можна так виясняти, але бензоль, хоть має 3 подвійні (етілєнові) вязання, як ненасичені злуки, не виказує зовсім власностий ненасичених злук і має прикмети насичених злук: напр. є дуже постійний при оксідації і сполучується аддіцією з гальоґеном лише дуже тяжко — має отже зовсім инші прикмети як етілєнові злуки.

З цеї причини виникло ще більше спроб вияснити структуру молекули бензолю, з котрих заслугують на увагу особливо ще два погляди: Armstrong-Bamberger-a і Thiele-a.

Перший приймає, що четверта валєнція кожного атому вугля є спрямована до осередка кругу бензолю (гл. рис. II. низше) і що цим способом ці валєнції взаїмно насичуються.

Thiele є иншої думки: він приймає, що в молекулі бензолю є 3 подвійні вязання, як це учив Kekule, але що при цих подвійних вязаннях не спотребовується цілий аффінітет цілком, так що лишаються „побічні“ валєнції (пор. статтю о злуках вишого ряду в неорґанічній хемії), котрими насичуються ще раз сусідні атоми вугля звязані з собою лише простим вязанням, Thiele приймає отже формулу з 6. подвійними вязаннями і висвітлює цим постійність молекули бензолю і єї прикмети як молекули насиченої злуки (III.)

Покищо вистане схематична формула (IV.).



Де находяться і з чого виробляються ароматичні злуки.

Насамперед треба зазначити, що є цілий ряд реакцій, при котрих аліфатичні злуки перемінюються на ароматичні. Богато метанових дериватів перемінюється при загріванню на високі температури на дерівати бензолю:

Ацетілєн полімерізується при високій температурі на бензоль:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

Монобромацетілєн кондензується на 1, 3, 5-трібромбензоль:

$$3\,C_2HBr = C_6H_3Br_3.$$

Аллілєн кондензується (конц. сульфатовою кислотою) на 1, 3, 5-тріметільбензоль або мезітілєн:

$$3\,CH{\equiv}C{-}CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3.$$

Ацетон кондензується (конц. сульфатовою кислотою) також на мезітілєн:

$$3\,CH_3{-}CO{-}CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3\,H_2O.$$

і инші реакції.

Навпаки є знані реакції, при котрих ароматичні злуки перемінюються на аліфатичні. Напр. пари бензолю при високій температурі перемінюються на ацетілєн. Ця реакція і на горі згадана протибіжна реакція є реакцією зворотною.

$$3\,C_2H_2 \rightleftarrows C_6H_6.$$

Особливо фенолі, амідофенолі, хінони і и. перемінюються легко на аліфатичні злуки.

Напр. при оксідації фенолю $C_6H_5{\cdot}OH$ каліумперманґанатом витворюється мезовинна кислота; з бензолю каліумхльоратом і сульфатовою кислотою твориться малєінова кислота ітд.

Численні ароматичні злуки находяться в орґанізмах, особливо в ростинах, але найбільшу часть знаних ароматичних злук виробили хеміки штучно і новітний хемічний промисл виробляє великанське число їх, декотрі в дуже великих кількостях.

Головним сирим матеріалом, з котрого виробляють ці злуки, є дьогті, особливо камяновугільний дьоготь, який витворюється при сухій дестілляції камяного вугля при температурах над 1000°, як один з головних продуктів при виробі світляного ґазу і коксу. (Пор. статтю світляний ґаз в неорґанічній хемії.)

Камяновугільний дьоготь.

Є густа чорна, тяжко рухлива теча густоти 1·1—1·3, особливої воні. Складається з мішанини дуже численних хемічних

злук, які мають по части індіфферентні, по части засадні, по части кислі прикмети.

З індіфферентних злук є найважнійші: бензоль і єго гомольоги, нафталін і антрацен. Бензолю і єго гомольогів є в дьогтю 1—2·5%, нафталіну 5—10%. Засадні злуки, яких є в дьогтю коло 0·25%, належать до ряду піридіну і хіноліну; кислі прикмети мають головно фенолі (коло 2%).

Дьогтю спотребовується дуже богато до найріжнійших цілий: мастять ним мури, імпреґнують дерево, мастять крівлі, виробляють брікети до топлення ітд., але найбільшу ціну має він як сирий матеріал до виробу ароматичних злук.

При цім виробі піддається дьоготь насамперед дестілляції з бляшаних вмурованих котлів. Дестілляти охолоджуються в холоднику і звичайно імаються 4 фракції:

1. **Легкий олій,** який дестіллює при 80° аж 170° і є лекший як вода;

2. **Середний** або карбольовий олій дестіллює між 170° і 240°; він має густоту приблизно як вода;

3. **Тяжкий** або **креозотовий олій** кипить між 240° і 270°; є тяжший як вода;

4. **Зелений** або **антраценовий олій** кипить між 270° і 400°; він є зелено забарвлений.

З цих фракцій добуваються ріжні ароматичні злуки; о цім буде бесіда у поодиноких злук.

О т. зв. „первіснім дьогтю“ гл. стор. 32.

Бензольові вугльоводні.

Бензоль і гомольоґи.

Бензоль і єго низші гомольоги є безбарві течи; висші вугльоводні є кріcталлічні тіла; у воді не розпускаються; розпускаються в алькоголю і в етеру. Дестіллюють без розкладу і коптять при горінню.

Гомольоги бензолю, т. є. алькільбензолі творяться:

1. Полімерізацією алькіль-ацетілєнів (стор. 314).

2. Діланням натрія на мішанину бромованого бензольового вугльоводня і алькільброміду (Fittig-ова реакція), напр.:

$$C_6H_5 \cdot Br + CH_3Br + 2\,Na = C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,NaBr,$$

$$C_6H_4(CH_3) \cdot Br + CH_3Br + 2\,Na = C_6H_4(CH_3)_2 + 2\,NaBr.$$

3. З ароматичних органомаґнезіумзлук загріванням з гальогеналкілями, або з алкільсульфатами, напр.:

$$C_6H_5 \cdot MgBr + (CH_3)_2SO_4 = C_6H_5 \cdot CH_3 + Br \cdot MgSO_4 \cdot CH_3.$$

4. Діланням гальогеналкілів на ароматичні вугльоводні за присутности алюміній умхльоріду: Friedel-Crafts-ова реакція:

$$C_6H_6 + Br \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot C_2H_5 + HBr,$$

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + Cl \cdot CH_3 = C_6H_4(CH_3)_2 + HCl \text{ ітд.}$$

Цим способом можна усі атоми водня бензолю заступити алкілями і виробити ріжні гомольоґи бензолю.

5. Дестілляцією ароматичних кислот з натроновим вапном витворюються бензольові вугльоводні. Напр.:

$$C_6H_5 \cdot COONa + NaOH = C_6H_6 + Na_2CO_3.$$

6. Бензоль і єго гомольоґи витворюються зі своїх сульфокислот діланням перегрітої водної пари і сульфатової кислоти, або концентрованої сільної або фосфатової кислоти:

$$C_6H_3(CH_3)_2 \cdot SO_3H + H_2O = C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4.$$

У гомольоґів бензолю підвисшується точка вару, як що вступить 1. метільове скуплення до ядра о 27°—30°, до побічного, ланцюга о 24°.

Так само як бензоль можна і єго гомольоґи нітрувати, т. є. учинком нітратової кислоти заступити 1 або більше атомів водня скупленням $-NO_2$, сульфатовою кислотою сульфонувати а хльором, бромом, йодом заступати атоми водня в бензольовім ядру.

При оксідації гомольоґів не реаґує бензольове ядро так як бензоль сам —, але побічні ланцюги гомольоґів оксідуються легко, так що витворюються на кінець бензолькарбонові кислоти: побічний ланцюг перемінюється на карбоксіль.

Перегляд важнійших бензольових вугльоводнів є на стор. 318—320.

Низші вугльоводні аж до ряду $C_{10}H_{14}$ вироблено всі, які теорія предвиджує. Висші ($C_{11}H_{16}$ і дальші) до тепер не є ще всі знані. Зі збільшенням молєкулярної ваги підвисшується точка вару, як уже було згадано, а зменшується поволі густота і розпустність.

О найважнійших з них слід ще запримітити:

Бензоль C_6H_6 добувається з камяновугільного дьогтю а саме з легкого олію (стор. 315.); при дестілляції цего олію відходить

у фракції, яка кипить при 80°—85°. Чиститься колоченням з лугом, опісля з сульфатовою кислотою і поновленою фракціонованою дестілляцією в кольонових приладах відділюється від толюолю і ксільолю. Є теча, густ. = 0·874, особливого ароматичного запаху і смаку; горить полуміню, яка світить але коптить: мішається з алькоґольом і з етером; є добрим розчиником про живиці, товщі, сірку, фосфор і и.

Толюоль, метільбензоль $C_6H_5 \cdot CH_3$ добувається як бензоль, витворюється при сухій дестілляції богатьох матерій і в перве одержано єґо так з толю-бальсаму з Toluifera balsamum (названого після тортового міста Толю в Колюмбії) і з відси походить єґо назва.

Легко рухлива теча, густ. = 0·8841 при 0°, мішається з алькоґольом, етером хльороформом; горить і сильно коптить; розпускає сірку, фосфор, йод, товщі, живиці і и. При оксідації (каліумхроматом і сульфатовою кислотою або розрідж. нітратовою кислотою) витворює бензоову кислоту $C_6H_5 \cdot COOH$.

Ксільолі, діметільбензолі $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ є три: орто-, мета- і пара-ксільоль; усі є в дьоґтю. Безбарві течи.

Ізомерний є:

Етільбензоль $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_3$, який є теж в дьоґтю.

Тріметільбензолі $C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ є також три; находяться в дьоґтю. s-тріметільбензоль (1, 3, 5) називається **мезітіленом** і витворюється з ацетону і з аллілєну кондензацією (стор. 314.).

Цімоль, р-ізопропіль-метіль-бензоль $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & 1. \\ CH(CH_3)_2 & 4. \end{matrix}$ находиться в ріжних етеричних олійках, напр. тіміановім, евкаліптовім і и.; витворюється з камфори, терпентинового олію і декотрих инших терпенів (гл. там). Сінтетично витворюється з р-бромізопропільбензолю і йодметілю натріем:

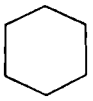
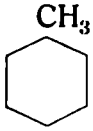
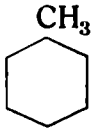
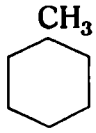
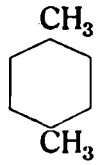
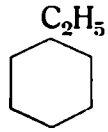
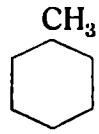
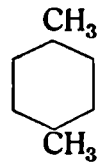
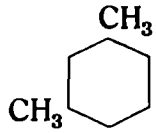
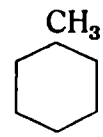
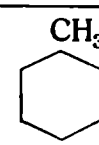
$$C_6H_6 < \begin{matrix} Br & 1. \\ CH(CH_3)_2 & 4. \end{matrix} + CH_3 \cdot J + 2Na = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix} + JNa + BrNa.$$

Теча приємного запаху.

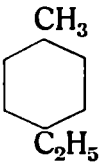
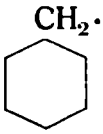
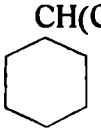
Бензольові вуґльоводні з ненасиченими побічними ланцюґами.

Ці злуки виказують з одної сторони власности злук бензольових, з другої сторони власности злук ненасичених, т. є. сполучуються легко адділєю з воднем, ґальоґенами ітд. Є знані **олефінбензолі** або алькілєнбензолі і **ацетіленбензолі.**

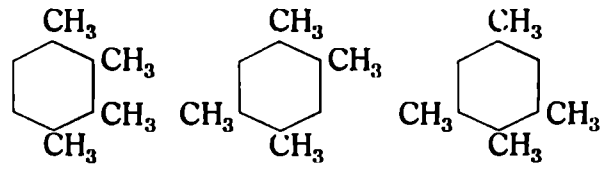
Перегляд бензольових вуглеводнів.

Формула		Назва	Точка		Густота
емпір.	структурна		таня	вару	
C_6H_6		бензоль	+ 5·4°	+ 80·4°	0·874 (20°)
C_7H_8		толюоль	— 93·2°	110°	0·869 (16°)
C_8H_{10}		о-ксільоль	— 28°	142°	0·893 (0°)
„		m-ксільоль	— 53°	139°	0·881 (0°)
„		p-ксільоль	+ 13°	138°	0·880 (0°)
„		етільбензоль	— 93·2°	135·5°	0·883 (0°)
C_9H_{12}		гемеллітоль		175°	
„		псевдокумоль		169·5°	0·895 (0°)
„		мезітілєн		165°	0·865 (14°)
„		о-метільетільбензоль		158°—159°	0·8731 (16°)
„		m-метільетільбензоль		159°	0·869 (20°)

Перегляд бензольових вугльоводнів.

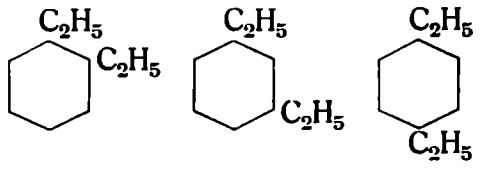
Формула структурна	Назва	Точка таня	Точка вару	Густота
	р-метільетільбензоль		161°	0·865 (21°)
	нор. пропільбензоль		159°	0·867 (14°)
	ізопропільбензоль		153°	0·866 (16°)

Структурні формули і назви:



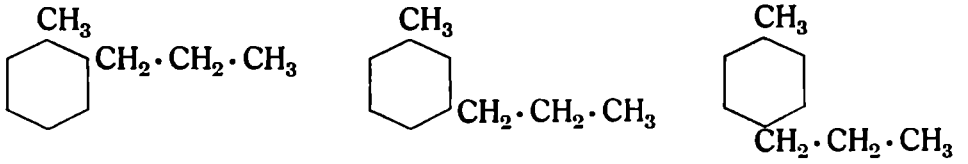
прегнітоль дуроль ізодуроль

3 тетраметільбензолі.



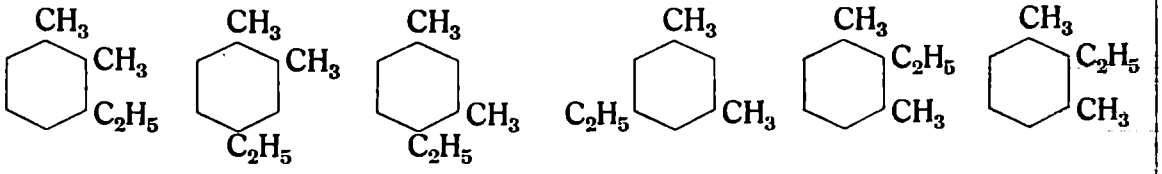
o- m- p-

3 діетільбензолі.

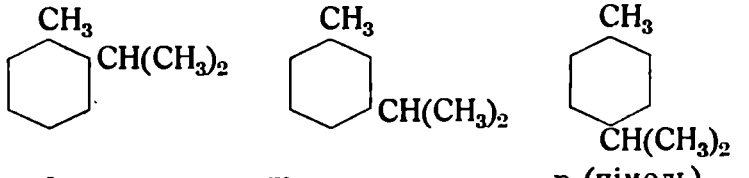


o- m- p-

3 метіль-н-пропільбензолі.



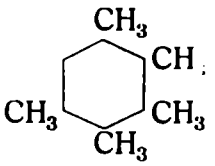
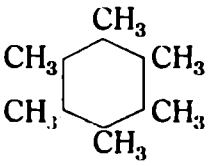
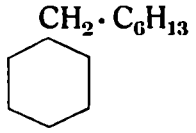
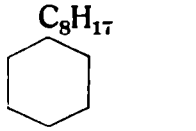
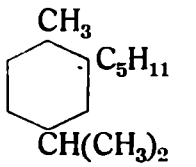
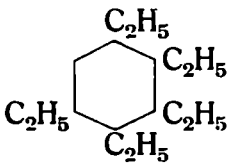
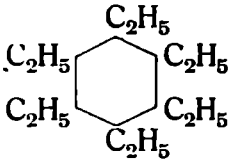
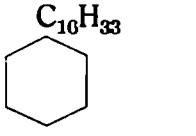
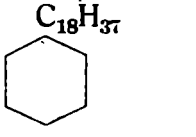
6 діметіль-етільбензолів.



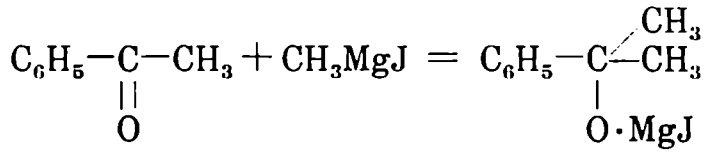
o- m- p-(цімоль)

3 метіль-ізопропільбензолі.

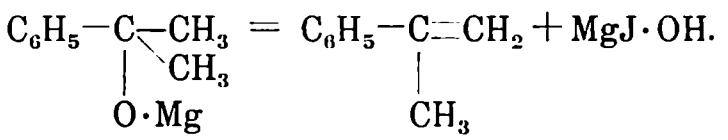
Перегляд бензольових вуглеводнів.

Формула		Назва	Точка		Густота
емпір.	структурна		таня	вару	
$C_{11}H_{16}$		пентаметільбензоль і числ. ізомери	51·5°	231°	0·847 (104°)
$C_{12}H_{18}$		гексаметільбензоль і числ. ізомери	166°	265°	
$C_{13}H_{20}$		гептільбензоль і числ. ізомери		233°	
$C_{14}H_{22}$		октільбензоль і числ. ізомери		262°	0·849 (15°)
$C_{15}H_{24}$		метіль-ізопропіль-ізоамільбензоль і числ. ізомери			
$C_{16}H_{26}$		пентаетільбензоль		280°	0·895 (19°)
$C_{18}H_{30}$		гексаетільбензоль	126°	292°	
$C_{22}H_{38}$		цетільбензоль (гексадецільбензоль)	27°	230°	0·856 (27°)
$C_{24}H_{42}$		октадецільбензоль	36°	249°(15 мм)	

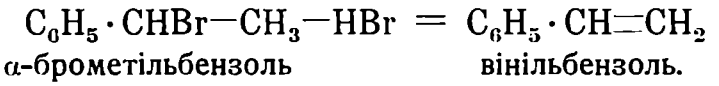
Олєфінбензолі можна виробляти за помочю Grignard-ової реакції з альдегідів, кетонів, естерів, алькільгальоґенів, напр.:



Витворений реакційний продукт треба довший час загрівати; при цім твориться олєфінбензоль:



Витворюються теж анальоґічно як аліфат. олєфіни, напр. відняттям гальоводня (альког. KOH) аралькільгальоідам, напр.:



α-брометільбензоль вінільбензоль.

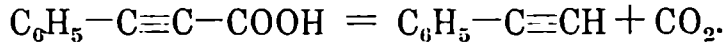
Є ще теж инші тетоди.

Найпростійший алькілєнбензоль є:

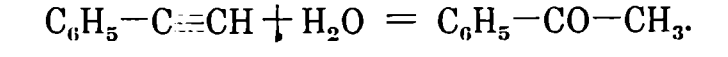
Стіроль, фенільетілєн, вінільбензоль $C_6H_5-CH=CH_2$, який находиться в стораксу, бальсамі з кори дерева Liquidambar orientale. Тече приємного запаху, т. вару = 146°. При загріванню на 200° полімерізується на метастіроль, який є тугий.

З ацетілєнбензолів є найпростійший:

Фенільацетілен, ацетілєнбензоль $C_6H_5-C\equiv CH$, який виробляється ріжними методами, напр. з фенільпропіольової кислоти відщепленням CO_2:



Тече приємного запаху, т. вару = 142°. Як деріват ацетілєну витворює з аммоніакальним розчином срібла і з купрохльорідом експльозівні злуки (стор. 43.). Редукцією перемінюється на стіроль; діланням розрідженої сульфатової кислоти приймає воду і витворює фенільметількетон:



Гальові дерівати бензольових вугльоводнів.

Заступленням водня в бензольових вугльоводнях гальоґеном витворюються гальові субстітуційні продукти, котрі є або течи, або тугі крісталлічні тіла нерозпустні у воді, які розпускаються в алькоголю і в етеру. Дестіллюють без розкладу, мають острий запах і дразнять слизниці.

Треба відріжняти двоякі субстітуційні продукти:

1. **Арільгальоіди,** злуки, які мають гальоґен в бензольовім ядру, напр. хльортолюоль $C_6H_4<^{CH_3}_{Cl}$. В цих злуках є гальоґен дуже міцно вязаний, так що при загріванню з алькаліями, з аммоніаком, ціанкалієм ітд. не реаґує.

2. **Ар-алькільгальоіди,** злуки, які мають гальоґен в побічнім ланцюгу, напр. бензільхльорід $C_6H_5—CH_2\cdot Cl$, які мають зовсім анальоґічні прикмети як гальові продукти аліфатичні; їх гальоґен реаґує легко з алькаліями, з ціанкалієм ітд.

При оксідації перших лишається гальоґен в молекулі:

$$C_6H_4<^{Cl}_{CH_3} \text{ дає } C_6H_4<^{Cl}_{COOH};$$

при оксідації других гальоґен відсторонюється:

$$C_6H_5—CH_2\cdot Cl \text{ дає } C_6H_5—COOH.$$

Гальоіди бензольових вугльоводнів можна виробляти так

1. Діланням гальоґенів на вугльоводні. При висшій температурі вступає гальоґен до побічного ланцюга, за холоду до ядра. При діланню йоду треба відсторонювати витворений йодоводень загріванням з оксідаторами: окисом ртутьовим, йодатовою кислотою, персульфатом і и.

2. З діазо-злук (напр. $C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl$), о котрих буде бесіда пізнійше, діланням купро-хльоріду або -броміду або йодкалія:

$$C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

3. Бромувати можна ароматичні злуки колоченням їх з водним розчином гіпобромітової кислоти.

Ароматичні вуглоьоводні дають також Grignard-ову реакцію, т. є. їх гальові продукти сполучуються як гальо-

геналкілі з магнезіем на анальогічні органомагнезіум-злуки, які грають важну ролю при сінтезах. Напр.:

$$C_6H_5 \cdot Br + Mg = C_6H_5 \cdot Mg \cdot Br \text{ (фенільмагнезіумбромід),}$$

$$C_6H_5CH_2 \cdot Cl + Mg = C_6H_5CH_2 \cdot Mg \cdot Cl \text{ (бензільмагнезіумхльорід).}$$

Йодозо- і йодо-вугльоводні. Запримітити треба, що в ядру йодовані злуки сполучуються з 2. атомами хльору на йодід-хльориди, які з натроновим лугом вимінюють оба атоми хльору за 1. атом кисня і витворюють так йодозо-злуки, напр.:

$$C_6H_5 \cdot J + Cl_2 = \underset{\text{фенільйодід-хльорід}}{C_6H_5 \cdot JCl_2},$$

$$C_6H_5 \cdot JCl_2 + H_2O = \underset{\text{йодозо-бензоль}}{C_6H_5 \cdot J{=}O} + 2\,HCl$$

Йодозо-злуки, які є жовті, аморфні тіла; мають супротив кислот прикмети двоситних засад, напр. $C_6H_5 \cdot J(OH)_2$ і творять соли. При редукції (JH) перемінюються назад на йодіди; при оксідації а також уже при загріванню перемінюються на йодо-злуки:

$$\underset{\text{йодозо-бензоль}}{C_6H_5 \cdot JO} + 2H = H_2O + \underset{\text{йод-бензоль}}{C_6H_5J};$$

$$\underset{\text{йодозо-бензоль}}{C_6H_5 \cdot JO} + O = \underset{\text{йодо-бензоль}}{C_6H_5 \cdot JO_2};$$

$$2\,\underset{\text{йодозо-бензоль}}{C_6H_5 \cdot JO} = \underset{\text{йодо-бензоль}}{C_6H_5 \cdot JO_2} + \underset{\text{йод-бензоль.}}{C_6H_5J}$$

Найзвичайнійші гальові злуки вугльоводнів є напр. такі:

Монохльорбензоль $C_6H_5 \cdot Cl$, тече т. вару = 132°.

Монобромбензоль $C_6H_5 \cdot Br$, тече т. вару = 157°.

Монойодбензоль $C_6H_5 \cdot J$, тече т. вару = 188°.

Діхльорбензолі $C_6H_4{<}^{Cl}_{Cl}$: (1, 2) тече т. в. = 179°; (1, 3) тече т. в. = 172°; (1, 4) кристалли, т. тання = 53°.

Дібромбензолі $C_6H_4<^{Br}_{Br}$: (1, 2) тече т. в. = 224°; (1, 3) тече т. в. = 219°; (1, 4) кристалли, т. таня 89°.

Дійодбензолі $C_6H_4<^{J}_{J}$: (1, 2) кріст., т. таня = 27°; (1, 3) кріст., т. т. = 40·5°; (1, 4) кріст., т. т. = 129°.

Тріхльорбензолі $C_6H_3(Cl_3)$: (1, 2, 3) кріст., т. т. = 54°; (1, 2, 4) тече т. в. = 214°; (1, 3, 5) кріст., т. т. = 63·4°.

Тетрахльорбензолі $C_6H_2(Cl)_4$: (1, 2, 3, 4) кріст., т. т. = 46°; (1, 2, 3, 5) кріст., т. т. = 51°; (1, 2, 4, 5) кріст., т. т. = 134°.

Пентахльорбензоль $C_6H(Cl)_5$ кристалли, т. таня = 86°.

Гексахльорбензоль C_6Cl_6 кристалли, т. таня 226°.

Монохльортолюоли $C_6H_4<^{CH_3}_{Cl}$: (1, 2) тече т. в. = 159°; (1, 3) тече т. в. = 156°; (1, 4) тече т. в. = 162°.

Діхльортолюоли $C_6H_3<^{CH_3}_{Cl}<_{Cl}$: 6 ізомерів; по більшій части течи, т. в. = 195°—214°.

Бензільхльорід $C_6H_5—CH_2Cl$, тече т. в. = 178°.

Бензальхльорід $C_6H_5—CHCl_2$, тече т. в. = 207°.

Бензотріхльорід $C_6H_5—CCl_3$, тече т. в. = 213°.

Ароматичні нітрозлуки.

Т. зв. нітруванням, т. є. діланням концентрованої нітратової кислоти на ароматичні злуки і то не лише на вугльоводні, але також на всі инші дерівати як фенолі, аміни, альдегіди, кислоти ітд., витворюються ароматичні нітрозлуки:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O.$$

Реакція є видатнійша, як що нітратова кислота змішається з концентрованою сульфатовою кислотою, яка улекшує відщеплення води. Злука дається або до мішанини кислот нітратової і сульфатової, або до розчину злуки в концентрованій сульфатовій кислоті примішується нітратову кислоту. Як що теча витворена при нітруванню розрідиться водою, вилучуються нітрозлуки тому, що у воді не розпускаються.

Хльор і бром заступають легко всі атоми водня бензолю; супротив цего не можна при нітруванню заступити безпосередно усіх атомів водня в бензолю, лише найбільше 3 атоми, нітроскупленнями. Як що в ядрі бензолю є уже алькіль або гідроксіль, приходить нітроскуплення завсігди до орто- або парапостави, напр. толюоль дає орто- і пара-нітротолюоль. Супротив цего витворюються з деріватів з альдегідовими, карбоксільовими і ціановими скупленнями метанітрозлуки.

Нітрозлуки є безбарві або жовтаві течи або кристаллічні тіла, які не розпускаються у воді, але розпускаються в алькоголю і в етеру. З водною парою дестіллюють без розкладу. В мононітровугльоводнях є нітроскуплення дуже міцно вязане; в полінітрозлуках або гальонітрозлуках є далеко рухливійше, так що можна єго часто заступити иншими скупленнями.

Нітробензоль $C_6H_5 \cdot NO_2$ виробляється технічно в дуже великій кількости нітруванням бензолю. Є це жовтава теча, яка сильно проломлює світло. Пахне подібно як бензальдегід, гіркими мігдалами і з цеї причини уживається єго богато до парфумовання особливо мил. В торговлі є під назвою Мірбанів олійок або Мірбанова ессенція. Є значно отруйливий — також єго пара. Кипить при 208°, тужавіє при 5·5°, має густ. = 1·204 при 20°. Великі маси нітробензолю служать до виробу аніліну в хемічних фабриках.

Дінітробензолі $C_6H_4{<}^{NO_2}_{NO_2}$ є три; усі є тугі:

	орто-	мета-	пара-
т. таня	116°	90°	172°

Мета-злуки уживається до виробу деяких вибушних матерій, також до виробу m-нітроаналіну і m-фенілєндіаміну при виробі барвників.

Нітротолюолі $C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_3}$; орто- і пара-злуки витворюються нітруванням толюолю. Пара-злука є туге тіло, т. таня 54°, оба другі є течи. Уживається їх до парфумовання і до виробу барвників.

Сімм. трінітробензоль $C_6H_3(NO_2)_3$ (1, 3, 5) витворюється учинком мішанини нітратової і сульфатової димлячої кислоти при 140°. Крісталли т. таня 121°.

2, 4, 6 - трінітробутільтолюоль
$C_6H(NO_3)_3(2,4,6)(CH_3)(1)\ C_4H_9(3)$ є штучний мошус. Крісталли т. таня 97° сильного запаху по мошусу.

Редукція ароматичних нітрозлук.

При редукції ароматичних нітрозлук витворюються вкінци амінозлуки:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 6\,H = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,H_2O.$$

Ця реакція перебігає в кількох фазах і витворюються переходові продукти, котрі можна відділити. Не є однаково, чи редукція відбувається в розчині кислім чи в алькалічнім.

При реакції кислій або неутральній повстають „мономолєкулярні переходові редукційні продукти“: нітробензоль дає нітрозобензоль, потім фенільгідроксіламін и вкінци анілін:

$$\underset{\text{нітробензоль}}{C_6H_5NO_2} \rightarrow \underset{\text{нітрозобензоль}}{C_6H_5 \cdot NO} \rightarrow \underset{\text{β-фенільгідроксіламін}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot OH} \rightarrow \underset{\text{анілін.}}{C_6H_5 \cdot NH_2}$$

При редукції в алькалічнім розчині витворюються згадані продукти теж, але між ними настають дальші реакції, при котрих витворюються „дімолєкулярні переходові продукти“: азоксібензоль, азобензоль і гідразобензоль:

$$\underset{\text{нітробензоль}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NO_2 \\ C_6H_5 \cdot NO_2 \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{азоксібензоль}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ | \quad O \\ C_6H_5 \cdot N \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{азобензоль}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdot N \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{гідразобензоль}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{анілін.}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot NH_2 \end{matrix}}$$

Азоксібензоль витворюється при реакції кондензацією нітрозобензолю з фенільгідроксіламіном:

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot NHOH = C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5 + H_2O;$$

азобензоль повстає з фенільгідроксіламіну алькаліями:

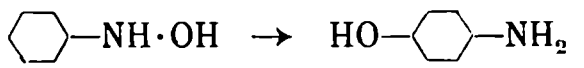
$$C_6H_5 \cdot NHOH = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + 2\,H_2O$$

або також діланням нітробензолю на гідразобензоль:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NO + N_2O.$$

При елєктрохемічній редукції витворюються такі самі продукти, але при сильно кислій реакції повстає секундарно з фенільгідроксіламіну переміщенням атомів р-амідофеноль:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot OH \rightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$



β-фенільгідроксіламін р-амідофеноль

Ароматичні аміни або аніліни.

Заступленням 1. атому водня бензолю скупленням $—NH_2$ витворюється аміно- або амідо-бензоль $C_6H_5 \cdot NH_2$, який називається аніліном;

заступленням 2. атомів водня витворюються діамінобензолі або фенілєндіаміни $C_6H_4(NH_2)_2$;

заступленням 3. атомів водня бензолю трьома скупленнями $—NH_2$ витворюються тріамінобензолі $C_6H_3(NH_2)_3$.

Ці **прімарні аміні** виводяться від одної, двох або трьох молєкул аммоніаку, котрого 1 атом є заступлений рештами 1. молєкули бензолю:

$$H_2N—C_6H_5 \quad , \quad \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C_6H_4 \quad , \quad \begin{matrix} H_2N \\ H_2N— \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C_6H_3.$$

Секундарні засади виводяться від аммоніаку заступленням єго 2. атомів водня двома рештами ароматичними, напр. дифенільамін $HN<\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

В **терціарних засадах** є усі 3 атоми водня аммоніаку заступлені трьома рештами ароматичними напр. тріфенільамін

$$N<\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Усі наведені засади є **„вилучно ароматичні арільаміни“**, але істнують також **„мішані“**, аліфатично-ароматичні засади секундарні і терціарні, як що атоми водня аммоніаку є заступлені рештами бензольовими і алькільовими, напр.: метіланілін $HN<\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$, секундарна засада, діметільанілін $N<\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, засада терціарна.

Є також і **кватернарні засади,** напр.

тріметільфенільаммоніумгідроксід: $N\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \\ OH. \end{matrix}\right.$

Другий ряд засад виводиться від гомольогів бензолю. Скуплення $—NH_2$ не находиться ту в бензольовім ядру, лише в постороннім ланцюгу, ці аміни є **ар-алькільаміни,** напр. бензіламін $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Усі ці засади є почасти подібні до алькільових засад; вони є або течи, які киплять при високій температурі або тугі тіла і мають особливий запах; з кислотами витворюють соли. Загалом є ці засади слабші як алькільові засади, тому що фенільове скуплення має неґатівні прикмети і засадність їх зменшується тим більше, чим більше бензольових ядер заступає водні в аммоніаку. Анілін є слабша засада як аммоніак, діфеніламін витворює з кислотами соли, але вони розкладаються навіть водою, а тріфеніламін не сполучується з кислотами загалом. Супротив цего є діаміни сильнійшими засадами як моноаміни.

Прімарні аміни.

Прімарні арільаміни виробляються редукцією нітрозлук:

$$C_6H_5\ NO_2 + 6\,H = C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O.$$

Редукувати можна цинком і сільною кислотою, циною або діхльорідом цини $SnCl_2$ і сільною кислотою, зелізом і сільною кислотою, алькоголічним розчином аммонсульфіду, електрохемічною методою і и. О переходових продуктах, які при цій реакції витворюються, була уже бесіда (стор. 326.).

Цікава і технічно важна є Hofmann-ова метода виробу гомольоґів аніліну: загрівання (на 250°—300°) гальових солий секундарних або терціарних або аліфатично-ароматичних амінів, також кватернарних засад. Напр. від етільанілінхльоріду відщепляється при загріванню насамперед хльоретіль і цей опісля реаґує на витворену прімарну засаду так, що етіль входить до бензольового ядра:

$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{NH}}\cdot HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot Cl \rightarrow \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C_6H_4}} \cdot NH_2 \cdot HCl$$

етільанілінхльорід — етільфенілєнамінхльорід

Ця реакція залежить отже на „мандруванню алькілів“ з азоту до ароматичного ядра.

Прімарні ароматичні аміни виказують при алькільованню, діланню хльорідів кислот, альдегідів і хльороформу такі самі власности як аліфатичні аміни (стор. 72.), але ріжняться від них реакцією з нітрітовою кислотою: витворюють діланням цеї кислоти діазозлуки, о котрих буде ще бесіда.

У амінів настає субстітуція атомів водня бензольового ядра далеко лекше як в бензолю самім а так само оксідація їх є далеко лекша як самих вуглеводнів.

Анілін, фенільамін $C_6H_5 \cdot NH_2$ находиться в камяновугільнім дьогтю і в олію, який витворюється при сухій дестіляції

костий. Виробляється технічно з нітробензолю редукцією зелізними пиловинами з малою кількістю сільної кислоти (пор. стор. 326.).

Безбарва, оліяста теча, яка сильно проломлює світло, особливого запаху, густ. = 1·024, т. вару = 189°, т. тужавіння —8°. Розпускається мало у воді; є отруйливий і запальний.

Діланням оксідаторів підлягає легко; відповідно до умовин реакції витворюються численні продукти, які можна розділити на 3 ряди:

мономолєкулярні злуки: фенільгідроксільамін, нітробензоль, хінон;

дімолєкулярні злуки: азобензоль, азоксібензоль, фенільхінондіімід;

полімолєкулярні злуки витворені секундарними реакціами дальшим скуплюванням молєкул, напр. емеральдін, анілінова чернь і и. О цих високомолєкулярних злуках буде бесіда пізнійше.

Дуже чутлива реакція на анілін залежить на тім, що єго водний розчин з розчином натріумгіпохльоріту дає темнофіолєтове забарвлення (Runge). Розчин в сульфатовій кислоті забарвлюється каліумбіхроматом синьо або чорно (анілінова чернь).

Один або оба атоми водня аміноскуплення аніліну можна заступити теж металлями. Напр. з аніліну діланням натріумаміду повстає натріуманілін C_6H_5NHNa. Знані є теж анальоґічні злуки, K, Zn, Hg, як і біметаллічні, напр. дікаліуманілін $C_6H_5NK_2$.

Аніліди виводять від аніліну (і єго гомольоґів) заступленням атому водня амінового скуплення кислим радікалом (ацідільом) і виробляються загріванням анілінових солий з дотичними кислотами або з аніліну і хльорідів кислот або естерів кислот. Найбільше знаний анілід є

Ацетанілід $C_6H_5 \cdot NH \cdot OC—CH_3$, який виробляється варенням аніліну з ледовою оцтовою кислотою. Крісталли т. таня = 112°. Служить як антіпіретичний лік під назвою **антіфебрін.**

Фенільуретан $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ виробляється з аніліну і естеру хльорвугляної кислоти $Cl—CO \cdot O \cdot C_2H_5$:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + Cl—CO \cdot O \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot NH—CO \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl.$$

Діфенільмочовина сім., карбанілід

$$C_6H_5—NH—CO—NH—C_6H_5 \text{ і}$$

фенільмочовина $C_6H_5—NH—CO—NH_2$ виробляються ріжними методами, напр. загріванням аніліну з мочовиною:

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\begin{matrix}HN \cdot C_6H_5\\HN \cdot C_6H_5\end{matrix} = CO<\begin{matrix}NH \cdot C_6H_5\\NH \cdot C_6H_5\end{matrix} + 2NH_3;$$

$$H_2N—CO—NH_2 + H\,HN \cdot C_6H_5 = H_2N—CO—NH \cdot C_6H_5 + NH_3.$$

Фенільізоціанат, карбаніль $C_6H_5—N=C=O$; тече, яка остро дражнить слизниці, т. в. = 166°; виробляється напр. з фосґену і анілінхльоргідрату:

$$COCl_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl = 3HCl + C_6H_5 \cdot NCO.$$

З моноамінів заслугують на згадку моноаміни толюолю:

Толюідіни $CH_3—C_6H_4—NH_2$; є 3: орто-, мета- і пара-; находяться в дьогтю, о- і р-толюідін виробляються редукцією дотичних нітротолюолів. Перший є тече, т. в. = 197°, другий є тугий, т. таня 45°; служать до виробу азових і тріфенільметанових барвників.

Бензільамін $C_6H_5—CH_2 \cdot NH_2$. Цей ар-алькільамін виробляється як аліфатичні аміни з бензільхльоріду $C_6H_5—CH_2 \cdot Cl$ аммоніаком або редукцією фенільнітрометану $C_6H_5—CH_2 \cdot NO_2$; має власности зовсім подібні як метільамін. Тече сильно алькалічної реакції, аммоніакального запаху, т. вару = 183°. З нітрітовою кислотою не дає діазозлуки.

Секундарні аміни.

Секундарні арільаміни, т. є. вилучно ароматичні секундарні аміни творяться загріванням прімарних засад з їх хльорідами напр. діфенільамін твориться при загріванню аніліну з анілінхльорідом:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2N \cdot C_6H_5 = NH(C_6H_5)_2 + NH_4Cl.$$

Діфенільамін $C_6H_5—NH—C_6H_5$ творить білі листочки, точки таня = 54°; служить до виробу азових барвників. Є дуже слабою засадою; водень імідовий можна заступити металлем. З кислотою нітрітовою дає

діфенільнітрозоамін, нітрозодіфенільамін

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! N—NO.$$

Діфенільамін оксідується легко: творяться продукти як уже від давна знано, котрі з конц. сульфатовою кислотою дають інтензівно синє забарвлення. На цім полягає доказування нітрітової і нітратової кислоти. З новійших дослідів виходить, що діфенільамін згаданими кислотами оксідується дімолекулярно на тетрафенільгідразін, який з конц. сульфатовою кислотою дає синє забарвлення:

$$2(C_6H_5)_2NH + O = (C_6H_5)_2N—N(C_6H_5)_2 + H_2O$$

діфенільамін тетрафенільгідразін.

Секундарні мішані, ароматичноаліфатичні аміни або фенільалькільаміни виробляються найліпше з ацетільових злук прімарних ароматичних амінів діланням йодалькілів. Напр.:

Монометільанілін $C_6H_5 \cdot NH(CH_3)$ виробляється з натріумацетаніліду і йодметілю. Твориться ацетільова злука, з котрої змиленням повстає засада:

$$C_6H_5 \cdot N\langle \begin{matrix} CO-CH_3 \\ Na \end{matrix} + JCH_3 = C_6H_5 \cdot N\langle \begin{matrix} CO-CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + JNa,$$

$$C_6H_5 \cdot N\langle \begin{matrix} CO-CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 \cdot N\langle \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} + CH_3-COOH.$$

Ці аміни є сильнійшими засадами як вилучно ароматичні. З нітрітовою кислотою дають також нітрозозлуки, напр. $C_6H_5N(CH_3)\cdot NO$, котрі при мірній редукції перемінюються на гідразіни, напр. $C_6H_5N(CH_3)-NH_2$ а при сильній редукції знов на секундарні аміни напр. $C_6H_5N(CH_3)H$.

Терціарні аміни.

Терціарні аміни є також двоякі: вилучно ароматичні (арільаміни) і мішані. До перших належить напр.

Тріфенільамін $(C_6H_5)_3N$, який можна виробити діланням бромбензолю на дікаліуманілін:

$$C_6H_5NK_2 + 2\,C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2\,KBr.$$

Крістални, т. таня 127°; з кислотами не витворює солий. З кислотою нітрітовою (так як усі анальогічні терціарні аміни) не реаґує.

До терціарних мішаних амінів належить напр.

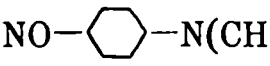
Діметільанілін $C_6H_5N(CH_3)_2$. Виробляється метільованням аніліну, технічно загріванням анілінхльориду з метільалькогольом:

$$C_6H_5NH_2\cdot HCl + 2\,CH_3\cdot OH = C_6H_5N(CH_3)_2\cdot HCl + 2\,H_2O.$$

Олій особливого запаху, т. вару = 192°; з хльороводнем творить хльоргідрат (гл. на горі), який кристаллізує.

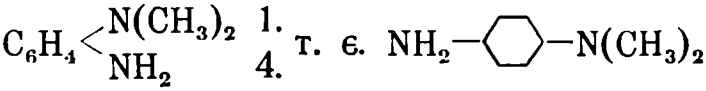
У амінів цего роду є атом водня бензолю, який находиться супротив скуплення $-N(CH_3)_2$ в поставі пара легко рухливий і наслідком цего виказують ці аміни ріжні реакції. Напр. з нітрітовою кислотою дає діметільанілін:

p-Нітрозодіметільанілін $C_6H_4\langle \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NO \end{matrix}$ $\begin{matrix} 1. \\ 4. \end{matrix}$ т. є.



зелені кристалки т. таня = 85°. При редукції витворюється з него:

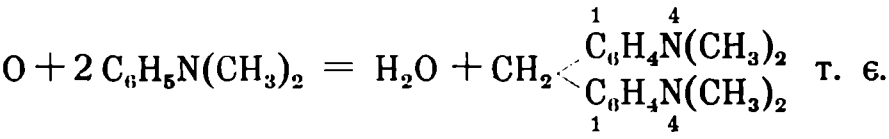
р-Амідодіметільанілін,

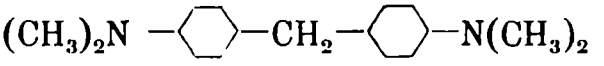


який служить до виробу численних барвників.

Діметільанілін кондензується з альдегідами: з 2 молєкул єго витворює пара-водень єго з киснем альдегіду, напр. формальдегіду воду і твориться

тетраметіль-р-діамідодіфенільметан:





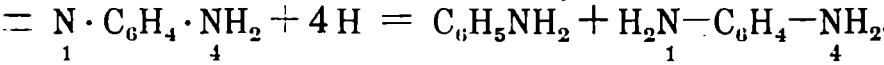
З розчином гідропероксіду оксідується на:

Діметільаніліноксід $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ (O), в котрім атом азоту стає 5-ти вартісним. Цю реакцію виказують усі засади такого самого типу як діметільанілін.

Діаміни, поліаміни.

Ароматичні діаміни витворюються при редукції дінітро- і нітроамідозлук і також амідоазозлук. Напр.:

Фенілендіаміни $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$. Орто-злука, кристалли т. таня = 102°, твориться при редукції о-нітроаніліну; мета-злука, кристалли т. таня = 63°, виробляється редукцією m-дінітробензолю; пара-злука, кристалли т. таня = 147°, редукцією амідоазобензолю:



Усі є сильними засадами, які відповідно до постави амінових скуплень виказують ріжні реакції:

Ортодіаміни кондензуються з ріжними злуками легко на циклічні злуки: імідазолі, альдегідіни, хіноксаліни.

Метадіаміни дають з нітрітовою кислотою бурі барвники (амідоазо-злуки), кондензацією кількох молєкул (везувінова реакція).

Парадіаміни оксідуються (піролюзітом і сульфатовою кислотою) на хінони:

$$\underset{\text{р-фенілєндіамін}}{C_6H_4(NH_2)_2} + H_2O + O = \underset{\text{хінон.}}{C_6H_4O_2} + 2\,NH_3.$$

З ферріхльорідом за присутности сірководня творять парадіаміни сині, фіолєтові, або кармазинові барвники, які містять сірку. Мішанини їх з фенолями дають при оксідації індофенольові, з прімарними амінами індамінові барвники, при висшій температурі сафраніни. О цих реакціях буде ще пізнійше бесіда.

Нітрозо- і β-гідроксільамін-бензолі.

Типічною ароматичною, нітрозовугльоводневою злукою є:

Нітрозобензоль $C_6H_5 \cdot NO$, який виробляється оксідацією β-фенільгідроксільаміну або аніліну:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot OH + O = H_2O + C_6H_5 \cdot NO.$$

Голчасті безбарві крісталли т. таня 68°, дуже леткі. Розтоплений або в розчині має барву смарагдову; єго запах є інтензівний і характеристичний. Оксідується на нітробензоль і редукується на анілін.

β-гідроксільаміни витворюються при редукції нітробензолів неутральними редукторами. Мають сильні редукційні власности (аммоніяк. розчин срібла, розчин Фелінг-а редукують) і в розчині воднім за присутности алькаліїв поглинують воздушний кисень.

β-фенільгідроксільамін $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ виробляється з нітробензолю перше згаданою методою. Білі крісталли т. таня = 81°. Єго порох сильно побуджує до пчихання.

Воздухом оксідується на азоксібензоль, сильнійшими оксідаторами на нітрозобензоль. Є сильним редуктором.

Діфенільгідроксільамін $(C_6H_5)_2N \cdot OH$ витворюється з нітрозобензолю і фенільмагнезіумброміду:

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot MgBr + H_2O = (C_6H_5)_2N \cdot OH + MgBrOH.$$

Крісталли т. таня і розкладу = 60°; є подібний до попереднього.

Діфенільазот $(C_6H_5)_2N$ і інші діарільазоти виводяться від **двовартісного азоту**, як єго моноксід NO.

Витворюються при діссоціації тетраарільгідразінів, напр.:

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}N{-}C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5{-}N{-}C_6H_5 \end{matrix} = 2\,C_6H_5{-}N{-}C_6H_5;$$

вилучується в подобі нітрозаміну, як що проводити NO до розчину тетрафенільгідразіну в толюолю при 90°; настає аддіція:

$$(C_6H_5)_2N + NO = (C_6H_5)_2N{-}NO$$

(діфенільнітрозамін).

Азоксі-, азо- і гідразозлуки.

витворюються як переходові продукти при редукції нітрозлук (пор. стор. 326.).

Азоксізлуки виробляються звичайно з нітрозлук діланням натріум-метіляту або- етіляту. При дальшій редукції повстають з них азо-, гідразо- і амінозлуки. Конц. сульфатовою кислотою перемінюються на оксіазозлуки.

Азоксібензоль $C_6H_5{-}N{<}\overset{O}{}{>}N{-}C_6H_5$ виробляється з нітробензолю загріванням з розчином натріумметіляту в метільалькоголю:

$$4\,C_6H_5NO_2 + 3\,CH_3\cdot ONa = 2\,C_6H_5{-}N{<}\overset{O}{}{>}N{-}C_6H_5$$

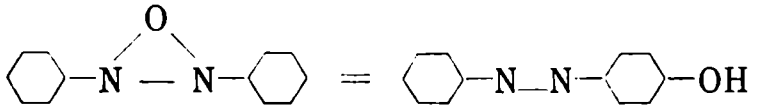
азоксібензоль

$$+ 3\,H\cdot COONa + 3\,H_2O.$$

натріумформіат.

Жовтаві крісталли т. таня 36°. При загріванню з конц. H_2SO_4 твориться переміщенням атомів параоксіазобензоль:

$$C_6H_5{-}N{<}\overset{O}{}{>}N{-}C_6H_5 = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_4{-}OH.$$



Азо-злуки творяться з нітрозлук при редукції натріумамальґамом, з азоксізлук загріванням з зелізними пиловинами, з гідразозлук оксідацією. При редукції творяться насамперед гідразозлуки а на кінець аміни. Є жовточервоні або червоні крісталлічні тіла, які є дуже постійні, так що можна їх дестіллювати без розкладу; цим ріжняться від діазозлук, напр. $C_6H_5N_2 \cdot Cl$ (гл. дальше).

Азобензоль $C_6H_5—N{=}N—C_6H_5$ виробляється з азоксібензолю дестілляцією з зелізними пиловинами:

$$C_6H_5 \cdot \overset{\diagup\ O\ \diagdown}{N — N} — C_6H_5 + Fe = C_6H_5—N{=}N—C_6H_5 + FeO.$$

Помаранчеві крісталли, т. таня = 68°.

Гідразозлуки виробляються з азозлук редукцією аммонсульфідом, цинковим порошком, натріумамальґамом, або також безпосередно з нітрозлук (цинковим порошком і алькаліами).

Творять безбарві крісталли і перемінюються при оксідації на азозлуки. Діланням мінеральних кислот настає нутрішне переміщення атомів т. зв. „бензідінове переміщення“ (гл. дальше)

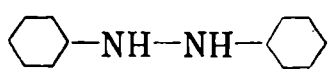
Гідразобензоль $C_6H_5 \cdot NH—NH \cdot C_6H_5$ творить безбарві таблички або листочки, т. таня = 131°, оксідується легко на азобензоль і редукується на анілін. При загріванню витворює азобензоль і анілін:

$$2\,C_6H_5 \cdot NH—NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2.$$

Діланням мінеральних кислот твориться нутрішним переміщенням засада

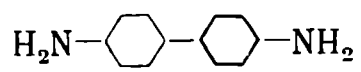
бензідін $H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$, яку можна виводити від діфенілю $C_6H_5—C_6H_5$, в котрім є 2 амінові скуплення в поставі пара супротив місця сполучення обох бензольових ядер:

$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 \qquad\qquad H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$$



гідразобензоль

$\longrightarrow$



бензідін т. є. р-діамідодіфеніль.

Бензідін виробляється технічно з нітробензолю, який цинковим порошком і лугом редукується насамперед на гідразобензоль, з котрого діланням кислоти витворюється бензідін.

Бензідін і єго гомольоґ толідін служать до виробу азобарвників.

Діазозлуки.

Прімарні аліфатичні аміни діланням нітрітової кислоти перемінюються на алькоголі і вибавляють азот (стор. 86.), напр.:

$$C_2H_5 \cdot NH_2 + HNO_2 = C_2H_5 \cdot OH + N_2 + H_2O;$$

ароматичні аміни при діланню нітрітової кислоти реаґують відмінно: вони витворюють т. зв. діазозлуки, котрі містять в молєкулі скуплення $—N_2—$; напр. з аніліну витворюється діазобензоль:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + HNO_2 = C_6H_5—N_2—OH + H_2O$$

діазобензоль.

Ці злуки є теоретично цікаві, тому що є дуже реактівні і практично важні, тому що виробляється з них велике число барвників.

Діазобензоль (і гомольоґи а теж инші діазозлуки) може проявляти — відповідно до умови реакцій — власности засади, або кислоти, або індіфферентної злуки. Структура і конфіґурація скуплення $—N_2—$ є змінна і при ріжних умовах реакцій инша. З цеї причини розділюються діазозлуки на 2 роди:

1. **Діазоніові злуки,** які є почасти подібні до аммоніових злук або кватернарних засад. У них приймається анальоґічна структура (з азотом пяти- і три-вартісним в молекулі):

$$\begin{array}{c} C_6H_5—N\equiv(CH_3)_3 \\ | \\ OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_5—N\equiv N \\ | \\ OH \end{array}$$

тріметільфенільаммоніумгідроксід бензольдіазоніумгідроксід

2. **Властиві діазозлуки** або діазотатові злуки, які є подібні до азозлук, мають в молєкулі 2 атоми тровартісного азоту і прикмети кислі, так що з металлями витворюють соли, напр.:

$$C_6H_5—N{=}N \cdot OK$$

діазобензолькаліум

Вони можуть являтися в двох стереоізомерних формах (стор. 20.):

1. Сін-діазозлуки, напр. $\begin{array}{c} C_6H_5—N \\ \| \\ KO \cdot N \end{array}$

сін-діазобензолькаліум,

які є дуже непостійні;

2. Анті-діазозлуки, напр. C_6H_5-N
$\|$
$N \cdot OK$
антідіазобензолькаліум,
які є постійні.

Найважнійші з діазозлук є злуки діазобензолю з кислотами, т. є діазоніові соли.

Діазоніові соли.

Виріб їх є дуже простий: Водний розчин соли якогось арільаміну (напр. хльоріду, нітрату), окислений мінеральною кислотою, треба змішати з вирахуваною кількістю натріумнітріту, з якого мінеральна кислота увільняє нітрітову кислоту.

Цей процес-званий **„діазотуванням“** перебігає напр. з анілінхльорідом так:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = C_6H_5-N_2-Cl + 2H_2O$$

анілінхльорід — бензольдіазоніумхльорід.

Таксамо виробляється бензольдіазоніумнітрат $C_6H_5-N_2-NO_3$ ітд. Діазоніова сіль лишається в розчині і уживається її так безпосередно до дальшого виробу напр. азо-барвників.

Діазоніові соли є безбарві, крісталлічні тіла, які розпускаються у воді, але лиш мало в алькоголю. Сухі розкладаються при загріванню або ударі експльозівно. Є подібні до кватернарних аммоніових солий. Нітрати і хльоріди реагують неутрально і їх розчини є так діссоційовані як розчини солий калія і аммонія.

Діазоніумгідроксіди, напр. бензольдіазоніумгідроксід $C_6H_5-N_2-OH$ можна одержати лише в розчині воднім розкладом бензольдіазоніум-хльоріду окисом срібла або — з бензольдіазоніумсульфату баріумгідроксідом:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + AgOH = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + AgCl$$

$$(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2\,C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + BaSO_4.$$

Є дуже непостійні і розкладаються. Мають прикмети гідроксільових засад як KOH або NaOH. З причини, що дуже легко розкладаються, не виробляються чисті, лише уживається завсігди розчинів їх солий так, як витворюються в розчинах при діазотуванню.

Дуже велика реактівність діазоніових солий проявляється при численних реакціях.

Напр. їх скуплення —N_2— можна заступити:

1. гідроксільом, загріванням з водою так що повстають фенолі напр.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H_2O = \underset{\text{феноль}}{C_6H_5 \cdot OH} + N_2 + HCl;$$

2. окс-алькільом (повстають етери), загріванням з алькогольом, напр.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + HO \cdot C_2H_5 = \underset{\text{етільфенільетер}}{C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5} + N_2 + HCl;$$

3. воднем, так що витворюються бензолі (учинком алькоголю, як побічна реакція, або діланням алькалічного розчину станнохльоріду) напр.;

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH = \underset{\text{бензоль}}{C_6H_6} + HCl + \underset{\text{альдегід}}{C_2H_4O} + N_2;$$

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2H = C_6H_6 + HCl + N_2;$$

4. йодом, так що витворюються йодбензолі (при загріванню розчину діазоніумйодідів) напр.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot J = C_6H_5 \cdot J + N_2;$$

5. хльором, бромом, ціаном, так що витворюються хльор-, бром-, зглядно ціан-бензолі (загріванням діазоніових солий за присутности дотичних купро-солий: купро-хльоріду, -броміду, згл. -ціяніду; Sandmeyer-ова реакція), напр.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl = C_6H_5 \cdot Cl + N_2$$
$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br = C_6H_5 \cdot Br + N_2$$
$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN = C_6H_5 \cdot CN + N_2.$$

Цих реакцій уживається часто до виробу ароматичних злук гідроксільових, гальових, ціянідових ітд., при чім виходиться від нітрозлук, які можна легко виробити, потім перемінити на аміни і опісля діазотувати.

Окрім цих важних реакцій виказують діазоніові злуки ще инші реакції, при котрих скуплення —N_2— не відщеплюється:

1. Діазоніумброміди вяжуть бром і витворюють перброміди; які діланням аммоніаку витворюють діазоіміди або арільазіди:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br + Br_2 = \underset{\text{бензольдіазоніум-перброміd}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br_3};$$

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br_3 + NH_3 = \underset{\text{діазо-бензольімід}}{C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}} + 3\,HBr;$$

Ці злуки повстають з діазоніових солий теж гідроксільаміном, напр.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_4H + NH_2 \cdot OH = H_2SO_4 + H_2O + C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix};$$

2. при мірній редукції ($SnCl_2$) дають діазоніові соли моносубстітуовані гідразіни:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 4\,H = C_6H_5 \cdot NH{-}NH_2 \cdot HCl;$$

3. дуже важні є реакції, при котрих з діазоніових злук витворюються азо-барвники. Вони полягають на вязанню арільамінів і фенолів (гл. азо-барвники).

Властиві діазозлуки.

Діланням алькаліїв на діазоніові злуки, витворюються соли алькаліїв: **діазотати,** котрих вільні гідрати, **діазогідрати** виступають як кислоти, напр.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2\,KOH = C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot OK + KCl + H_2O.$$

Ці діазотати істнують, як уже було згадано (стор. 336.) в 2. стереоізомерних формах. Обі форми є безбарві соли, які мають однакові власности: редукуються легко на гідразіни, оксідуються на нітрамінові соли, напр.:

$$C_6H_5 \cdot N_2O \cdot OK, \text{ т. є. } C_6H_5{-}N{=}N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \cdot K \end{matrix}, \text{ і и.}$$

Сін-діазотати, які є непостійні, витворюються з діазоніових солий, діланням алькаліїв насамперед; реаґують з фенолями і за присутности алькаліїв витворюють так азобарвники; постійні

антідіазотати, які витворюються секундарно сильнійшим діланням алькаліїв, сполучуються лише поволі з фенолями або загалом ні. Мінеральними кислотами перемінюються обі форми знов на діазоніові соли.

Вільні гідрати їх: сін- і анті-діазогідрати треба вважати за стереоізомерні оксіми нітрозобензолів. І справді витворюються одні і другі з нітрозобензолів діланням гідроксільаміну, напр.:

$$C_6H_5 \cdot N{=}O + H_2N \cdot OH = C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot OH + H_2O.$$

При реакції витвориться за присутности гідроксіду каліа зараз діазотат $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$. Лябільні сін-злуки повстають наперед, постійні антізлуки опісля аж секундарно.

Подібна стереоізомерія була помічена не лише у діазотатів, але також у діазосульфонатів, напр. $C_6H_5 \cdot N{=}N{-}SO_3K$ і у діазоціанідів напр. $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot CN$. Перші витворюються з діазоніових солий діланням каліумсульфіту, другі діланням каліумціаніду, напр.:

$$\underset{\text{діазоніумхльорід}}{C_6H_5N_2 \cdot Cl} + K \cdot SO_3K = \underset{\text{діазосульфонат}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K} + KCl.$$

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + K \cdot CN = \underset{\text{діазоціанід.}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN} + KCl.$$

Ароматичні гідразіни.

Ароматичні гідразіни можуть бути сімметрично і асімметрично субстітуовані. Сімметрично подвійно субстітуовані ароматичні гідразіни означуються звичайно як гідразозлуки, напр. гідразобензоль $C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5$ (стор. 335.).

Найважнійші є моносубстітуовані гідразіни і передусім:

Фенільгідразін $C_6H_5{-}NH{-}NH_2$, який витворюється з бензольдіазоніумхльоріду редукцією станнохльорідом і кислотою сільною:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 4H = \underset{\text{фенільгідразінхльорід.}}{C_6H_5{-}NH{-}NH_2 \cdot HCl}$$

E. Fischer, котрий відкрив фенільгідразін, отримав з діазоніумхльоріду неутральним натріумсульфітом насамперед діазосульфонат (як уже перше було згадано):

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5{-}N{=}N{-}SO_3Na + NaCl,$$

а дальше редукцією (цинковим порошком і оцтовою кислотою) зі сульфонату гідразінсульфосіль:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}SO_3Na + 2H = C_6H_5{-}NH{-}NH{-}SO_3Na$$

натріумфенільгідразін-сульфонат,

який загріванням зі сільною кислотою відщеплює сульфоскуплення і витворює фенільгідразінхльорід:

$$C_6H_5\cdot NH{-}NH\cdot SO_3Na + H_2O + HCl = C_6H_5\cdot NH{-}NH_2\cdot HCl + NaHSO_4.$$

Також инші моносубстітуовані ароматичні гідразіни виробляються подібно: амін діазотується і редукує на гідразін.

Технічно виробляється фенільгідразін другою методою.

Безбарва теча, т. вару = 241°; при охолодженню тужавіє на прізми, т. таня 19·6°. У воді розпускається мало, але легко в алькоголю і етеру. Легко оксідується і розкладається у воздусі. З кислотами творить соли, які добре крісталлізують, і є постійнійші, так що можна їх переховувати, далеко вигіднійше, як вільний фенільгідразін. Хльоргідрат $C_6H_5\cdot NH{-}NH_2\cdot HCl$ творить білі, лискучі листочки, в студеній воді мало, в горячій лекше розпустні.

Фенільгідразін є дуже важним реагенсом на альдегіди, кетони а особливо на цукри (пор. там). Має сильні редукційні власности (напр. Фелінґів розчин редукує при звичайній температурі) і тому уживається єго також як редуктора. При цім розпадається на бензоль, азот і водень:

$$C_6H_5\cdot NH{-}NH_2 = C_6H_6 + N_2 + H_2.$$

Діланням сильних редукторів розкладається на анілін і аммоніак:

$$C_6H_5\cdot NH{-}NH_2 + H_2 = C_6H_5\cdot NH_2 + NH_3.$$

З β-дікетонами або з естерами, β-кето- згл. β-альдегідокислот творить піразолі згл. піразольони (гл. дальше). Так напр. оцетоцтовим естером дає фенільметіль-піразольон; з цего метільованням повстає антіпірін (стор. 179.), котрого уживається богато як антіпіретіка. З цеї причини виробляється фенільгідразін фабрично.

Тетрафе ільгідразін гл. стор. 330.). О инших арільгідразінах буде ще пізнійше згадка.

Азо-барвники.

Хемічний промисл виробляє дуже богато барвників, які є деріватами азобензолю. Уже передше було зґадано, що з діазоніових солий витворюються азо-барвники сполучуванням їх

з аріль-амінами і з фенолями. Найпростійші основні реакції цего рода є такі:

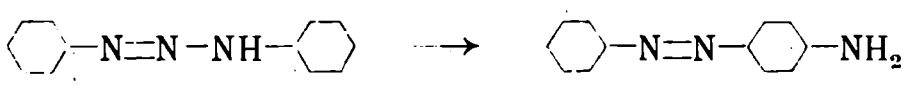
1. Учинком прімарних і секундарних ароматичних амінів на еквімолєкулярні кількости діазоніових солий витворюються діазоамідозлуки, напр.:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + H_2N\cdot C_6H_5 = C_6H_5N{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl$$

бензольдіазоніум-хльорід — анілін — діазоамідобензоль.

Діазоамідозлуки мають особливу прикмету, що легко перемінюються на структурно-ізомерні амідоазозлуки. Напр. діазоамідобензоль перемінюється так, як що єго алькоголічний розчин лише стоїть якийсь час, і ця переміна прискорюється малесенькою кількістю анілінхльоргідрату:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2$$



діазоамідобензоль — амідоазобензоль.

В цих амідоазозлуках є скуплення $-NH_2$ супротив азоскуплення в поставі пара. Як що в поставі пара є якийсь субстітуент (напр. метіль в діазоамідо-р-толюолю), не настає це переміщеня атомів діазоамідозлук на амідоазозлуки, або лише тяжко.

2. Учинком терціарних ароматичних амінів на діазоніові соли витворюються безпосередно амідоазозлуки:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5\cdot N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 + HCl$$

діазоніум-хльорід — діметіль-анілін — діметільамідоазобензоль.

3. Зовсім анальоґічно як терціарні аміни реаґують на діазоніові соли феноли, т. є. гідроксібензолі і при реакції витворюються оксіазозлуки:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + C_6H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot N{=}N{-}C_6H_4\cdot OH + HCl$$

діазоніум-хльорід — феноль — оксіазобензоль.

Також при цій реакції настає сполучення на оксіазозлуку лише тоді, як що є вільні водні в поставі пара- або орто- супротив гідроксілю фенолю. Як що є вільний водень лише в поставі мета-, не витвориться загалом оксіазозлука.

Від усіх наведених азових деріватів виводяться азо-барвники. На горі нанедені реакції є найпростійшими прикладами основних

реакцій виробу моноазо-барвників. Перебіг реакцій є дуже залежний від констітуції амінів і фенолів ужитих при реакціях. Як що в бензолю є алькілі, реакція прискорюється, як що є гальогени, перепинюється. Кислоти і алькалії перепинюють творення азо-барвників з терціанрих амінів і діазоніових солий.

Азо-барвники розкладаються при сильній редукції (напр. Sn + HCl) так, що —N=N— скуплення розривається і витворюється амін, з котрого повстала діазоніова сіль, тимчасом коли друга компонента азо-барвника відділюється не як така, лише в подобі амінодеріват у. Напр. оксіазобензоль дає при редукції анілін і р-амінофеноль:

$$\underset{\text{оксіазобензоль}}{C_6H_5\cdot N{=}N{-}C_6H_4\cdot OH} + 2\,H_2 = \underset{\text{анілін}}{C_6H_5\cdot NH_2} + \underset{\text{р-амінофеноль.}}{H_2N{-}C_6H_4\cdot OH}$$

При оксідації конц. нітратовою кислотою витворюється з азобарвників первісна діазоніова злука, тимчасом коли друга компонента відділюється в подобі нітрозлуки, напр.:

$$\underset{\text{р-нітро-р-метоксі-азобензоль}}{NO_2\cdot C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4\cdot OCH_3} + 3\,NO_3H = \underset{\substack{\text{р-нітробензольдіазо-}\\\text{ніумнітрат}}}{NO_2\cdot C_6H_4{-}N_2{-}NO_3}$$

$$+ \underset{\text{о,-р-дінітроанізоль.}}{(NO_2)_2\cdot C_6H_3\cdot OCH_3} + 2\,H_2O$$

Азо-барвники з одним скупленням —N=N— є **моноазові барвники.** Їх аміноскуплення можна нітрітовою кислотою знов діазотувати і витворений продукт знов здружити з аміновими або фенольовими компонентами, Так повстають **дісазові барвники**, які мають в молекулі 2 скуплення —N=N—. Напр.:

$$\underset{\substack{\text{дісульфокислота амідоазобензолю}}}{(SO_3H)_2C_6H_3N{=}NC_6H_4NH_2} \quad (SO_3H)_2C_6H_3N{=}NC_6H_4N_2Cl$$

$$+ HNO_2 \quad + 2\,H_2O$$

$$+ HCl$$

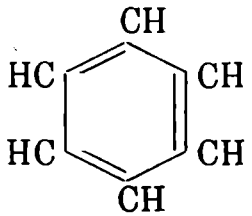
$$\underset{\text{β-нафтолят}}{(SO_3H)_2C_6H_3N{=}NC_6H_4N_2Cl + HC_{10}H_6ONa} \quad \underset{\substack{\text{дісульфобензоль-азо-бензоль-}\\\text{азо-β-нафтолят}\\\text{(Бібріхівський багор)}}}{(SO_3H)_2C_6H_3N{=}NC_6H_4N{=}NC_{10}H_6ONa} + HCl.$$

Повторенням діазотування можна з аміноазобарвників виробити **трісазові і тетразові барвники.**

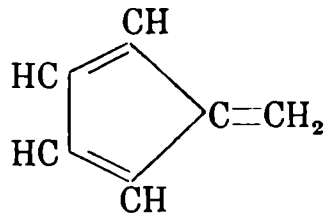
Дещо про барву орґанічних злук і барвлення азовими барвниками.

Питання, чому ріжні органічні злуки є безбарві а инші менше або більше інтензівно забарвлені, було предметом численних дослідів, на основі котрих можна цю справу з'ясувати так:

Показується, що всі насичені вугльоводні є безбарві. Забарвлення виказують лише ціклічні вугльоводні, коли їх круг має кілька — найменше 3 — подвійних вязань C=C і то в означенім розміщенню. Напр. бензоль є безбарвий, хоть має 3 подвійні вязання, але фульвен є жовтий:



бензоль (безварвий)



фульвен (жовтий).

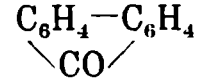
Злуки, які містять кисень, вязаний одною валєнцію на вуголь, напр. алькоголі, етери, ацеталі є завсігди безбарві, але як що кисень є вязаний на вуголь подвійно — карбонільове скуплення C=O — новстають забарвлені злуки, а то лише тоді як в молєкулі є нейменше 2 карбонілі, які находяться побіч себе. Напр.

ґліоксаль HC·O—O·CH є жовтий,

діацетіль CH_3—CO·CO·CH_3 є жовтий,

трікетопентан CH_3·CO·CO·CO·CH_3 є помаранчевий,

тимчасом коли ацетальдегід, ацетон, ацетільацетон, ацетонільацетон і и. є безбарві. У ароматичних злук помічається забарвлення навіть з одним карбонільом, як що він є сполучений з „кондезованим" ядром, напр.:

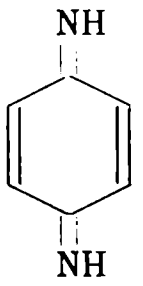


флюренон

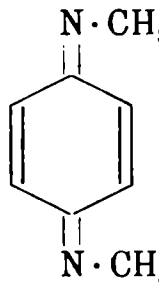
є інтензівно жовтий. З числом карбонілів стає забарвлення більше інтензівним.

Хінони, які мають 2 карбонілі, а крім того теж подвійні вязання, мають забарвлення дуже помітне.

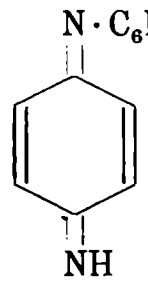
Злуки, які мають карбімове скуплення C=N комбіновані з подвійними вязаннями, є лише тоді забарвлені, як що це скуплення має алькіль або аріль. Напр.:



хінодіімін, безбарвий

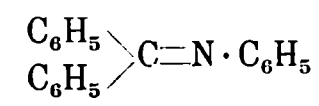


діметільхінондіімін, в розч. жовтий

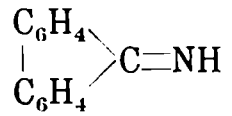


фенільхінондіімін, ясножовтий;

забарвлені є злуки з арільованим карбімовим скупленням з 2. ароматичними ядрами, або з кондензованим ароматичним ядром. Напр.:



бензофенон-фенільімід, жовтий,



флюоренон-імід жовтий.

Злуки зі скупленням тіокарбонільовим C=S є теж забарвлені і то сильнійше як карбонільові злуки. Напр.:

$C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3$ тіо-ацетофенон є синій,

$C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$ тіо-бензофенон є синій.

Нітроскуплення O=N=O не спричинює у аліфатичних злук жадного забарвлення, напр. максімально нітрований метан $C(NO_2)_4$ є безбарвий, але ароматичні нітрозлуки є забарвлені, напр.:

$C_6H_5 \cdot NO_2$ нітробензоль є жовтавий,

$C_{10}H_7NO_2$ нітронафталін (конденз. ядро) є жовтий.

Ар-алькіль-нітрозлуки, не є забарвлені, напр. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, фенільнітрометан є безбарвий як аліфатичні нітрозлуки.

Теж злуки з нітрозоскупленням N=O, ціановим скупленням C≡N і и, є забарвлені.

Видатне забарвлення спричинює азове скуплення N=N, уже слабше азоксіскуплення N—N. Напр.:

$N{=}N$, діазометан є жовтий,

CH_2

$C_2H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5$, етан-азобензоль є жовтий,

$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5$, азобензоль є помаранчево-червоний,

$C_6H_4{-}C_6H_4$, феназон є зеленожовтий. Супротив цего

$N{=}N$

$C_6H_5 \cdot N{-}N \cdot C_6H_5$, азоксібензоль виказує лише жовте забарвлення.

O

Хромофори і **авксохроми.** Треба собі уявляти, що присутність перше наведених атомових скуплень (азо-, азоксі-, нітро-, нітрозо-, тіокарбонільового, карбонільового скуплення і и.) в молекулі органічної злуки є причиною, що ця злука є менше або більше забарвлена. З цеї причини названо ці атомові скуплення барвоносними або хромофорами (χρῶμα = барва, φέρειν = нести), а злуки, що мають в молекулі який хромофор, хромогенами. Окрім хромофорів є дальше знані атомові скуплення, котрі не мають власностий хромофорних, але як що увійдуть до молекули якогось хромогену, мають такий учинок, що забарвлення стає сильнійшим. Ці скуплення названо авксохромами (auxiliaris = помічний). Авксохромами є амінове NH_2, згл. алкільамінові скуплення, напр. $NH(CH_3)$, $N(CH_3)_2$ і гідроксіль OH. Так напр. лише жовтавий нітробензоль стає помаранчевим, як що до єго молекули увійде NH_2 — скуплення і витвориться нітранілін:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Барвники. Є богато злук, часто інтензівно забарвлених, які не є барвниками, т. є. вони не можуть текстільні товари забарвити так, щоби при пранню цих забарвлених товарів краски не вимилися. Напр. азобензоль є помаранчево-червона злука, але не є ще барвником. Аж тоді, коли до єго молекули прилучиться атомове скуплення, яке має прикмети засадні або кислі, повстає барвник.

Показалося, що здатність барвлення азобензолью залежить насамперед від присутности хромофору, атомового скуплення $-N{=}N-$ азобарвників а дальше від присутности авксохромів, скуплень засадних або кислих: $-NH_2$ або $-OH$ і щойно ці скуплення витворюють з азобензолю барвник. Напр. з азобензолю $C_6H_5{-}N{=}N \cdot C_6H_5$ творяться так найпростійші барвники:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N{-}C_6H_4 \cdot NH_2 \quad \text{і} \quad C_6H_5 \cdot N{=}N{-}C_6H_4 \cdot OH.$$

Такі найпростійші азобарвники барвлять (як загалом усі найпростійші) жовто. Як що збільшиться число авксохромів і як що збільшиться число атомів вугля в молєкулі, поглублюється забарвлення і переходить до червона, опісля до фіолєтова і синя, або часом до бура. Особливо прилученням скуплення нафталінового (гл. нафталін) витворюються червоні а кількаразовим прилученням цего скуплення фіолєтові, сині і чорні барвники.

Добрий барвник мусить розпускатися у воді, але тому що амідо-азо і оксі-азозлуки є у воді нерозпустні, виробляються технічно розпустні барвники так, що до молєкул їх вкладається сульфоскуплення. Сульфокислоти барвників, зглядно їх алькалісоли розпускаються у воді і надаються до барвлення. З цеї причини виходить техніка при виробі азобарвників від сульфозлук, або сульфонує вже готові барвники діланням конц. сульфатової кислоти.

Моноазобарвники барвлять вовну і шовк, звіринні тканини, тимчасом коли бавовну барвлять лише посередно (хемічно) за помочю байц (гл. дальше).

О процесі барвлення слід хоть дещо загально запримітити. Відріжняється *механічне і хемічне барвлення.* В першім випадку витворюється на волокні тканини забарвлений осад (піґмент), або волокно дістає тонесеньку поволоку барвника.

Далеко важнійше є хемічне барвлення, при котрім тканина занурюється до водного (звичайно горячого) розчину якогось барвника, котрий з цего розчину переходять на волокно і єго забарвлює. Більшість хеміків є думки, що при цім барвленню витворюються до солий подібні злуки барвників з матерією волокна. Виходить це особливо з факту, що барвники мають завсігди кислі або засадні прикмети.

Між звіринним волокном (вовна, шовк) і ростинним (бавовна, штучний шовк) є велика ріжниця. Найбільша часть барвників барвить звіринне волокно безпосередно *(субстантівне барвлення)*, але не може так забарвити ростинного волокна. Воно забарвиться щойно тоді, як що волокно було імпрєгновано наперед означеними матеріями, якими опісля барвник фіксується на волокні. Ці матерії називаються *байцами.* Як що барвник має прикмети засадні, уживається як байци напр. танніну, який з засадними барвниками дає нерозпустні таннати. При кислих барвниках уживається ацетатів алюмінія, зеліза, хрому і и. Водними розчинами їх насякла тканина загрівається (париться) і при цім ацетати розкладаються на гідроксіди дотичних метталлів. Кислі барвники витворюють опісля з цими гідроксідами нерозпустні злуки. Особливо барвять так алізаріновими барвниками (гл. алізарін).

Є також азобарвники, які забарвлюють безпосередно, субстантівно бавовну. Є це барвники, які виводяться від бензідіну

$(C_6H_4)_2(NH_2)_2$ (стор. 335.), які містять хромофор —N=N— в молекулі подвійно і означуються як діс-, згл. тетразобарвники (стор. 343.).

Технічний виріб азо-барвників є досить простий.

Насамперед виробляється розчин діазоніової соли цим способом, що дотична арільова засада або її сульфокислота розпуститься або суспендується у воді і змішається з вирахуваною кількістю натріумнітріту і сільної кислоти. При виробі амідоазобарвників примішується до розчину витвореного реакційного продукту амін в неутральнім воднім розчині (часом треба ужити алькоголічного розчину); при виробі оксі-азозлук примішується алькалічний розчин дотичного фенолю або его сульфокислоти до реакційної течи з діазоніовою солию і удержує алькалічну реакцію.

Хемічний промисл виробив дуже велике число ріжних азобарвників і виробляє дальше нові, з котрих вибирає найбільше відповідні до технічних цілий.

До цего ряду красок належать напр. такі:

Анілінова жовтка, т. є амідоазобензоль

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4\cdot NH_2.$$

Хрізоідін, діамідоазобензоль $C_6H_5—N=N—C_6H_3<^{NH_2(1)}_{NH_2(3)}$ з бензольдіазоніумхльоріду і m-фенілєндіаміну. Барвить бавовну помаранчево.

Везувін, тріамідоазобензоль

$$NH_2—C_6H_4—N=N—C_6H_3\ (NH_2)_2.$$

Геліантін, метільоранж, діметільамідо-азобензольсульфокислота $HO_3S—C_6H_4\cdot N=N—C_6H_4\cdot N:(CH_3)_2$ з діметільаніліну і бензольдіазоніумсульфокислоти. Вовну і шовк барвить помаранчево. Уживається теж в аналітичній хемії як індікатор при тітрації. Жовта барва водного розчину переходить при окисленню в червону.

Резорцінова жовтка, діоксіазобензольсульфокислота $HO_3S—C_6H_4\cdot N=N—C_6H_3(OH)_2$.

Тропеолін, діоксіазобензоль-p-сульфокислота

$HO_3S—C_6H_4—N=N—C_6H_3<^{OH(2)}_{OH(4)}$ з парадіазобензольсульфокислоти і резорціну (гл. цей). Барвить вовну і шовк при кислій реакції золотожовто.

Конґо-червінька $C_6H_4-N=N-C_{10}H_5<^{SO_3H}_{NH_2}$ / $C_6H_4-N=N-C_{10}H_5<^{SO_3H}_{NH_2}$ є субстантівний

азобарвник, який барвить бавовну безпосередно. Виробляється з діазотованого бензідіну і α-нафтіонової кислоти (амідонафталінсульфокислоти).

Бібріхівський багор, дісульфобензоль-азо-бензоль-азо-β-нафтолят натрія, гл. стор. 343. [Назва походить від міста Бібріх, в окрузі Вісбаден, де є фабрика барвників].

Ароматичні сульфокислоти,

о котрих була уже кілька разів згадка, витворюються з ароматичних вугльоводнів і їх дериватів учинком сульфатової кислоти так, що на місце водня бензольового ядра вступає сульфоскуплення $-SO_3H$, напр.:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O.$$

До „сульфонування“ або „сульфурування“ „сульфірування“ служить або конц. сульфатова кислота або димляча сульфатова кислота з меншою або більшою кількістю ангідріду.

Реакція настає часто легко уже за звичайної температури але в богатьох випадках аж при загріванню.

Бензоль може максімально сполучитися з 3. сульфоновими скупленнями.

Деякі сульфокислоти вилучуються з течи по реакції, тому що не розпускаються в холодній сульфатовій кислоті. Інші треба з розчину висолити натріум- або каліумхльорідом і и.

Сульфокислоти є безбарві, звичайно у воді легко розпустні, кристаллічні тіла, які мають прикмети кислот і витворюють кристаллічні соли.

Між тим коли баріум- і кальціумсульфат не розпускаються у воді, є соли барія і кальція сульфокислот у воді легко розпустні. Цим способом можна отже сульфатову кислоту вилучити з розчину мішанин обох кислот барітом або вапном і так відділити від сульфокислот.

Сульфокислоти є постійні злуки, але їх сульфоскуплення $-SO_3H$ можна легко заступити иншими скупленнями, напр.:

1. Діланням перегрітої водної пари або варенням з конц. сільною кислотою, воно заступається воднем, так що витворюються первісні вугльоводні:

$$C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O = C_6H_6 + H_2SO_4.$$

2. При стоплюванню з гідроксідами алькаліїв витворюються фенолі:

$$C_6H_5\cdot SO_3K + K\cdot OH = C_6H_5\cdot OH + K_2SO_3.$$

3. При загріванню з каліумціанідом витворюються ціаніди:

$$C_6H_5\cdot SO_3K + KCN = \underset{\text{бензонітріль}}{C_6H_5\cdot CN} + SO_3K_2.$$

4. фосфорпентахльорідом витворюються сульфохльоріди:

$$C_6H_5SO_3H + PCl_5 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot Cl + POCl_3 + HCl;$$

з сульфохльорідів витворюються аммоніаком **сульфаміди:**

$$C_6H_5\cdot SO_2\cdot Cl + NH_3 = \underset{\text{бензольсульфамід.}}{C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH_2} + HCl.$$

5 Воднем при зроду дають сульфокислоти (також сульфохльоріди) тіофенолі або ароматичні меркаптани:

$$C_6H_5\cdot SO_3H + 6H = C_6H_5\cdot SH + 3H_2O.$$

Ангідріди сульфокислот є безбарві, кристаллічні, неутральні тіла, які при діланню води і слабих алькаліїв є постійні. Ді- і трісульфокислоти реаґують анальоґічно як моносульфокислоти.

Бензольсульфокислота $C_6H_5\cdot SO_3H$ кристаллізує в таблічках, т. таня = 66°.

Бензольдісульфокислоти $C_6H_4(SO_3H)_2$, o-, m-, p-. При загріванню бензолю з димлячою сульфатовою кислотою витворюється найбільше мета-злуки, т. таня = 63°, побіч пара-злуки, т. таня = 132°.

Толюольсульфокислоти $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_3H,\end{matrix}$ o-, m-, p- виробляються сульфонуванням толюолю; при цім витворюється головно орто- і пара-злука.

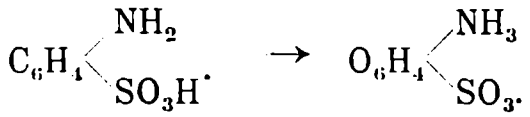
Нітруванням бензольсульфокислоти або сульфонуванням нітробензолю витворюються:

Нітробензольсульфокислоти, o-, m- і p-, $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\SO_3H,\end{matrix}$ які при редукції дають:

Амідобензольсульфокислоти, o-, m- і p-, $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H,\end{matrix}$

Кислота сульфанільова є пара-злука $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\ (1.)\\SO_3H\ (4.).\end{matrix}$

Через це, що до молєкули аніліну увійшло сульфо-скуплення, є засадні прикмети злуки так слабі, що сульфанільова кислота сполучується лише з засадами на соли напр. натріумсульфанілят: $C_6H_4(NH_2)\cdot SO_3\cdot Na\cdot 2H_2O$. Вільна кислота витворює мабуть нутренну сіль:

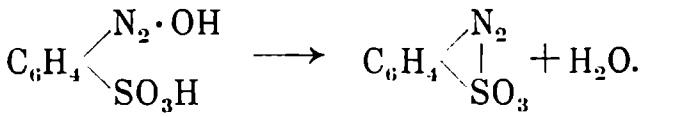


Сульфанільова кислота виробляється технічно загріванням аніліну з димлячою сульфатовою кислотою на 180° і служить до виробу азо-барвників; таксамо і ізомерна:

Метанільова кислота, т. є. мета-амідо-бензольсульфокислота $C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{SO_3H\ (3)}$

Нітрітовою кислотою діазотується сульфанільова кислота і витворює:

Бензоль-p-діазоніумсульфокислоту, діазобензольсульфокислоту, яка відщепляє воду і творить нутренну сіль:



Ця злука служить до виробу азо-барвників і є окрім того реаґенсом на альдегіди, цукри, жовчові барвники, мочові барвники і и. Цей реаґенс виробляється змішанням 1 g сульфанільової кислоти з 15 cm^3 сільної кислоти і 0·1 g натріумнітріту і розрідженням розчину на 1. літер.

Ароматичні злуки арсену.

Ароматичні арсінові кислоти. З численних ароматичних злук арсену заслугують на особливу увагу декотрі, що сталися практично важними. Лише о них буде бесіда.

При стопленню прімарних ароматичних амінів з арсенатовою кислотою прилучується по вилученню води скуплення AsO_3H_2 цеї кислоти на бензольове ядро і приходить до постави пара супротив азоту. Витворені продукти є p-аміноаріль-арсінові кислоти. Напр.:

$$NH_2{-}C_6H_5 + AsO_4H_3 = NH_2{-}C_6H_4{-}AsO_3H_2 + H_2O.$$

Як що постава пара має уже субстітуента, не настає реакція, або витворюються о-аміноарільарсінові кислоти.

Також фенолі і деякі індолі реаґують таксамо.

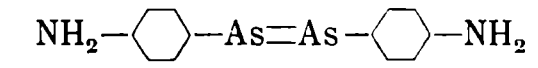
Ця реакція є зовсім анальогічна реакції, як витворюється сульфанільова кислота (гл. стор. 351.): загріванням аніліну з сульфатовою кислотою і називається анальогічно сульфонуванню: **„арсенуванням“** а реакційні продукти **арсанільовими кислотами.**

Аміноаріль-арсінові кислоти, яких згаданою реакцією вироблено більше, є дуже реактівні і даються також діазотувати на діазо-аріль-арсінові кислоти, котрі мають типічні власности діазозлук і витворюють анальогічно також азо-барвники. Скуплення $—AsO_3H_2$ виказує подібні реактівні власности як сульфоскупленням $—SO_3H$ або часом як карбоксіль —COOH.

p-**амінофеніль-арсінова кислота,** арсанільова кислота $NH_2—C_6H_4—AsO_3H_2$ виробляється арсенуванням аніліну. Білі, голчасті кристалли малорозпустні у студеній, але легко в горячій воді. Розчин реаґує кисло. Сполучується з алькаліами і з кислотами. Натріову сіль, звану **атоксільом** уживано при лікуванню сіфілісу. Систематичні досліди Erlich-a і єго співробітників о терапії паразітарних хоріб також з атоксільом дали на кінець цікаві висліди і відкрито сальварзан.

При редукції перемінюються арільарсінові кислоти на арсенозлуки; p-амінофеніль-арсінова кислота (арсанільова кислота) перемінюється на:

p, p-**діаміноарсенобензоль,** p-арсеноанілін, якому відповідає констітуція:

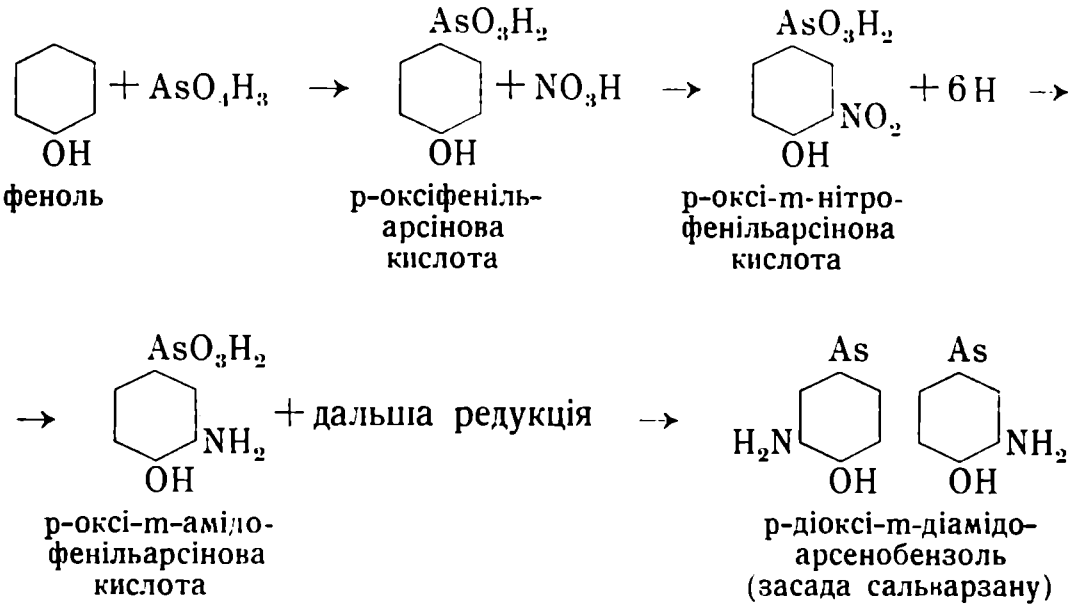


Арсанільова кислота редукується натріумгідросульфітом або станнохльорідом; p, p-діаміноарсенобензоль тане при 260°; не розпускається у воді і алькалічних розчинах, але легко розпускається в розрідженій сільній кислоті. Оксідується дуже легко; дасться діазотувати і витворює азобарвники.

Показалося, що токсічні власности арсанільової кислоти через редукцію на p-, p- діаміноарсенобензоль стали дуже значно сильнійшими (а саме переміною пяти-вартісного арсену на тровартісний), так що цей препарат убиває паразіти. На цій основі внроблювано ще инші анальоґічні, редуковані препарати і цим способом був найдений сальварзан, згл. єго засада:

p-**діокси**-m-**діамідо-арсенобензоль.** Ця злука виробляється з p-оксіфеніль-арсінової кислоти (котра одержиться з фенолю і арсенатової кислоти) переміною на p-окси-m-нітрофенільарсінову кислоту (нітруванням), яка при редукції (натріумамальгамом) перемінюється на p-окси-m-амідофеніларсінову кислоту, котра дальшою редукцією натріумгідро-

сульфітом витворює засаду сальварзану. Перебіг цих реакцій виказує шема:



феноль

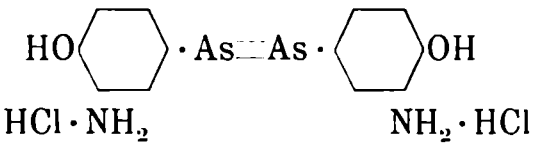
p-оксифеніларсінова кислота

p-окси-m-нітрофеніларсінова кислота

p-окси-m-амідофеніларсінова кислота

p-діокси-m-діамідоарсенобензоль (засада сальварзану)

Сальварзан, т. є. діхльоргідрат p-діокси-m-діамідоарсенобензолю, „606“, $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 \cdot 2HCl$:



Діхльоргідрат виробляється так, що розчин сирої засади в метільалькоголю змішаний з теоретично потрібною кількістю метільалькоголічного розчину сільної кислоти перемішується з більшою кількістю сильно охолодженого етеру за неприсутности воздуху. Вилучена сіль сушиться у вакуу і затоплює до рурок зовсім евакуованих або наповнених індіферентним газом.

Жовтий, мікрокристаллічний порошок, легко розпустний у воді, метільалькоголю (1 : 3) і в ґліцеріну, менше розпустний в алькоголю (1 : 12), нерозпустний в етеру. Оксідується легко воздухом на далеко більше отруйливий амінооксіфеніл-арсіноксід, якого інєкції булиби для хорих небезпечні. З цеї причини можна єго переховувати лише в евакуованих або індіферентним ґазом наповнених рурках або ампулках.

Сальварзан є специфічним ліком против тяжких спірілльоз у чоловіка, особливо против сіфілісу, фрамбоезії, рекуррєнсу, також против малярії і и. Подібно уживається єго також у звірячій терапії.

Неосальварзан. Засада сальварзану: діамідо-діоксіарсенобензоль кондензується з формальдегіднатріум-сульфоксілятом

(пор. стор. 101). До молєкули можуть увійти 2 або лиш один сульфооксілят. Натріова сіль злуки з одним сульфооксілятом виробляється і приходить до торговлі під назвою „неосальварзан“: $C_{12}H_{11}O_2As_2N_2 \cdot CH_2O \cdot SONa$:

$$C_{12}H_{12}O_2As_2N_2 + CH_2O \cdot SO_2HNa = C_{12}H_{11}O_2As_2N_2 \cdot CH_2O \cdot SONa + H_2O.$$

Є з цеї причини догідний, що розпускається легко у воді, згл. в фізіольогічнім розчині соли і цих розчинів можна вигідно уживати до інєкцій.

Також злук міди і срібла сальварзану уживається в терапії.

Числені ароматичні злуки фосфору, антімону візмуту і и. первнів, які є теж знані, не є можливо ту розглядати.

Фенолі.

Фенолі виводяться від ароматичних вугльоводнів заступленням водня бензольового ядра гідроксільом —OH, який є отже вязаний на атом вугля, на котрім нема жадного водня — так як у терціарних алькоголів. З цеї причини не можна фенолів оксідувати — так як не можна оксідувати терціарних алькоголів — ані на альдегіди, ані на кетони, ані на кислоти.

Фенолі є почасти подібні до алькоголів: можуть витворювати етери, напр. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, фенільметіль-етер, естери напр. $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$, фенілсульфатова кислота; діланням фосфорпентахльоріду заступається —OH фенолів хльором і и. Але фенолі відріжняються від терціарних алькоголів цим, що наслідком негативних прикмет фенілю виказують слабі кислі власности: витворюють з алькаліами злуки, подібні до солий, звані фенолятами, котрі але від солий ріжняться, бо розкладаються уже двоокисом вугля воздуху.

Гідроксіль, який увійшов до ядра бензолю, має вплив на єго хемічні власности: в фенолях заступаються водні бензольового ядра далеко лекше як в бензолях иншими атомовими скупленнями, напр. водний розчин фенолю дає з бромовою водою зараз трісубстітуційний продукт трібромфеноль $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ а навіть з розрідженою нітратовою кислотою нітрофеноль $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$. Ці реакції не настають у бензолю так легко.

Фенолі можуть бути одно-, дво-, тро- аж шестиситні відповідно до числа гідроксільових скуплень, які увійшли до бензольового ядра.

У гомольогів бензолю може гідроксіль увійти також до побічного ланцюга. В цім випадку не витворюється феноль, лише ароматичний алькоголь, напр. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ бензільалькоголь

який має хемічні прикмети майже такі, як аліфатичний алькоголь: дає етери, естери; оксідується на альдегід: бензальдегід $C_6H_5 \cdot CHO$ і на бензоову кислоту $C_6H_5 \cdot COOH$.

Фенолі мають по більшій части характеристичний запах; розпускаються у воді мало, але легко в алькоголю і етеру і проявляють антісептичні власности. Деякі находяться в ростинах і в тілі звіриннім. Головно находяться в дьогтях.

Фенолі витворюються:

1. Деякі при сухій дестілляції органічних матерій, особливо дерева і вугля і тому находяться в дьогтях.

2. Стопленням сульфокислот з натріум- або каліумгідроксідом (стор. 350.):

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + KOH = C_6H_5 \cdot OH + K_2SO_3,$$

$$C_6H_4 \cdot (SO_3K)_2 + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3.$$

3. З діазоніових солий водою або кислотою (стор. 338.):

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl.$$

4. Гомольоги фенолю витворюються з фенолю загріванням з алькоголями і цинкхльорідом:

$$C_6H_5 \cdot OH + C_4H_9 \cdot OH = C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ C_4H_9 \end{matrix} + H_2O.$$

З фенолів витворюються дотичні вугльоводні при загріванню з цинковим порошком.

Водні розчини фенолів виказують з ферріхльорідом звичайно характеристичні забарвлення, у ріжних фенолів ріжні, з Міллоновим реагенсом (виробляється розпущенням ртути в нітратовій кислоті) забарвлення червоне, з каліумнітрітом розпущеним в конц. сульфатовій кислоті забарвлення червоне.

Односитні фенолі.

Феноль, карболева кислота находиться гойно в камяновугільнім дьогтю а саме у фракції „карбольового олію“, яка кипить при 170°—230°. Добувається з цего олію так: по відстороненню нафталіну колотиться олій з натроновим лугом. З алькалічного розчину випливають наверх олії, котрі відділяться а з розчину вилучується феноль сульфатовою кислотою або двоокисом вугля і чиститься дестілляцією.

Чистий феноль кристаллізує в великих, безбарвих, голчастих кристаллах, особливого запаху, тане при 43°, кипить при 183°; при

переховуванню забарвлюється легко до червона. Розпускається в 15. ч. води (20°), легко в алькоголю, етеру, хльороформу і в алькаліах. Є отруйливий, розжирає шкіру; є дуже добрим антісептичним середником. З цеї причини уживається єго богато в терапії під назвою: Acidum carbolicum або Phenolum. Фармецевтичний препарат Acidum carbolicum liquefactum є течний фенoль вироблений змішанням 100 ч. фенолю з 10 ч. води; є це проглядна, безбарва теча; Aqua carbolisata є 3%-ий водний розчин фенолю.

Фенoляти витворюються заступленням водня фенольового гідроксілю металлями і виробляються розпущенням фенолю в гідроксідах дотичних металлів.

Натріумфенолят $C_6H_5 \cdot O \cdot Na$,

каліумфенолят $C_6H_5 \cdot O \cdot K$ крісталлізують в голках; є десінфекційними середниками.

З вапном витворює фенoль мабуть більше ріжних, непостійних злук. До десінфекції уживане т. зв. карбольове вапно виробляється змішанням фенолю з вапяним молоком.

Етери фенолю витворюються з фенолькаліа і йодалькілів, напр.

Метільфенільетер, анізоль $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, безбарва теча, т. вару = 155°, витворюється з фенoляту і метільйодіду:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot K + J \cdot CH_3 = JK + C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3.$$

Так само витворюється теж:

Етільфенільетер, фенетоль $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ з етільйодіду і фенoляту; т. вару = 172°. Оба етери мають характеристичний запах.

Фенільетер, діфенільоксід $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ виробляє з каліумфенoляту і бромбензолю за присутности мідяного порошку:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot K + BrC_6H_5 = KBr + C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5,$$

також иншими методами; має приємний запах; т. таня = 28°, т. вару = 253°.

З численних естерів фенолю є важний кислий естер:

Кислота фенольсірчана або фенольсульфатова

$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$, яка є ізомерна з фенольсульфокислотами (гл. дальше). Находиться в подобі соли калія в мочи усіх ссавців і виробляється сінтетично з фенолькаліа і каліумпіросульфату. В тілі звіриннім витворюється теж сінтетично з фенолю і з сульфатової кислоти, згл. з сульфатів. Виділювання цеї **„здруженої“** сульфатової кислоти збільшується по нутреннім і зовнішнім ужитю

фенолю і в усіх патольогічних станах, при котрих витворюється збільшена кількість фенолю в тілі, особливо наслідком збільшеного гнилизняного розкладу білковин. Варенням з водою а особливо з розрідженою сільною кислотою розкладається легко на феноль і сульфатову кислоту:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + H_2SO_4.$$

Баріумфенольсульфат є у воді розпустний і ріжниться цим від баріумсульфату, який у воді не розпускається — можна отже барітом відділити сульфатову кислоту від здруженої сульфатової кислоти. Ізомерні:

Фенольсульфонові кислоти $C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$ є три: орто-, мета- і пара. О- і р- кислоти витворюються з фенолю і конц. сульфатової кислоти. Перша перемінюється при загріванню на другу. Каліова сіль р-кислоти витворюється переміщенням з соли фенольсульфатової кислоти при загріванню в затопленій рурі. О-кислоти уживається як антісентичного середника: 33%-ий єї розчин називається асептольом або созольовою кислотою. В антісептиці уживається також пара-кислоти в подобі цинкової соли, як також

2, 6-дійод-р-фенольсульфокислоти, созойодольової кислоти $C_6H_2J_2\begin{matrix}OH\ 1.\\SO_3H\ 4.\end{matrix}$, яка виробляється діланням йоду на р-сульфокислоту; численні соли цеї кислоти є **созойодольові препарати.**

Діланням нітратової кислоти на феноль витворюються — відповідно до умовин реакції моно-, ді- і **трінітрофенолі.** Ці злуки є більше кислі як феноль і розкладають карбонати. Нітроскуплення входять до фенолю в постави орто- і пара, труднійше в поставу мета — супротив гідроксілю.

З численних нітрофенолів є технічно найважніший:

Трінітрофеноль, пікрінова кислота $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\(NO_2)_3\ (2,4,6.)\end{cases}$; є знана від давна; вже давно одержано єї з найріжнійших органічних матерій: шовку, вовни, шкіри, аніліну і и. Виробляється технічно: учинком нітратової кислоти на феноль. Крісталлізує в жовтих, дуже гірких листочках, т. таня = 122°; розпускається мало в студеній воді і ці розчини є інтензівно жовті. Забарвлює при кислій реакції шовк і вовну жовто. Є отруйлива; при скорім загріванню експльодує.

Давнійше фарбовано пікріновою кислотою вовну, тепер уживається єї богато як вибушного матеріалу. При перегріттю і за-

паленню за помочю вибушної ртути вибухає незвичайно прудко і розкладається на гази:

$$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH = 6\,CO + 3\,N + 3\,H;$$

служить до виробу гранатів і до розривання скал (мелініт, ліддіт).

Пікрінова кислота має кислі прикмети, фосфорпентахльорідом вимінює гідроксіль за хльор і витворюється

пікрільхльорід $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl$, який має власности хльорідів кислот. Діланням аммоніаку витворюється з него:

пікрамід $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$.

Пікрати каліа $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot K$ і аммоніа $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot NH_4$ є ще більше вибушні як вільна кислота.

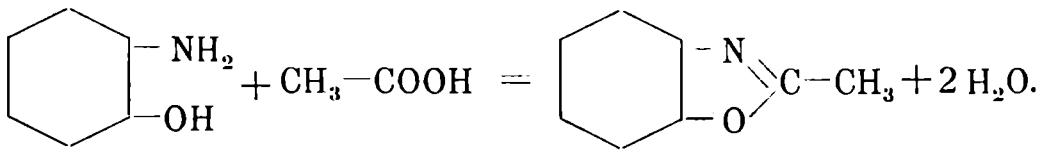
Пікрінова кислота витворює з численними ароматичними вугльоводнями (нафталіном, антраценом і и.) кристаллічні молекулярні злуки, також з білковинами і и. дає осади і служить як реагенс на богато злук.

При редукції нітрофенолів витворюються **амідофенолі,** котрі — тому що мають кисле скуплення — OH і засадне скупленн NH_2 — є кислотами і засадами рівночасно. Вільні злуки розкладаються легко, хльоргідрати їх є постійнійші.

о-**амідофеноль** $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ (1)\\OH\ (2)\end{matrix}$, кристалли, т. таня = 170°. Єго метільетер:

о **анізідін** $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ (1)\\O \cdot CH_3\ (2)\end{matrix}$ є теча т. вару = 218°.

о-амідофенолі витворюють легко кругові злуки; напр. з карбоновими кислотами **бензоксазолі:**



α-бензоксазоль
етенільамідофеноль.

р-**амідофеноль** $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ (1)\\OH\ (4)\end{matrix}$, творить кристалли т. таня = 184°. Єго алькалічний розчин, змішаний з натріумсульфітом є в фотографії в уживанню під назвою родіналь; так само єго метільдеріват: $C_6H_4\begin{matrix}NH \cdot CH_3\ (1)\\OH\ (4)\end{matrix}$ під назвою метоль.

Етільетер р-амідофенолю є

р-фенетідін $C_6H_4\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ O\cdot C_2H_5 & (4)\end{matrix}$. Служить до виробу ріжних ліків як напр.:

фенацетін, ацет-р-фенетідін $C_6H_4\begin{matrix}NH\cdot CO{-}CH_3 & (1)\\ O\cdot C_2H_5 & (4)\end{matrix}$; листочки т. таня = 135°, антіпіретичний і антіневральгічний середник.

Седатін, валєрільфенетідін $C_6H_4\begin{matrix}NH\cdot C_5H_9O & (1)\\ O\cdot C_2H_5 & (4)\end{matrix}$

Саліфен, саліцільфенетідін $C_6H_4\begin{matrix}NH\cdot C_7H_5O_2 & (1)\\ O\cdot C_2H_5 & (4)\end{matrix}$

Феноколь, амідо-ацетфенетідін $C_6H_4\begin{matrix}NH\cdot OC{-}CH_2\cdot NH_2\\ O\cdot C_2H_5\end{matrix}$

Ляктофенін, ляктільфенетідін $C_6H_4\begin{matrix}NH\cdot C_3H_5O_2\\ O\cdot C_2H_5\end{matrix}$ і и.

Гомольоґи фенолю.

Є загалом подібні до фенолю; їх кислі прикмети є трохи слабші і їх отруйливість є трошки менша як фенолю. Побічні ланцюги їх перемінюються при оксідації на карбоксілі і цим способом витворюються ароматичні оксікислоти, або фенолькислоти.

Крезолі, оксітолюоли $CH_4\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix}$ є три: орто-, мета- і пара; находяться в дьогтях. Мають більше енерґічний антісептичний учинок, хоть є менше отруйливі як феноль. Приходять до торговлі в сирім стані і, служать до десінфекції. **Крезільоль, трікрезоль** є мішанинами усіх 3 крезолів; виробляються з камяновугільного дьохтю.

Виробляють теж численні препарати, які є більше пригожі при десінфекції, тому що у воді легше або тяжше роспускаються, тимчасом коли крезолі взагалі не розпускаються у воді.

Лізоль є розчин 1. ч. камянновугільного трікрезолю в 1. ч. каліового мила; **крезолін** є розчин в милі живичнім; **сольвеоль** є розчин в натріумсаліціляті. До цих препаратів менше або більше подібні є: сапокарболь, кресаполь, фенолін, креліум, сапроль, десінфектоль, крезін, солютоль, креолін, санатоль, анітоль і и.

Льозофан, трійодкрезоль $C_6HJ_3\begin{matrix}CH_3 & 1.\\ OH & 3.\end{matrix}$ уживається як лік проти нашкірних хоріб.

Дінітро-пара-крезоль $C_6H_2(NO_2)_2\begin{matrix}CH_3 & 1.\\ OH & 4.\end{matrix}$ був в уживанню в подобі аммонатої або каліової злуки як суррогат шафранової барви під назвою:

Вікторіа-жовтило, Вікторія-оранж; є отруйливий і вибушний.

Трінітрокрезоль $C_6H(NO_2)_3\begin{matrix}CH_3 & 1.\\ OH & 3.\end{matrix}$ є в подобі аммонатої соли вибушна матеріа, звана екразітом.

Тімоль, метілізопропільфеноль $C_6H_3\begin{matrix}CH_3 & 1.\\ C_3H_7 & 4.\\ OH & 3:\end{matrix}$ находиться в тіміановім олійку з Thymus vulgaris і и. творить великі, безбарві, гексагональні крісталли, т. таня = 44°, т. вару = 230°; має характеристичний тіміановий запах; мало розпускається у воді, але легко в алькоголю і в етеру; уживається до десінфекції уст (устна водиця) і ран (Thymolum).

Арістоль, дітімоль-дійодід $\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot OJ\\ C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot OJ\end{matrix}$ уживається замість йодоформу.

Кислота ортокрезольсульфатова $C_6H_4\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ O\cdot SO_3H & (2).\end{matrix}$ находиться в подобі каліової соли як „здружена кислота“ побіч фенольсульфатової кислоти.

Двоситні фенолі.

Як що до бензольового ядра увійдуть 2 гідроксільові скуплення, повстають двоситні фенолі. Вони мають анальогічні власности як односитні фенолі. Деякі у них проявляють силні редукційні власности. Виробляються по більшій части з дісульфо- або фенольсульфокислот стопленням з каліумгідроксідом (пор. стор. 350.).

Орто-злуки дають звичайно з ферріхльорідом зелене забарвлення і витворюють легко гетероціклічні злуки цим способом, що між оба гідроксілі увійде заступленням їх воднів, двовартісне скуплення напр.: $\begin{matrix}-O\\ -O\end{matrix}\!\!>CO$.

Мета-злуки забарвлюються ферріхльорідом звичайно темнофіолєтово і виказують флюоресцеінову реакцію: з ангідрідом

фталевої кислоти творять фталеїни, які флюоресκують зелено в алькалічнім розчині.

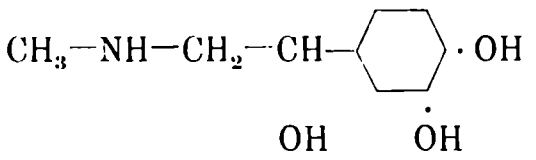
Пара-злуки оксідуються легко на хінони.

1. **Пірокатехін, о-діоксібензоль,** 1,2-фендіоль $C_6H_4\begin{matrix}OH\ 1.\\OH\ 2.\end{matrix}$ находиться в ріжних ростинах і в деревнім дьохтю; сліди єго є в буряковім цукрі і и. і витворюється при стопленню живиць катеху, кіно і и. живиць з КОН. Штучно витворюється з фенолю гідропероксідом, з о-бензольдісульфокислоти, о-фенольсульфокислоти стопленням з КОН.

Білі кристалли, т. тання = 104°, розпустні у воді, алькоголю і етеру. Алькалічний розчин забарвлюється воздушним киснем зелено, опісля чорно; ферріхльорідом настає зелене забарвлення, яке алькаліами перемінюється на темночервоне. Ця червона злука є пірокатехінферрікислота $[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$ з червоним аніоном.

Біольогічно дуже важним деріватом пірокатехіну є:

Адреналін $C_9H_{13}O_3N$, злука, яка підвисшує кровний тиск; находиться в надниркових залозах. Єго структура відповідає формулі:



Сінтетично вироблено адреналін так: пірокатехін стоплений з хльороцтовою кислотою дає хльорацетопірокатехін:

$C_6H_3(OH)_2-CO-CH_2\cdot Cl$, який з метільаміном дає хльорід злуки:

$$C_6H_3(OH)_2-CO-CH_2\cdot Cl + NH_2\cdot CH_3 =$$
$$= C_6H_3(OH)_2-CO-CH_2\cdot NH\cdot CH_3\cdot HCl,$$

з котрої редукцією CO—скуплення на $CH\cdot OH$ витворюється адреналін, метільаміно-етаноль-пірокатехін (близше в фізіол. хемії).

Ґваяколь є монометільетер пірокатехіну $C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_3\ 1.\\OH\ 2.\end{matrix}$; находиться в буковім дьогтю. Кристалли приємного запаху, т. тання = 33°. Уживається як лік; так само уживається і иншіх деріватів, напр.:

Аяколь, моноетільетер $C_6H_4\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\ 1.\\OH\ 2.\end{matrix}$

Ґеозот, валєрільґваяколь $C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_3 & 1.\\ O\cdot C_5H_9O & 2.\end{matrix}$

Бензозоль, бензоільґваяколь $C_6H_4\begin{matrix}O\cdot CH_3 & 1.\\ O\cdot C_7H_5O & 2.\end{matrix}$

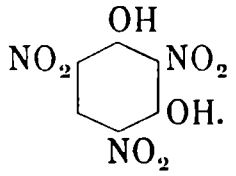
Дуоталь, гваяколькарбонат $CO\begin{matrix}O-C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 & 1.\\ O-C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 & 2.,\text{ і и.}\end{matrix}$

2. **Резорцін,** m-діоксібензоль, 1,3-фендіоль $C_6H_4\begin{matrix}OH & 1.\\ OH & 3.\end{matrix}$ находиться в декотрих живицях (Galbanum, Asa foetida і и.); виробляється технічно з m-дісульфокислоти гідроксідом каліовим при 235°—270°. Ромбічні прізми або таблички. т. таня 118°; розпускається у воді, алькоголю і етеру. Служить до десінфекції ран (Resorcinum) і до виробу барвників (перемінюється при загріванню з ангідрідом фталєвої кислоти на флюоресцеін).

Учинком нітратової кислоти перемінюється на т. зв.

Стіфнінову кислоту, трінітрорезорцін

$$C_6H(OH)_2(NO_2)_3 =$$



3. **Гідрохінон,** p-діоксібензоль, 1,4-фендіоль $C_6H_4\begin{matrix}OH & 1.\\ OH & 4.\end{matrix}$ витворюється при редукції (SO_2) хінону; при оксіданії перемінюється назад на хінон стратою 2 ат. водня. Є сильним редуктором і тому уживається в фотоґрафії. Крісталли, т. таня = 169°, розпустні у воді, алькоголю і етеру.

З 6. **діоксітолюолів** є найважнійші:

Орцін, 3,5-діоксітолюоль $C_6H_3\begin{matrix}CH_3 & 1.\\ OH & 3.\\ OH & 5.\end{matrix}$ находиться в богатьох обростенях роду Rocella і Lecanora. Безбарві крісталли з 1 мол. H_2O. Тане (безводий) при 107°, кипить при 290°. В аммоніакальнім розчині перемінюється воздушним киснем на орцеін $C_{28}H_{24}N_2O_7$, бурий порошок, який є в близкім відношенню до лякмусового барвника, котрий виробляється також з обростенів Rocella і Lecanora.

Гомопірокатехін, 3,4-діоксітолюоль $C_6H_3\begin{matrix}CH_3 & 1.\\ OH & 3.\\ OH & 4.\end{matrix}$ витворюється з метільетеру, званого:

Креозоль $C_6H_3(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$, який находиться в креозоту. Тече приємного запаху, т. вару = 221°.

Оффіціальний препарат **Креозот,** Kreosotum є безбарва тече, яка пахне димом, острого смаку, кипить при 200—220°; складається головно з моноалькільованих діфенолів: гваяколю і креозолю, побіч малої кількости метіль-креозолю, крезолів і ксілєнолів і и. Виробляється з букового дьогтю под бно як феноль.

Окрім того уживається як ліків також і самих дьогтів. Оффіціальний є буковий дьоготь: Pix liquida і дьоготь з червоного ялівця: Oleum Iuniperi empyreumaticum, Oleum cadinum або Oleum cadi. Також уживається дьогтю з березового дерева: Oleum betulinum, або Oleum rusci. Терапевтичний учинок дьогтів залежить головно від фенолів, згл. згаданих деріватів.

Троситні фенолі.

Три теоретично можливі ізомери тріоксібензолю є знані: пірогалльоль, фльороглюцін і оксігідрохінон.

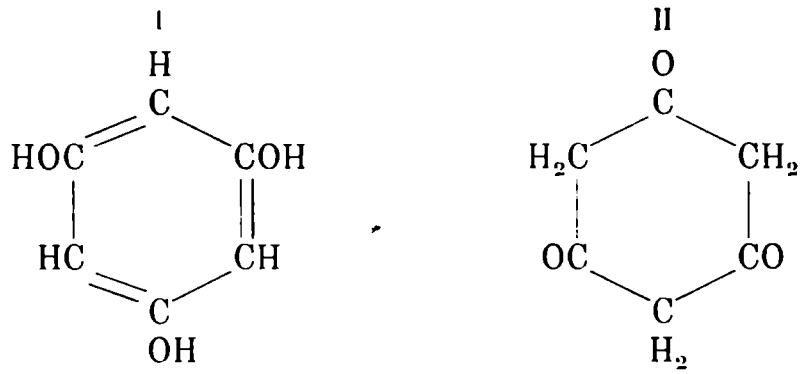
1. **Пірогалльоль,** піроґаллюсова кислота, 1-, 2-, 3-тріоксібензоль $C_6H_3(OH)_3$ (OH 1., OH 2., OH 3.) виробляється загріванням галлюсової кислоти:

$$C_6H_2(OH)_3\cdot COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Крісталлізує в білих листочках, т. таня = 132°, розпускається легко у воді, алькоголю і етеру. В алькалічнім розчині редукує дуже сильно, поглинує воздушний кисень і оксідується при цім на буро-чорні матер ї. З цеї причини уживається єго алькалічного розчину до відсторонювання кисня при аналізі газів. Також в фотоґрафії і в косметиці є в уживанню. Оффіціальний препарат називається Acidum pyrogallicum. Метільетери пірогалльолю є в буковім дьогтю.

2. **Фльороґлюцін,** 1-, 3-, 5-тріоксібензоль $C_6H_3(OH)_3$ (OH 1., OH 3., OH 5.) находиться в богатьох ґлюкозідах і витворюється з ріжних живиць стопленням їх з ґідроксідом калія. Крісталли, т. таня = 218°, розпускається у воді мало, в алькоголю і етеру легко.

Належить до тавтомерних злук: може реаґувати як троістий феноль (I) і як трікетон гексаметілєну (II):



Відповідно I дає тріметільетер $C_6H_3(O\cdot CH_3)_3$ і тріацетільфлороглюцін $C_6H_3(O\cdot CO{-}CH_3)_3$; відповідно II дає тріоксім $C_6H_6(N\cdot OH)_3$.

3. **Оксігідрохінон,** 1-, 2-, 4-тріоксібензоль C_6H_3 (OH 1., OH 2., OH 4.) витворюється в малій кількости при стопленню гідрохінону з KOH; виробляється в подобі тріацетату, який повстає при загріванню хінону з ангідрідом оцтової кислоти і конц. сульфатовою кислотою. Безбарві крісталли, т. таня = 140°.

Більшеситні фенолі.

Є напр.:

Тетрагідроксібензоль $C_6H_2(OH)_4$,

Гексагідроксібензоль $C_6(OH)_6$, який витворюється в подобі каліової злуки $C_6(OK)_6$, як що проводити одноокис вугля через загріте каліум. Діланням сільної кислоти на цю каліову злуку твориться гексагідроксібензоль; білі гольчасті крісталли, які легко оксідуються.

Хінони.

Ці злуки можна виводити від діфенолів відщепленням 2 атомів водня:

$$C_6H_4(OH)_2 - H_2 = C_6H_4O_2.$$

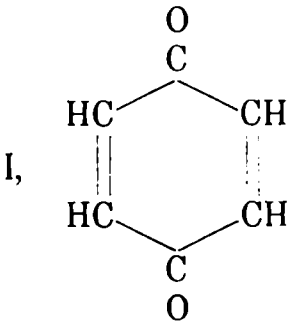
Від довшого часу є знані **пара-хінони,** т. є. хінони, в котрих оба атоми кисня находяться в поставі пара. Пізнійше було вироблено також **орто-хінони,** в котрих оба кисні є в поставі орто. Мета-хінони не є до тепер знані.

Парахінони, або властиві хінони, також просто хінонами звані, витворюються при оксідації ріжних пара-деріватів, напр. р-амідофенолю $C_6H_4(NH_2)\cdot OH$, сульфанільової кислоти $C_6H_4(NH_2)\cdot SO_3H$, пара-фенольсульфокислоти $C_6H_4(OH)\cdot SO_3H$ і и. При редукції перемінюються на гідрохінони.

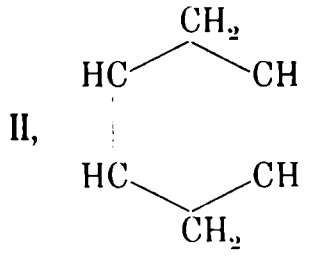
Найважнійший репрезентант їх є:

Парахінон, хінон, бензохінон $C_6H_4O_2$ вироблений найперше дестілляцією хінової кислоти з піролюзітом і сірчаною кислотою. Витворюється при оксідації на горі згаданих парадеріватів і виробляється звичайно оксідацією аніліну хроматовою кислотою. Творить жовті голчасті кристалли, т. таня = 166°; є леткий, має характеристичний запах, барвить шкіру буро і є отруйливий.

Єго конституція відповідає найліпше формулі (I):

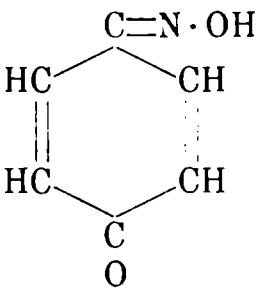


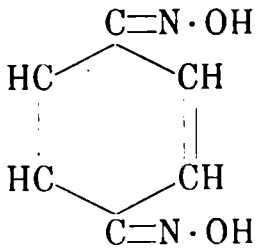
I,



II,

т. є. дікетон р-дігідробензолю (II), в котрім є на обох атомах вугля, котрі творять CO-скуплення по двох воднях. Кетоскуплення реагують з гідроксільаміном, так що хінон витворює **хінонмоноксім** (гл. теж тавтомерний нітрозофеноль) і **хінондіоксім**:





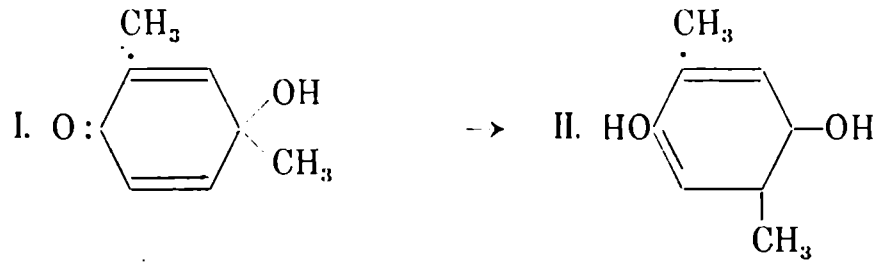
Аддіцією сполучується з ріжними скупленнями; з односитними фенолями на **фенонхінони,** напр. $C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_5 \cdot OH$, з двоситними напр., з гідрохіноном на **хінгідрон** $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$.

Сполучується з 2. або з 4. атомами брому або хльору напр. **хінондібромід** $C_6H_4O_2Br_2$, **хінонтетрабромід** $C_6H_4O_2Br_4$, або вимінює 4 H за гальоген, напр. **хльораніль,** тетрахльорхінон $C_6Cl_4O_2$, лискучі як золото листочки.

О-бензохінон, о-хінон витворюється при оксідації пірокатехіну і являється в 2. відмінах: в непостійній (зелені голочки) і в постійній (червоні таблички). Є без запаху, не є леткий. Єго конституція є анальоґічна конституції парахінону, лише кисні находяться в поставі орто.

Хіноідні злуки

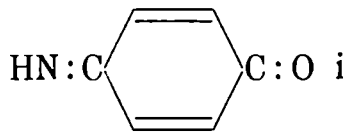
виводяться від орто- і пара-хінонів цим способом, що кисень їх карбонільових скуплень C=O заступається більшвартісними первнями або атомовими скупленнями. Структура цих злук називається хіноідною а злуки хіноідами. Ці злуки є цікаві тому, що до них належать численні барвники і що виказують особливі, теоретично цікаві переміщення атомових скуплень в молекулах: ці скуплення, напр. метілі або гідроксілі мандрують з постороннього ланцюга до ядра, напр.: 2, 4-діметільхіноль (I) перемінюється на р-ксільогідрохіном (II):



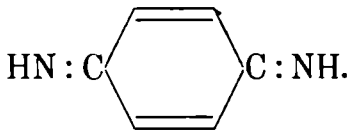
З цих злук є важнійші

Хініміни,

які виводяться від хінонів заступленням кисня карбонілю імідовим скупленням (:NH), або алькіль- або арільімідовим скупленням (:NR). Найпростійші злуки цего ряду є:

Хінонмонімін 

і

Хінондіімін 

Хінонмонімін витворюється при оксідації р-амінофенолю:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + O = HN{=}C_6H_4{=}O + H_2O.$$

Безбарві крісталли, які скоро забарвлюються жовтобуро. Є дуже непостійний і розкладається, як що довше лежить на воздусі, ескпльозівно; редукується на р-амінофеноль; загріванням з розрідженою сірчаною кислотою розкладається на хінон і аммоніак:

$$HN{=}C_6H_4:O + H_2O = O:C_6H_4:O + NH_3.$$

Хінондіімін витворюється анальогічно як монозлука при оксідації р-фенілєндіаміну. Безбарві голчасті кристалли, які дуже легко розкладаються. При редукції творить р-фенілєндіамін, розрідженою сульфатовою кислотою хінон і аммоніак.

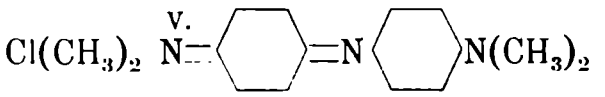
Від діїміну виводяться великі ряди барвників, перед усім індаміни і и.

Індаміни. Витворюються при оксідації мішанини р-діамінів і моноамінів. Очевиднячки витворюється переходово хінондіімін, який з ам'ном сполучується в пара- поставі до амінового скуплення, напр.

$$\underset{\text{хінонодіімін}}{NH{=}C_6H_4{=}NH} + \underset{\text{анілін}}{C_6H_5\cdot NH_2} + O = \underset{\text{індамін.}}{NH{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4\cdot NH_2} + H_2O$$

Індамін витворює зеленосині, у воді розпустні соли.

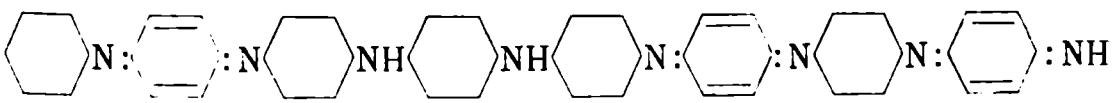
Тетраметільіндамінхльорід



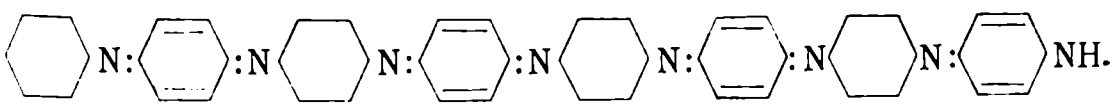
є зелений барвник Bindschedler-ова зелень, яка витворюється при оксідації діметільпарафенілєндіаміну і діметільаніліну.

До індамінів належить мабуть теж і цінний, від давна знаний барвник, який витворюється з анілінових солий діланням ріжних оксідаторів (як кислоти хроматова, перманґанатова, діоксід олова, манґану, хльорати, за присутности каталізаторів: солий міди, ванадія, церія). Є це т. зв.

Анілінова чернь. Її констітуцію довго не було можливо вияснити, але з новійших дослідів (Willstätter) виходить, що барвник є мабуть мішаниною троістих і четверних індамінових злук, формул: $C_{48}H_{36}N_8$ і $C_{48}H_{34}N_8$, структури:



і



В практиці не уживають готової анілінової черні, лише тканки напоюють розчином мішанини анілінових солий і відповідного оксідатора а опісля паренням при мірній температурі вибавляється чернь

Переходовим продуктом при творенню анілінової черні є зразу зелений

Емеральдін, котрого засада (азурін) є індаміном структури:

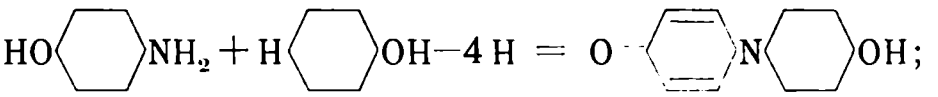
$$HN{=}C_6H_4{=}NC_6H_4NHC_6H_4NHC_6H_5.$$

При дальшій оксідації емеральдіну повстає подвійна хіноідна злука:

$$HN\ C_6H_4{=}NC_6H_4{-}NC_6H_4{=}NC_6H_5,$$

з котрої полімерізацією твориться анілінова чернь.

Індофенолі витворюються при оксідації мішанини парадіамінів або параамідофенолів і фенолів напр.:



теж иншими методами. Алькоголічний розчин індофенолів є червоний, водний розчин їх солий є синій. Технічне значіння мають лише барвники вироблені з діметільпарафенілєндіаміну і фенолю або з α-нафтолю.

Нітрозофенолі і хіноnмоноксіми.

Паранітрозофенолі витворюються діланням нітрітової кислоти на фенолі, напр.:

$$HO\cdot C_6H_4H + HNO_2 = H_2O + HO\cdot C_6H_4\cdot NO$$

р-нітрозофеноль,

Вони є ідентичні з хіноnмоноксімами, які повстають з хінону гідроксільаміном (стор. 365.) і мають иншу структуру. Треба думати, що нітрозофенолі і хіноnмоноксіми можуть існувати в 2. тавтомерних формах:

I. $HO\cdot C_6H_4\cdot NO$ і II. $O\ C_6H_4{=}N\cdot OH$

р-нітрозофеноль хіноnмоноксім.

Вільні злуки виводяться мабуть від I. формули, їх соли від II. формули.

При оксідації (NO_3H) перемінюються нітрозофенолі, згл. хіноnмоноксіми на нітрофенолі, при редукції ($Sn + HCl$) на аміnофенолі.

З фенолями і конц. сульфатовою кислотою витворюють ситі барвники. Напр. дає р-нітрозофеноль з фенольом і H_2SO_4 забарвлення черешневої барви, яке по пересиченню лугом перемінюється на синє. (Liebermann-ова реакція на нітрозофенолі).

Ароматичні алькоголі.

Як що у гомольогів бензолю заступити водень бензольового ядра гідроксільом, витворюються фенолі, але як що заступити водень побічного ланцюга гідроксільом, витворюються ароматичні алькоголі, які є ізомерні з цими фенолями. Напр. вугльоводень толюоль витворює з одної сторони фенолі, крезолі, з другої сторони алькоголь, т. зв. бензільалькоголь.

$$\underset{\text{толюоль}}{C_6H_5\cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{крезолі}}{C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{бензільалькоголь.}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH}$$

Ці алькоголі виказують майже всі власности аліфатичних алькоголів і прімарні алькоголі, як наведений бензільалькоголь оксідуються на альдегіди і кислоти:

$$\underset{\text{бензільалькоголь}}{C_6H_5{-}CH_2\cdot OH} \rightarrow \underset{\text{бензальдегід}}{C_6H_5{-}CHO} \rightarrow \underset{\text{бензоова кислота.}}{C_6H_5COOH}$$

Також ароматичні алькоголі є, подібно як аліфатичні: прімарні, секундарні і терціарні; є односитні і більшситні, насичені і ненасичені.

Ароматичні алькоголі виробляються так як аліфатичні: з відповідних хльорідів загріванням з водою, з альдегідів і кетонів редукцією, з амінів діланням нітрітової кислоти. Недавно винайдено нові методи виробу гомольогів:

З гальових арільових злук R—Cl повстають ціанкалієм нітрілі R—CN, з яких змиленням творяться кислоти R—COOH; з кислот виробляються естеріфікацією естери $R{-}COO\cdot C_2H_5$ з котрих (елєктролітичною) редукцією витворюються алькоголі $R{-}CH_2\cdot OH$.

Або з нітрілю R—CN редукцією виробляється амін $R{-}CH_2\cdot NH_2$, з котрого вироблена бензоільова злука хльорфосфором перемінюється на хльорід $R{-}CH_2\cdot Cl$, з котрого водою повстає алькоголь.

Також за помочю магнезіа з хльоріду витворена злука $R{-}Mg\cdot Cl$ перемінюється тріоксіметілєном на алькоголь $R{-}CH_2\cdot OH$.

Бензільалькоголь, фенількарбіноль, фенільметільоль $C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH$ находиться в декотрих етеричних олійках. Штучно

виробляється з бензільхльоріду діланням каліумацетату і змиленням витвореного естеру:

$$C_6H_5-CH_2Cl + KOOC-CH_3 = CH_5-CH_2\cdot O\cdot OC-CH_3 + KCl$$

$$C_6H_5-CH_2-O\cdot OC-CH_3 + H_2O = C_6H_5-CH_2\cdot OH + HOOC-CH_3.$$

Безбарва теча, ароматичного запаху, т. вару = 206°. Витворює естери і етери; гальовими кислотами вимінює OH за гальоґен.

Фенільетільалькоголь $C_6H_5-CH_2-CH_2\cdot OH$; теча т. вару = 219°; з цего алькоголю складаються головно запашні матерії рожи.

Ненасичений алькоголь є напр.:

Цинамоновий алькоголь, стірон, γ-фенільаллільальколь $C_6H_5-CH=CH-CH_2\cdot OH$; находиться в подобі естеру в стораксу (з соку дерева Liquidambar orientale). Голчасті кристалли, т. таня = 33°, пахнуть гіацинтами. Оксідується на цинамонову кислоту; сильною оксідацією твориться бензоова кислота.

Ароматичні альдегіди,

витворюються подібно як аліфатичні:

1. При оксідації прімарних ароматичних алькоголів;

2. З альдегідхльорідів перегрітою водою, напр:

$$C_6H_5\ CHCl_2 + H_2O = C_6H_5\cdot CHO + 2\,HCl$$

3. Сухою дестілляцією вапяних солей ароматичних карбонових кислот з кальціумформіатом (пор. стор. 93.):

$$(C_6H_5\cdot COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca = 2\,CaCO_3 + 2\,C_6H_5-CHO.$$

4. Діланням одноокису вугля і хльороводня-ґазу на ароматичні вугльоводні за присутности алюмініумхльоріду. Витворюється як перехідний продукт хльорід муравинної кислоти, який реаґує:

$$C_6H_6 + Cl-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O = C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + HCl.$$

5. З ароматичних органомагнезіових злук діланням форміатів, напр.:

$$CH_3-C_6H_4\cdot Mg\cdot Br + HCOO\cdot C_2H_5 = BrMgOC_2H_5 + CH_3-C_6H_4-CHO.$$

Є ще і инші методи.

Ароматичні альдегіди є течи приємного запаху, які мають власности редукційні; сполучуються з фенільгідразіном, гідроксіламіном, натріумбісульфітом ітд., як аліфатичні альдегіди, але ріжняться від них в деяких напрямах: не полімерізуються, не витворюють альдегідаммоніаків і гідроксідами алькаліїв перемінюються на алькоголі і карбонові кислоти, напр.:

$$2\,C_6H_5-CHO + KOH = C_6H_5-CH_2\cdot OH + C_6H_5-COOK;$$

алькоголічним розчином ціанкалія кондензуються на бензоіни (гл. дальше); з ріжними альдегідами, кетонами, моно- і ді-карбоновими кислотами сполучуються, напр:

$$C_6H_5\cdot CHO + H_3C-CHO = C_6H_5-CH=CH-CHO + H_2O$$

бензальдегід ацетальдегід цинамоновий альдегід.

Бензальдегід, бензольметіляль, C_6H_5-CHO виробляється штучно методами перед тим наведеними; находиться в подобі глюкозіду амігдаліну $C_{20}H_{27}NO_{11}$ в гірких мігдалах (з цеї причини називається олійком з гірких мігдалів), також в ядрах бросквинь, черешень, сливок, в корі і в цвіті черемхи, Prunus Padus і лаврової сливи Prunus laurocerosus і и. З амігдаліну витворюється розкладом, учинком ензіму емульзіну, або розріджених мінеральних кислот:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = C_6H_5-CHO + 2\,C_6H_{12}O_6 + HCN.$$

Технічно виробляється з бензальхлориду загріванням з вапняним молоком. Бензальдегіду уживається богато до виробу лікерів а особливо в парфумерії.

Теча, характеристичного запаху гірких мігдалів, т. вару = 179°, мало у воді, легко в алькоголю і егеру розпустна. У воздусі оксідується легко на бензоову кислоту. З аммоніаком витворює гідробензамід:

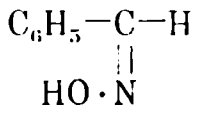
$$3\,C_6H_5-CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_5-CH)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Діланням ціанкалія перемінюється на **бензоін,** кетональкоголь, (о котрім буде ще пізнійше бесіда):

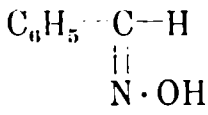
$$C_6H_5-CHO + HCO-C_6H_5 = C_6H_5-CH\cdot OH-CO-C_6H_5$$

бензоін.

З гідроксільаміном дає **бензальдегід-оксім:** $C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot OH$, який істнує в 2 стереоізомерних формах:

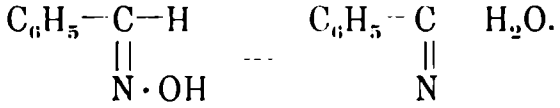


бенз-анті-альдоксім



бенз-сін-альдоксім.

Антіформа, крісталли т. таня = 35°, витворюється з бензальдегіду і гідроксільаміну; діланням кислот перемінюється на сін-форму, крісталли т. таня = 125°. Сін-форма перемінюється при загріванню знов на анті-форму. Вона відщеплює легко 1. молєкулу води і перемінюється на **бензонітріль:**



Це відщеплення води відбувається ще легше як у вільної злуки у естерів (напр. ацетату $C_6H_5CH{:}N \cdot O \cdot CO{-}CH_3$), які дають при загріванню з содою квантітативно нітріль побіч натріум-ацетату, тимчасом коли ацетати антіформи зовсім не змінюються. Висвітлюється це тим, що у сін-форми находяться H і OH, з котрих витворюється відщеплена вода в сусідстві (над собою у формулі). Цею реакцією розпізнаються оба стереоізомери

З гомольогів заслугує на увагу:

p-ізопропільбензальдегід, куміноль $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH{-}\,C_6H_4{-}CHO$, який находиться в римськім кминовім (цминовім) олійку і пахне кмином. Безбарва теча, т. вару = 235°. При дестілляції з цинковим порошком дає цімоль.

Ненасичений, аріль-олєфіновий альдегід є:

Цинамоновий альдегід, β-фенільакролєін $C_6H_5 \cdot CH{=}CH{-}CHO$, який находитьєя в цинамоновім олійку. Пахне приємно цинамоном; олій, т. вару = 246°.

Ароматичні кетони

є двоякі: або мішані, аліфатично-ароматичні, напр. ацетофенон $C_6H_5{-}CO{-}CH_3$ або виключно ароматичні, напр. бензофенон

$$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5.$$

Витворюються цими самими реакціями як аліфатичні кетони і окрім того при реакції Friedel-Crafts-a: учинком хльорідів кислот на бензолі за присутности алюмініймхльоріду: напр. з бензолю і ацетільхльоріду повстає ацетофенон:

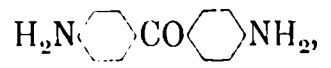
$$C_6H_6 + Cl \cdot OC{-}CH_3 = C_6H_5{-}CO{-}CH_3 + HCl.$$

Ацетофенон, фенільметількетон $C_6H_5—CO—CH_3$ виробляється або дестилляцією бензоату і ацетату кальція, або з бензолю ацетілхльоридом за присутности алюміниумхльориду. Кристаллізує в великих листках, т. таня = 20°, не розпускається у воді, лише в алькоголю і етеру. Служить як гіпнотичний лік, під назвою Hypnon.

Бензофенон, дифенількетон, $C_6H_5—CO—C_6H_5$ виробляється аналоґічно як попередний. Істнує в 2. відмінах: постійній (призми, т. таня = 49°) і лябільній (ромбічні стовпці, т. таня = 27°).

При редукції витворює **бензгідроль** $C_6H_5—CH(OH)—C_6H_5$, кристалли, т. таня = 68° і на кінець **дифенільметан** $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$ (гл. цей). Инакші реакції дає такі самі як аліфатичні кетони.

p-**діамідобензофенон** $CO(C_6H_4NH_2)_2$



кристалли, т. таня = 237°, витворюється з фухсіну варенням з кислотою сільною.

p-**тетраметільдіамідобензофенон** твориться з фосґену і діметільаніліну:

$$2\,C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 + COCl_2 = CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2\,HCl.$$

Служить до виробу барвників.

Фенольалькоголі і фенольальдегіди.

Фенольалькоголі є злуки, які є рівночасно алькоголями і фенолями, напр. оксібензільалькоголі; є їх 3: орто-, мета- і пара-злуки. Найбільше знаний є:

o-**оксібензільалькоголь, саліґенін** $C_6H_4\begin{matrix}OH & 1.\\ CH_2\cdot OH & 2.,\end{matrix}$

який витворюється при розкладі саліцину і при редукції саліцільальдегіду (гл. дальше). Таблички, т. таня = 82°; оксідується на саліцільову кислоту.

Фенольальдегіди витворюються двояким способом:

1. Діланням хльороформу і лугу на фенолі; при цім приходить скуплення альдегідове до постави орто- або пара-:

$$C_6H_5\cdot OH + CHCl_3 + 4\,KOH = KO\cdot C_6H_4—CHO + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

2. Ціяноводень прилучується за присутности хльороводня-ґазу

до фенолів так, що витворюються альдіміни, котрі при варенню з розрідженими кислотами витворюють оксіальдегіди:

$$C_6H_5\cdot OH + CNH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH:NH\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH:NH\end{matrix} \quad H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + NH_3.$$

Саліцільальдегід, о-оксібензальдегід $C_6H_4\begin{matrix}OH\ 1.\\CHO\ 2.\end{matrix}$ находиться в олійку Spirea ulmaria і виробляється сінтетично наведеними методами. Теча, запаху по гірких мігдалах; уживається в перфумерії.

Діоксібензальдегід, протокатехуальдегід $C_6H_3\begin{matrix}OH\ 4.\\OH\ 3.\\CHO\ 1.\end{matrix}$ витворюється при розкладі метільетеру, який називається:

Ваніллін, т. є. **m-метокси-p-оксібензальдегід** $C_6H_3\begin{matrix}OH\ 4.\\O\cdot CH_3\ 3.\\CHO\ 1.\end{matrix}$ є запашна матерія ванілії, яка містить коло 2% ваніліну. Ванілін творить білі голчасті кристалли, т. таня 80°, які мають запах ванілії. Технічно виробляється з

евґенолю $C_6H_3\begin{matrix}OH\ 4.\\O\ CH_3\ 3.\\CH_2{-}CH{=}CH_2\ 1.\end{matrix}$, з котрого головно складається гвоздиковий олійок.

Піперональ, протокатехуальдегідметілєнетер $C_6H_3\begin{matrix}O\\O\\CHO\end{matrix}\!\!>CH_2$ 4. 3. 1. витворюється з протокатехуальдегіду діланням метільйодіду і алькаліїв; має дуже приємний запах і уживається в перфумерії під назвою **„геліотропін.“**

Ароматичні карбонові кислоти.

Найпростійша ароматична кислота є кислота бензоова, яка виводиться від бензолю заступленням 1. атому водня карбоксільовим скупленням і має формулу: $C_6H_5{-}COOH$. Гомольогічні ароматичні кислоти містять в побічнім ланцюгу карбоксільове скуплення, напр. фенільпропіонова кислота $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$.

Ароматичні кислоти можуть бути одно-, дво- аж шести-ситні, т. є. можуть мати один, два аж шість карбоксілів; дальше можуть бути насичені як перед тим наведена фенільпропіонова кис-

лота, або ненасичені, як напр. цинамонова кислота $C_6H_5-CH=CH-COOH$.

Є також ароматичні оксікислоти, які можуть бути двоякі: або фенолькарбонові кислоти, з гідроксіллом в бензольовім ядрі, напр. оксібензоові кислоти $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$, або алькоголькислоти, з гідроксіллом в постороннім ланцюгу, напр. міґдалова кислота $C_6H_5-CH(OH)-COOH$.

Ароматичні кислоти мають анальоґічні, хемічні прикмети як аліфатичні кислоти і витворюють однакові дерівати: соли, естери, хльоріди, ангідріди, аміди ітд. — З другої сторони виказують власности ароматичних злук і витворюють нітро-, амідо-, сульфозлуки ітд.

Ароматичні кислоти є по більшій части тугі, кристаллічні матерії, у воді мало, в алькоголю і етеру звичайно легко розпустні. Находяться в числених живицях і бальсамах і и. або вільні або в подобі злук а також в звіриннім тілі.

Ароматичні кислоти можна виробляти численними реакціями, напр.:

1. Оксідацією прімарних ароматичних алькоголів і альдегідів (стор. 369.):

$$C_6H_5-CH_2\cdot OH \rightarrow C_6H_5-CHO \rightarrow C_6H_5-COOH.$$

2. Оксідацією гомольоґів бензолю, у котрих посторонній ланцюг (або і кілька їх) оксідується на карбоксіль:

$$C_6H_5-CH_3 \rightarrow C_6H_5-COOH.$$

3. Змиленням ароматичних нітрілів, які повстають з діазоніових злук (стор. 338.) або стопленням сульфокислот з ціянкалієм (стор. 350.):

$$C_6H_5-CN + 2\,H_2O = C_6H_5-COOH + NH_3.$$

4. Учинком фосґену на ароматичні вуґльоводні за присутности алюміній мхльоріду витворюються хльоріди кислот, які водою розкладаються на вільні кислоти:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot Cl + HCl,$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot Cl + H_2O = C_6H_5-COOH + HCl.$$

5. Діланням сухого двоокису вугля на мішанину бензолю,

натріа і ртутьового діетіляту, твориться бензоова кислота; перебіг реакції є мабуть такий:

$$Hg(C_2H_5)_2 + 2\,Na = Hg + 2\,C_2H_5Na$$

$$C_6H_5H + C_2H_5Na = C_2H_6 + C_6H_5Na$$

$$C_6H_5Na + CO_2 = C_6H_5 \cdot CO_2Na;$$

з гомольогів бензолю творяться так гомольогічні кислоти;

з бромбензолю і натріа двоокисом вугля повстає бензоова кислота:

$$C_6H_5 \cdot Br + 2\,Na + CO_2 = C_6H_5 - COONa + NaBr.$$

Односитні ароматичні кислоти.

Бензоова кислота $C_6H_5 \cdot COOH$ находиться в живицях: бензое, дракова кров, в бальсамах перу і толю, в брусницях і декотрих инших ростинах. В мочи, особливо ростиножерних звірят, находиться по части в подобі натріової соли, але головно в подобі гіппурової кислоти $C_6H_5 - CO \cdot NH - CH_2 - COOH$, яка при варенню зі сільною кислотою, або діланням ензімів розщепляється на бензоову кислоту і глікоколь:

$$C_6H_5 \cdot CO - NH - CH_2 - COOH + H_2O = C_6H_5 \cdot COOH + H_2N \cdot CH_2 - COOH.$$

Давнійше добувалася бензоова кислота з мочи і з живиці бензое. Тепер виробляється з бензое (сублімацією) лише для цілий фармацевтичних (Acidum benzoicum e resina) і цей препарат має запах згаданої живиці; зрештою виробляється технічно з толюолю, який учинком хльору перемінюється на бензотріхльорід а цей вапяним молоком або перегрітою водою розкладається на кальціумбензоат, зглядно бензоову кислоту:

$$C_6H_5 - CCl_3 + 2\,H_2O = C_6H_5 - COOH + 3\,HCl.$$

Цей препарат (acidum benzoicum e toluole) служить головно до технічних цілий.

Безбарві, лискучі листочки, т. тання = 121°, т. вару = 250°, сублімує дуже легко і улітає з водною парою. Пари бензоової кислоти спричинюють кашляння і пчихання. Розпускається в студеній воді лише мало, але досить легко в кипячій; також легко в алькоголю і етеру. Соли: бензоати, бензоани кристаллізують по більшій части; соли алькаліїв розпускаються, инші дуже мало.

Є в уживанню в терапії і при виробі деяких барвників.

Натріумбензоат $C_6H_5-COONa \cdot H_2O$, білі крісталли; уживається в терапії (Natrium benzoicum).

Феррібензоат $(C_6H_5-COO)_3(OH)_3Fe_2 \cdot 6H_2O$, порошок жовтавої барви.

Бензоільхльорід $C_6H_5-CO \cdot Cl$ виробляється загріванням кислоти з фосфорпентахльорідом або з бензальдегіду хльором. Теча острого запаху т. вару = 199°. Уживається богато в хемії, щоби впровадити скуплення бензоільове C_6H_5-CO- до молєкул злук зі скупленнями $-OH$, $-NH_2$, $=NH$. Ці злуки треба з бензоільхльорідом і розрідженим лугом колотити, аж зникне запах бензоільхльоріду, напр.:

$$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5 + HCl$$

фенільестер бензоової кислоти.

Естери бензоової кислоти виробляються звичайними методами і визначаються приємним запахом.

Етільестер бензоової кислоти $C_6H_5-CO \cdot O \cdot C_2H_5$ є теча приємного запаху, т. вару = 213°. Цим естером (виробленим за помочю бензоільхльоріду) доказується присутність етільалькоголю.

Бензамід $C_6H_5-CO \cdot NH_2$ витворюється з бензоільхльоріду і аммоніаку або єго карбонату. Крісталли, т. тання = 130°. Належить до тавтомерних злук: виступає в деріватах у двох формах, які виводяться від формули I (властивий бензамід) і від II (гідроксібензімід):

$$\text{I, } C_6H_5-C\begin{cases} O \\ NH_2 \end{cases} \qquad \text{II, } C_6H_5-C\begin{cases} OH \\ NH. \end{cases}$$

Гіппурова кислота, бензоільґлікоколь $C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH$, о котрій уже була згадка, може бути сінтетично вироблена з бензаміду і хльороцтової кислоти або з бензоільхльоріду і з ґлікоколю:

$$C_6H_5-CO \cdot NH_2 + ClCH_2-COOH = C_6H_5-CO \cdot NH-CH_2-COOH + HCl,$$

$$C_6H_5-CO \cdot Cl + H_2N \cdot CH_2-COOH = C_6H_5-CO \cdot NH-CH_2-COOH + HCl.$$

Витворюється в тілі ссавців також сінтетично: з бензоової кислоти і з ґлікоколю і виділяється мочою. Тому що в тілі є досить ґлікоколю, витворюється і виділяється тим більше гіппурової кислоти, чим більше бензоової кислоти або ароматичних злук, з котрих вона може витворитися, приймає орґанізм. З цеї причини находиться гіппурова кислота особливо гойно в мочи таких звірят, котрі з поживою (ростинною) приймають (ростиножерні)

богато бензоової кислоти або злук, з котрих вона витвориться.

Гіппурова кислота творить прізматичні крісталли, в студеній воді мало, в горячій воді і в алькоголю досить легко розпустні. Гідролізою, т. є. загріванням з розрідженою мінеральною кислотою, або діланням ензімів розкладається на бензоову кислоту і ґлікоколь (стор. 376.).

Орнітурова кислота, дібензоільорнітін $C_{19}H_{20}N_2O_4$ витворюється сінтетично колоченням орнітіну (стор. 211.) і бензоільхльоріду з лугом. Реакція є зовсім анальоґічна як творення гіппурової кислоти з бензоільхльоріду і ґлікоколю. Виділяється мочою у птахів, як що їм дається бензоова кислота. Білі, голчасті крісталли, т. таня = 184°, тяжко розпустні. Єї розчини відхилюють рівень полярізованого світла в право. Гідролізою розкладається на орнітін і бензоову кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}NH\cdot CO{-}C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH{-}NH\cdot CO{-}C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$C_{19}H_{20}N_2O_4 + 2\,H_2O = 2\,C_7H_6O_2 + C_5H_8O_2(NH_2)_2.$$

Бензонітріль $C_6H_5\cdot CN$; виробляється найліпше учинком ціянкаліа на каліумбензольсульфонат. Оліяста матерія, пахне гіркими мігдалами; т. вару = 191°.

Заступленням атому водня в ядру бензоової кислоти гальогенами, нітро-, аміно- або сульфо-скупленням витворюються дуже численні субстітуовані бензоові кислоти. напр.:

хльорбензоові кислоти $C_6H_4\begin{cases} Cl \\ COOH, \end{cases}$

нітробензоові кислоти $C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ COOH, \end{cases}$

амінобензоові кислоти $C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ COOH, \end{cases}$

сульфобензоові кислоти $C_6H_4\begin{cases} SO_3H \\ COOH. \end{cases}$

З цих численних злук заслугує на увагу:

Антранільова кислота, орто-амінобензоова $C_6H_4\begin{cases} NH_2 & 2. \\ COOH & 1., \end{cases}$ яка була одержана з індіга каліумгідроксідом і є матеріалом, з котрого виробляється цей барвник сінтетично. Кислота виробляється з фтальіміду гіпохльорітами:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + NaClO + 3\,NaOH =$$

фталімід

$$= C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COONa\end{matrix} + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O,$$

антранілят натріа

або з о-нітротолюолю загріванням з натроновим лугом, при чім настає зовсім незвичайне переміщення атомів:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}$$

о-нітро-толюоль — антранільова кислота.

Є ще також инші методи виробу.

Метільестер антранільової кислоти $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$, крісталли т. таня = 255° находиться в олійку з помаранчів і тубероз.

Ріжні дерівати амінобензоових кислот є в уживанню як анестетичні ліки, напр.:

Новокаін, діетільаміно-етільестер-амінобензоової кислоти $H_2N-C_6H_4-COO\cdot CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$; голчасті кріcталки, т. таня = 156°.

Моносульфобензоові кислоти $C_6H_4\begin{matrix}SO_3H\\COOH\end{matrix}$ виробляються оксідацією толюольсульфокислот $C_6H_4\begin{matrix}SO_3H\\CH_3\end{matrix}$ або сульфонуванням бензоової кислоти.

Від орто-сульфо-бензоової кислоти виводиться імід, званий:

Саххарін $C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}NH$, який виробляється з толюолю: сульфонуванням одержиться о-толюольсульфокислота, з котрої амоніаком твориться сульф-амід а оксідацією (каліумперманґанатом) витворюється о-сульфамід бензоової кислоти, який зараз ангідрізується на саххарін:

$$C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}SO_3H\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}SO_2\cdot NH_2\\CH_3\end{matrix} \rightarrow$$

толюоль — о-толюольсульфокислота — толюольсульфамід

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

сульфамід бензоової кислоти — саххарін.

Саххарін є білий кристаллічний порошок, який є 500-крат солодший як цукор і тому уживається єго до солодження.

Єго імідове скуплення має кислі прикмети: єго водень можна заступити металлями. Натріова сіль:

$C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} > NNa$ є 400-крат сосодша як цукор; уживається також до солодження під назвою: кристалльоза.

Гомольоґи бензоової кислоти.

До численних злук цего ряду належать напр. такі:

Толюільові кислоти $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$; є три (o-, m- і p-); ізомерна є:

Фенільоцтова кислота $C_6H_5—CH_2—COOH$, яка витворюється при гниттю протеінів. Білі листочки т. таня = 76°. Від неї виводиться:

Фенільаміноцтова кислота, фенацетурова кислота $C_6H_5—CH(NH_2)—COOH$, яку найдено в кінській мочи а опісля також в людській. Як що дати звірятам фенільоцтову кислоту, виділяється мочою фенільаміноцтова кислота. Білі листки т. таня = 143°.

З цею кислотою є ізомерні:

Амідофенільоцтові кислоти $C_6H_4(NH_2)—CH_2—COOH$, з котрих орто-злука витворює легко ангідрід:

Оксіндоль $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ CH_2 \end{matrix} > CO$ (гл. цей).

Ксільолевих, діметільбензоових кислот $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ є 6; з ними є ізомерні:

Фенільпропіонові кислоти:

β-фенільпропіонова кислота, гідроцинамонова кислота $C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH$; твориться при редукції (воднем) з цинамонової кислоти (гл. дальше); витворюється при гниттю протеінів. Кристалли т. таня = 48·7°.

α-фенільпропіонова, гідр-атропова кислота $C_6H_5—CH \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ витворюється при редукції кислоти атропової (гл. дальше). Оліяста матерія.

Фенільалянін, β-феніль-α-амінопропіонова кислота $C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$ находиться в деяких ростинах і витворюється при розщепленню протеінів кислотами. Має асімметричний атом С і тому є знана в 3. відмінах: правій, лівій і рацемічній. Листочки т. таня = 283°—284°.

Ненасичені кислоти є напр.:

Цинамонова кислота $C_6H_5-CH=CH-COOH$; находиться в стораксу, в бальсамах, толю і перу; голчасті крісталли т. таня = 133°; виступає в 2. стереоізомерних формах, в ціс (I) і транс- (II) формі

I. $\begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-COOH \end{matrix}$

Ціс-форма була помічена трояка: алльоцинамонова кислота і 2 ізоцинамонові кислоти. Усі 3. є ідентичні хемічно; ходить о тріморфію тої самої злуки. Усі ці 3 відміни перемінюються дуже легко одна на другу.

Фенільпропіольова кислота $C_6H_5-C\equiv C-COOH$ може бути вироблена з попередньої; довгі голчасті крісталли т. таня = 137°.

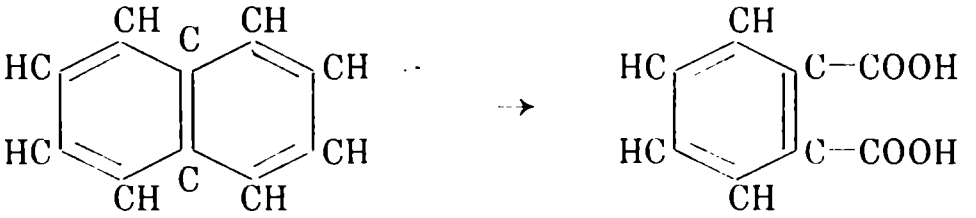
Атропова, α-фенільакрільова кислота, $C_6H_5-C=\begin{matrix} CH_2 \\ COOH \end{matrix}$ витворюється при розкладі атропіну. Таблички, т. таня = 107°.

Більшеситні ароматичні кислоти.

Ці кислоти можуть мати карбоксілї вязані безпосередно на бензольове ядро, або в побічних ланцюгах, або почасти в ядрі а почасти в побічних ланцюгах. Найважнійші з них є фталеві кислоти, які служать до виробу ріжних барвників; також теоретично є вони цікаві. Теж і ці кислоти витворюють однаково як односитні, соли, естери, аміди ітд.

Фталева кислота, бензоль-о-дікарбонова кислота $C_6H_4\begin{matrix} COOH\ 1. \\ COOH\ 2. \end{matrix}$ витворюється при оксідації (азотною кислотою, перманґанатом) ароматичних вуґльоводнів, які мають два побічні ланцюги в поставі орто. Технічно добувається в великій кількости, тому що служить особливо до виробу індіґа і инших барвників: загріванням нафталіну з димлячою сірчаною кислотою (за присутности каталізатора: ґідрарґірісульфату). При реакції редукується

SO_3 на SO_2, який воздухом оксідується знов на SO_3. Оксідація нафталіну діється отже посередно воздушним киснем:



нафталін фтальова кислота.

Ромбічні, лискучі крісталли, роспустні в гарячій воді, алькоголю і етеру. При загріванню відщепляє 1. мол. води і перемінюється на

Фтальангідрід $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$, який крісталлізує в довгих лискучих голках т. таня = 128°.

З фосформентахльорідом не дає, як можнаби сподіватися, сімметричної злуки $C_6H_4\langle{}^{COCl}_{COCl}$, лише

Фталільхльорід $C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$, олій, т. вару = 275°, якого структуру вияснює редукція (цинком і оцтовою кислотою), при котрій твориться:

Фталід $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$, який лугом перемінюється на оксіметільбензоову кислоту:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O + H_2O = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot OH}_{COOH}.$$

Фтальімід $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$ витворюється з фтальангідріду аммоніаком:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + NH_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH + H_2O.$$

Служить до виробу антранільової кислоти, аліфатичних прімарних амінів і амінокислот. Перебіг реакції є напр. такий:

Фтальімід дає з алькоголічним каліовим лугом фтальімідкалій $C_6H_4:C_2O_2:NK$, яке з гальогеналкілями реагує так, що K заступається алкілем:

$$C_6H_4:C_2O_2:NK + JC_2H_5 = C_6H_4:C_2O_2:N\cdot C_2H_5 + KJ.$$

Витворений алкільфтальімід розкладається при загріванню з димлячою сільною кислотою на фталеву кислоту і прімарний амін:

$$C_6H_4:C_2O_2:N\cdot C_2H_5 + 2H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + C_2H_5\cdot NH_2.$$

Фтальангідрід конденсується з фенолями на трифенільметанові барвники, т. зв. фталеїни (гл. ці).

Ізофталева, бензоль-m-дікарбонова кислота $C_6H_4\begin{matrix}COOH\ 1.\\COOH\ 3.\end{matrix}$ виробляється оксідацією m-ксільолю кальціумперманганатом. Тонкі, голчасті кристалли, т. таня = 348·5°, тяжко розпустні. Не витворює ангідриду.

Терефталева, бензоль-p-дікарбонова кислота $C_6H_4\begin{matrix}COOH\ 1.\\COOH\ 4.\end{matrix}$ виробляється оксідацією пара-дісубстітуованих бензолів, напр. p-ксільолю. Аморфний порошок, який сублімує і тане; не витворює ангідріду.

Бензольтрікарбонові кислоти $C_6H_3\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}$ є три:

Трімезінова кислота (1., 3., 5.) витворюється при оксідації мезітілену (стор. 317.); сінтетично можна єї виробити з відповідної трісульфокислоти; ціанкалієм повстає нітріль, який при змиленню дає кислоту; витворюється також при полімерізації пропіольової кислоти. Сублімує при 200°, тане при 380°.

Трімеллітова кислота (1., 2., 4.) витворюється при оксідації кольофонія.

Гемімеллітова кислота (1., 2., 3.) витворюється при оксідації кислоти фенільгліоксільдікарбонової.

Меллітова кислота, бензольгекса-карбонова $C_6(COOH)_6$ находиться в природі в подобі алюмінової соли $C_{12}Al_2O_{12}\cdot 18H_2O$, яка має барву медову або воскову і тому називається медовим камінем; находиться в ложисках бурого вугля. Витворюється при оксідації гексаметільбензолю каліумперманганатом, також при оксідації деревного вугля або графіту димлячою азотною кислотою.

Кристаллізує в білих, тонких голках; при загріванню розкладається і дає при дестілляції з вапном бензоль.

Ароматичні моногідроксі-кислоти.

Ці кислоти мають гідроксіль в бензольовім ядру і виказують прикмети кислот і фенолів; з цеї причини називаються також фенолькислотами Виробляти можна їх численними методами, з котрих важнійші є такі:

1. З ароматичних амінокислот діазотуванням і переміною діазозлук варенням з водою на гідроксізлуки (стор. 338.).

2. З ароматичних сульфонових кислот стопленням з гідроксідами алькаліїв; сульфоскуплення заступається гідроксільом (стор. 350.).

3. Діланням двоокису вугля на алькаліфеноляти при висшій температурі (гл. у саліцілевої кислоти).

4. Діланням тетрахльорвугля на фенолі за алькалічної реакції:

$$C_6H_5\cdot OK + CCl_4 + 4\,KOH = C_6H_4(OH)COOK + 4\,KCl + 3\,H_2O.$$

Оксібензоові кислоти є три: o-, m- і p-кислота:

1. Саліцільова кислота, орто-оксібензоова кислота

$C_6H_4\begin{matrix}OH & 1.\\ COOH & 2.\end{matrix}$ находиться вільна або в подобі метіль-естеру в цвіті спіреів, в гавльтерії і в инших ростинах. Єї можна виробити сінтетично перше згаданими методами, також оксідацією салігеніну і саліцільальдегіду (стор. 374.). Виробляється технічно з натріумфеноляту діланням CO_2:

$$C_6H_5\cdot O\cdot Na + CO_2 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\ COONa.\end{matrix}$$

Реакція залежить на аддиції. Вільна кислота вилучається мінеральною кислотою з одержаної натріової соли. Безбарві голки, т. таня = 155°; тяжко розпускається в студеній воді, легко у горячій і в хльороформу. Ферріхльорідом забарвлюється фіолєтово. Має власности антісептичні і служить тому до консервування середників поживи, але є трохи отруйлива. Служить також до виробу барвників і як лік: Acidum salicylicum, особливо в подобі ріжних солий: візмуту, ртути, літіа і и.; офіцінальний пречарат є Natrium salicylicum.

Витворює 2 ряди деріватів: як кислота дає естери, хльорід ітд., як феноль етери ітд.

Сальоль, фенільестер саліцільової кислоти $C_6H_4\begin{matrix}OH\\ CO\cdot O\cdot C_6H_5\end{matrix}$ виробляється учинком $POCl_3$ (або $COCl_2$) на мішанину еквівалєнтних кількостий натріум-саліциляту і -фенояту:

$$2\,C_6H_4{<}^{OH}_{COONa} \quad | \quad 2\,C_6H_4{<}^{OH}_{CO\cdot O\cdot C_6H_5}$$
$$2\,C_6H_5\cdot ONa \quad | \quad 3\,NaCl$$
$$POCl_3 \quad | \quad PO_3Na.$$

Має власности антісептичні і служить як лік. Ромбічні таблички, т. таня = 42°.

До терапевтичних цілий поручено також:

Трібромсальоль, кордоль $C_6H_4{<}^{OH}_{CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_3}$ 1. 2.

Саліцільфенетідін, саліфен $C_6H_4{<}^{OH}_{CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}$ 1. 2.

Крезальолі $C_6H_4{<}^{OH}_{CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$ 1. 2.

Аміленоль, саліцільамільестер $C_6H_4{<}^{OH}_{CO\cdot O\cdot C_5H_{11}}$ 1. 2. і и.

Аспірін, ацетільсаліцільова кислота $C_6H_4{<}^{O\cdot CO-CH_3}_{COOH}$ 1. 2. витворюється діланням ацетільхльоріду на саліцільову кислоту. Крісталли т. таня = 128°, мало у воді розпустні.

2. **Мета-гідроксібензоова кислота** $C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$ 1. 3. витворюється з m-хльорбензоової кислоти гідроксідом каліовим і и. Мікроскопічні таблички, т. таня = 200°; не забарвлюється ферріхльорідом.

3. **Пара-гідроксібензоова кислота** $C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$ 1. 4. витворюється з ріжних живиць (бензое, альое і и.) стопленням з гідроксідом каліовим; моноклінні прізми (з 1. мол. H_2O), т. таня = 210°.

Метільетер цеї кислоти є:

Анізова кислота, р-метоксібензоова кислота $C_6H_4{<}^{O\cdot CH_3}_{COOH}$ 1. 4. витворюється при оксідації анізолю і сінтетично. Крісталли т. таня = 185°.

Пара-оксі-фенільоцтова кислота $C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2-COOH}$ 1. 4. находиться в мочи і витворюється при гниттю протеінів.

Пара-оксі-фенільпропіонова, гідропаракумарова кислота $C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2-CH_2-COOH}$ 1. 4. витворюється з тірозіну (гл. дальше), при гниттю протеінів і находиться також в мочи. Моноклінні крісталли, т. таня = 128°.

Тірозін, пара-оксі-феніль-α-амінопропіонова кислота, пара-оксіфенільалянін $C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH(NH_2)-COOH}$ 1. 4. находиться в старім сирі (τυρος звідси назва), панкреатичній залозі і и. і витворюється як продукт розщеплення усіх протеінів і богатьох альбуміноідів діланням гідролітичних середників. Находиться в змісті кишок при травленню протеінів і виділяється мочою при прудкім занику печінки і при затроєнню фосфором. Сінтетично вироблено тірозін з пара-оксібензальдегіду конденсацією з гіппуровою кислотою на пара-оксі-бензоільаміноцинамонову кислоту $C_6H_4<^{CH=C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)-COOH}$, з котрої редукцією (натріум-амальгамом) витворюється бензоільтірозин $C_6H_4<^{CH_2-CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)-COOH}_{OH}$, який при змиленню дає тірозін:

$$C_6H_4<^{CHO}_{OH} + H_2N-CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)-COOH - H_2O \rightarrow C_6H_4<^{CH=C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)-COOH}_{OH} + 2H \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4<^{CH_2-CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)-COOH}_{OH} \rightarrow C_6H_4<^{CH_2-CH(NH_2)-COOH}_{OH} + C_6H_5\cdot COOH.$$

Цей сінтетичний тірозін є рацемічний, але можна єго розщепити на ліво- і право-тірозін. Тірозін з протеінів вироблений є ліво-злука. Довгі, тоненкі, голчасті кристалли, звичайно скуплені на сніпки; т. таня = 235°; є у воді майже зовсім нерозпустний, але розпускається легко в алькаліах і мінеральних кислотах.

При квашенню тірозіну з цукром і дріжджами витворюється:

Тірозоль, р-оксіфеніль-етільалькоголь

$C_6H_4<^{CH_2-CH_2-OH}_{OH}$, який кристаллізує в білих голочках; тане при 93°. Витворюється завсігди при життєвім процесі дріжджів і находиться майже у всіх напитках, які виробляються алькоголічним квашенням (в пиві, вині і и.). З тірозіну відщеплений аммоніак (побіч CO_2) спотребують дріжджі (пор. стор. 68.). Загріванням тірозіну на 270° і при довго треваючім діланню пептичних і тріптичних ензімів витворюється з тірозіну:

Тірамін, р-оксіфенільетільамін $C_6H_4<^{CH_2-CH_2\cdot NH_2}_{OH}$, засада, яка є отруйлива.

Ненасичені ароматичні гідроксікислоти

є напр. такі:

Гідроксіцинамонові, або **кумарові кислоти**

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH{=}CH-COOH\end{matrix}$$

Орто-оксіцинамонова, ортокумарова або **кумарінова кислота** істнує в двох стереоізомерних формах: кумаріновій кислоті відповідає конфіґурація I, ортокумаровій II:

$$\text{I,}\quad \begin{matrix}H-C-C_6H_4\cdot OH\\ \|\\ H-C-CO\cdot OH\end{matrix}\qquad\qquad \text{II,}\quad \begin{matrix}H-C-C_6H_4\cdot OH\\ \|\\ HO\cdot OC-C-H.\end{matrix}$$

Кумарінова кислота є постійна лише в розчині або в подобі солий, але як що з них увільниться, перемінюється зараз на ангідрід:

$$\text{Кумарін}\quad \begin{matrix}H-C-C_6H_4\\ \|\\ H-C-CO\end{matrix}>O+H_2O.$$

Ортокумарова кислота (II) є постійна також вільна; находиться в жовтім окладнику (Melilotus officin.), крісталлізує в довґих голках, т. таня $=208^0$.

Кумарін, який має структуру перше наведену, є запашною матерією марянки пахучої, Asperula odorata. Сінтетично вироблено кумарін напр. з саліцільальдегіду загріванням з ангідрідом оцтової кислоти і з натріумацетатом: витворюється ацетількумарова кислота, з котрої по відщепленню оцтової кислоти повстає кумарін:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}\longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot OC-CH_3\\CH{=}CH-COOH\end{matrix}\longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}O-CO\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}$$

саліцільальдегід ацетількумарова кисл. кумарін.

Як що замість ангідріду оцтової кислоти і натріумацетату вжити при цій реакції їх гомольоґів (ангідріду пропіонової або масляної кислоти і и.), витворюються гомольоґічні кумаріни.

Кавова кислота є дігідроксіцинамонова кислота

$$C_6H_3\begin{cases}(OH)_2 & 1,2.\\ CH{=}CH-COOH & 4.\end{cases}$$ Ізомерна є:

Умбелльова кислота, дігідроксіцинамонова кислота $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2 & 1,3.\\ CH{=}CH{-}COOH & 4.\end{cases}$, яка вільна перемінюється на:

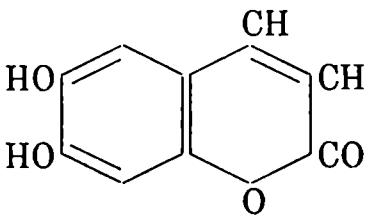
4-оксікумарін, зв. **умбеліферон** $HO\cdot C_6H_3\begin{cases}O{-}CO\\ \quad\;\; |\\ CH{=}CH\end{cases}$ який находиться в корі вовчого лика (Daphne mesereum). Сінтетично виробляється анальоґічно як кумарін, лише замість саліцільальдегіду треба взяти резорцільальдегід.

Істнують також діоксікумаріни, які є ізомерні:

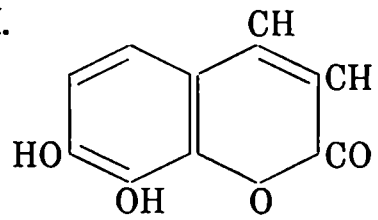
Ескулетін I і

Дафнетін II:

I.



II.



Оба витворюються при розкладі ґлюкозідів ескуліну згл. дафніну; перший находиться в кінськім каштанови, другий у вовчім лику.

Ароматичні алькогольо-, альдегідо- і кетокислоти.

Міґдалова, фенільґлікольова кислота $C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$. Ліво-кислота витворюється при розкладі аміґдаліну сільною кислотою. Сінтетично витворюється рацемічна злука діланням ціановодня на бензальдегід і змиленням витвореного ціангідріну:

$$C_6H_5\cdot C\begin{cases}O\\ H\end{cases} + HCN \longrightarrow C_6H_5\cdot C\begin{cases}OH\\ CN\end{cases} \longrightarrow C_6H_5\cdot CH(OH){-}COOH.$$

Крісталли, т. таня = 133°. Ізомерна є напр.:

Орто-оксіметіль-бензоова кислота $C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot OH & 1.\\ COOH & 2.\end{cases}$, яка легко перемінюється на ангідрід:

Фталід $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\ CO\end{cases}\!\!>O.$

Оксіміґдалова кислота $C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH{-}COOH\\ \;\;|\\ \;\;OH\end{cases}$ була найдена в мочи при прудкій атрофії печінки.

Оксігідро-пара-кумарова кислота $C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH(OH)-COOH}$ була найдена в мочи кріликів після подання їм тірозіну.

Тропова, α-феніль-β-оксіпропіонова кислота $C_6H_5-CH<^{CH_2\cdot OH}_{COOH}$ витворюється при розкладі атропіну. Призматичні кристалли.

Бензоільмуравинна, фенільґліоксільова кислота $C_6H_5-CO-COOH$ витворюється при оксідації міґдалової кислоти, змиленням бензоільціаніду $C_6H_5-CO-CN$ і и.; є типічною кетокислотою.

Орто-амідо-бензоільмуравинна, ізатінова кислота $C_6H_4<^{NH_2}_{CO-COOH}$ (1. 2.) витворюється при редукції нітрозлуки і дає при загріванню розчинів ангідрід ізатін (гл. цей).

Бензоільоцтова кислота $C_6H_5-CO-CH_2-COOH$ є аналогічна ацетоцтовій кислоті.

Альдегідокислота є напр.:

Орто-альдегідо-бензоова кислота $C_6H_5<^{CHO}_{COOH}$.

Ароматичні полігідроксікислоти.

З числених злук цего ряду заслугують на увагу такі:

Протокатехуова кислота $C_6H_3(COOH\ 1.)(OH\ 3.)(OH\ 4.)$ витворюється з ріжних живиць (катеху, бензое, кіно) стопленням з каліовим гідроксідом. З пірокатехіну повстає загріванням з аммонкарбонатом на 140° аммоната, сіль єї:

$$C_6H_4<^{OH}_{OH} + CO_3HNH_4 = C_6H_3(COO\cdot NH_4)(OH)(OH) + H_2O.$$

Кристаллізує в голчастих кристаллах з 1. H_2O, тане (безвода) при 199° і розпадається при цім на пірокатехін і CO_2. Ферріхльорідом забарвлюється зелено; зелений розчин содою синіє а опісля червоніє.

Гомоґентізінова, діоксіфенільоцтова кислота $C_6H_3(CH_2-COOH\ 5.)(OH\ 1.)(OH\ 4.)$ находиться в мочи при т. зв. **алькаптонурії.** Така моч, наслідком присутности згаданої кислоти, забарвлюється на воздусі (особливо, як що придати алькаліїв) буро аж чорно і має

власности редукційні (редукує розчин Фелінґа ітд.). Прізматичні крісталли, т. таня = 147°.

Уролевцінова, діоксіфенільмолошна кислота $C_6H_3\begin{cases}CH_2—CH(OH)—COO\\OH\\OH\end{cases}$ находиться також в мочи при алькаптонурії. Крісталли, т. таня = 130°.

Ґаллюсова кислота $C_6H_2\begin{cases}COOH\ 1.\\OH\ 3.\\OH\ 4.\\OH\ 5.\end{cases}$ находиться в чаю, в сумаху, в цвітах арніки і в богатьох инших ростинах. Виробляється звичайно з танніну загріванням з розрідженими кислотами. Сінтетично можна єї виробити, напр. з бромдіоксібензоової кислоти стопленням з КОН. Творить тонкі, лискучі голчасті крісталли розпустні в кипячій воді, в алькоголю і етеру. При загріванню на 220° розкладається на пірогальоль і CO_2 (стор. 363.). Єї алькалісоли поглинують кисень і забарвлюються буро. З розчинів солий золота і срібла вилучує металлі — тому уживається єї при фотографії. З феррісолями дає синьо-чорний осад (чорнило). Деяких солий і инших деріватів єї уживають як ліків, напр.:

Дерматоль, візмутґаллят, Bismuthum subgallicum $C_6H_2(OH)_3—CO_2(BiO)\cdot H_2O$ має антісептичні власности.

Аіроль, візмутоксійодідґаллят $C_6H_2(OH)_3—CO_2\cdot Bi<\begin{matrix}OH\\J.\end{matrix}$

Ґалліцін, метільестерґаллюсової кислоти $C_6H_2(OH)_3—CO\cdot O\cdot CH_3$ служить в очній терапії, і и.

Орселлінова кислота $C_6H_2\begin{cases}COOH\ 1.\\OH\ 2.\\OH\ 4.\\CH_3\ 6.\end{cases}$, добувається з обрісників (Lichenes). Безбарві голчасті крісталли, т. таня = коло 170° (за розкладу). Метілюванням витворюється з неї:

Евернінова кислота $C_6H_2\begin{cases}COOH\ 1.\\OH\ 2.\\O\cdot CH_3\ 4.\\CH_3\ 6.\end{cases}$, яка повстає при розщепленню евернової (гл. дальше) і подібних кислот, котрі находяться в ріжних обрісниках.

Депсіди.

E. Fischer виробив сінтетично естеричні злуки фенолькарбонових кислот, в котрих карбоксіль одної молекули є естерично сполучений з фенольовим гідроксільом другої

молєкули і назвав ці злуки, **„депсідами“** від δέψειν = гарбувати, тому що вони мають подібні власности як матерії уживані до гарбування. Анальогічно як відріжняються ді-, трі-, тетра-полі-пептіди (стор. 213.) а так само полі-саххаріди, істнують також ді-, трі- тетра-, ітд. депсіди відповідно до числа молєкул фенолькарбонових кислот сполучених разом, напр.:

Дідепсід р-оксібензоової кислоти

$$HO—C_6H_4—CO—O\cdot C_6H_4—COOH,$$

Трідепсід р-оксібензоової кислоти

$$HO—C_6H_4—CO—O\cdot C_6H_4—CO—O—C_6H_4—COOH.$$

Метода виробу депсідів залежить на тім, що з фенолькарбонових кислот виробляються їх хльоріди (фосфорпентахльорідом), але тому що фенольовий гідроксіль при цім реаґував би теж і на єго місце вступив би хльор, треба єго наперед охоронити прилученням якогось скуплення: карбометоксі-скуплення або ацетілю. Карбометоксі-злуки повстають діланням хльорвугляного метільестеру $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot Cl$ на фенолькарбонові кислоти за присутности алькаліїв; напр. з оксібензоової кислоти витворюється так дуже легко карбометоксі-р-оксібензоова кисдота:

$CH_3\cdot CO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COOH$. Ці злуки перемінюються фосфорпентахльорідом на хльоріди, які з фенолькарбоновими кислотами в алькалічнім розчині (фенолятами солий) сполучуються на соли карбометоксідепсідів, напр.:

$$CH_3\cdot CO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot Cl + Na\,O\cdot C_6H_4\cdot COONa =$$
$$= CH_3\cdot CO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COONa + NaCl.$$

З витвореної соли увільняється кислота мінеральною кислотою; опісля відщеплюється карбометоксі-скуплення дуже легко: діланням розріджених алькаліїв.

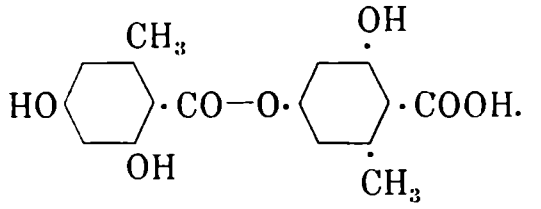
Замість карбометоксі-злук уживав Fischer опісля з добрим успіхом ацетільованих фенолькарбонових кислот.

Цею методою виробив E. Fischer ріжні депсіди сінтетично як також депсіди, що находяться в обрісниках: лєканорову і евернову кислоти (гл. далі).

Депсіди розкладаються алькаліями при звичайній температурі на складові части; дідепсіди ґаллюсової, протокахуової і деяких инших кислот вилучують з розчинів желятини і хінін-ацетату осади подібно як гарбники.

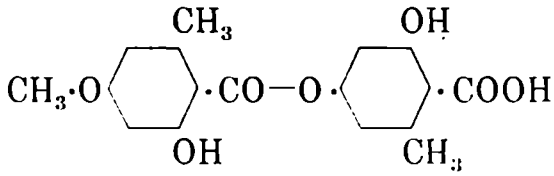
До депсідів, до тепер найдених в природі, належать обі перше згадані кислоти, які находяться в обрісниках:

Леканорова, р-ді-орселлінова кислота, є дідепсід, котрому відповідає структура:



Цю кислоту найдено в ріжних обрісниках а E. Fischer виробив її сінтетично перед тим згаданими методами. Розпускається у воді дуже тяжко, в етеру трохи легше; т. таня = коло 166° за розкладу.

Евернова, монометіль-леканорова кислота має метоксіль в поставі пара супротив депсідового скуплення. Була також сінтетично вироблена; структура:



Гарбники або дубила.

Так називаються ростинні матерії, які сполучуються з звіриними шкірами. Хемічно є вони дуже ріжнороді. Найліпше до тепер досліджені є гарбники таннінові, які можна вважати за ацільові злуки цукрів з фенолькарбоновими кислотами.

Найважнійшим гарбником є:

Таннін, званий також дубильною кислотою. Є дериватом ґаллюсової кислоти. Виробляється найліпше з дубівок, патольогічних наростів на листю і галузках дубових, котрі витворюються по ужаленню осою Cynips gallae tinctoriae. Таннін находиться також в богатьох инших ростинах, напр. в сумаху, чаю і тому є теж в екстракті чайовім, у вині і и. Чистий таннін є безбарвий, аморфний, лискучий порошок, легко розпустний у воді, тяжко в алькоголю і етеру. Водний розчин має гіркавий терпкий, звязкий (адстрінґуючий) смак; забарвлюється феррі солями темносиньо аж чорно і з цеї причини уживається до виробу атраменту. Звіринні шкіри віднімають розчинам таннін і перемінюються на „вичинені“ шкіри. Розчини протеінів і алькальоідів витворюють з таннином осади і тому є таннін дуже чутливим реаґенсом на згадані злуки.

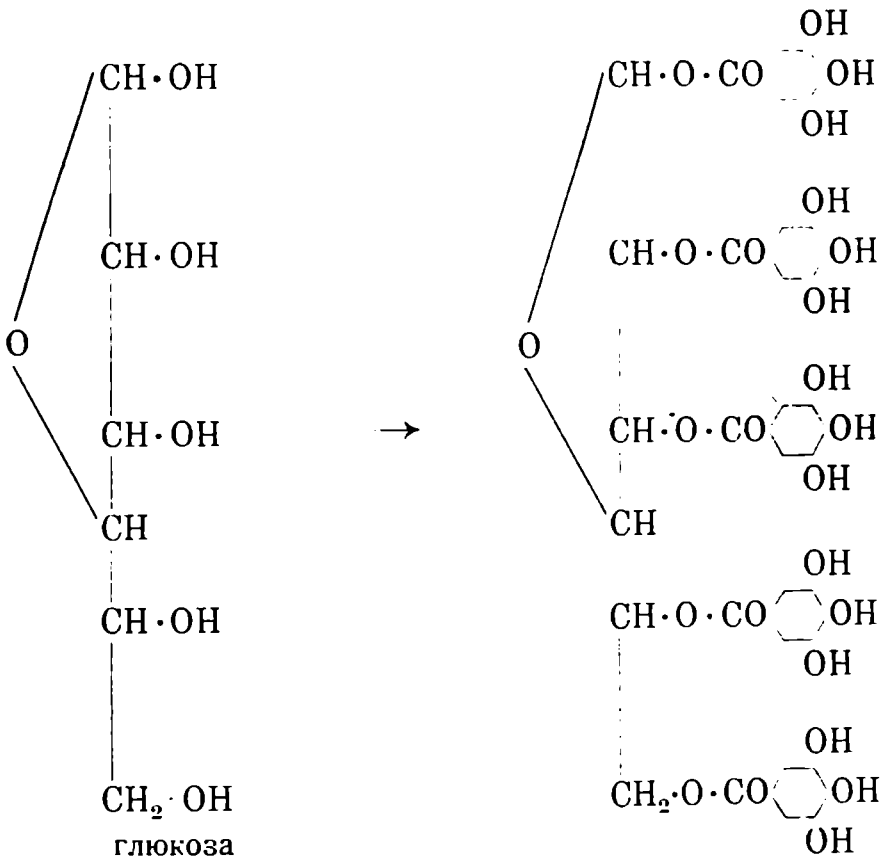
Головні основи констітуції „хінського“ танніну з дубівок Rhus semialata і „турецького“ танніну з дубівок Quercus tinctoria

вияснив E. Fischer і показав, що є це естеричні злуки ґлюкози з фенолькарбоновими кислотами, згл. з їх депсідами, особливо злуки галлюсової кислоти, ґалльоільові злуки. В хінському ревеню (Rheum) найдений т. зв. ґлюкоґаллін є ґалльоіль-β-ґлюкоза $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, котру вироблено теж сінтетично.

Хінський таннін складається головно мабуть з пента-m-дігалльоіль-ґлюкози яку вироблено, сінтетично:

$$[(HO)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot (HO)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CO]_5 \cdot C_6H_7O_6.$$

Пентаґалльоільґлюкоза має детайльний узір такий:



глюкоза

пентаґалльоільґлюкоза.

Турецький таннін має ще инші складові части, але містить найбільшу часть галлюсової кислоти як ґалльоіль-ґлюкозу, лише кількість цеї кислоти в пропорції до цукру є далеко менша.

Гамамелі-таннін з кори Hamamelis Virginica складається мабуть з ді-ґалльоіль-гексози; ця гексоза не є ґлюкоза.

Окрім танніну є в ростинних ще инші гарбники, які мають подібні власности як таннін, але мають инший склад і иншу структуру. Декотрі з цих до тепер мало досліджених злук є ґлюкозіди ґаллюсової згл. инших подібних кислот. До цих гарбників належить напр. хіновий (з кори родів Cinchona), кавовий

(зі зерен кавових, і и.), катехуовий (з катеху), кіновий (з кіно), властиве дубило (з кори дубової) і и.

Танніну уживається в терапії (Acidum tannicum, Tannin um); також деякі злуки єго є ліками, напр.:

Танналь, алюміній таннат, вироблений з алюміній-сульфату і танніну при неутралізації аммоніаком; жовтий порошок;

Aluminium borico-tannicum: з розчину танніну, бораксу і алюміній сульфату; сивожовтий порошок;

Hydrardyrum tannicum oxydulatum з меркуронітрату і танніну; буро-зелений порошок;

Танніґен є мабуть діацетільтаннін, і и.

Дещо про гарбарство.

Сира звіринна шкіра гниє скоро а висушена твердне. Гарбуванням „вироблена“ або „вичинена“ шкіра не гниє і суха є гнучка. Є три роди гарбування: гарбникове (дубильне), мінеральне і олійове. Лише при першім уживається гарбинків або дубил, о котрих була перед тим бесіда; при мінеральнім гарбуванню гарбується галуном, хромоксідом і иншими мінеральними матеріами; при олійовім масними оліями.

Найважнійше є гарбування за помочю гарбників або дубил з кори дубової, соснової, ялинової, модринової, березової, вербової; також з дерева квебрахового (з Аргентіни), яке містить аж 20% гарбників, каштанового і дубового. Цих матеріалів уживається до гарбування. Давніще гарбувано просто лише корами; в новійшім часі добувають гарбники а саме в подобі екстрактів, котрими шкіри теж гарбують і то далеко скорше як корами. Ці екстракти виробляють зі згаданих матеріалів вилугуванням горячою водою і випарованням розріджених розчинів.

З трьох верстов, з яких складається шкіра (верхня: личко, середня: заживок і спідня: ніздря), служить лише середня (заживок) до виробу вичиненої шкіри; обі инші треба відсторонити: верхню учинком хемікалій (вапяного молока, сульфідів) або слабим гниттям і опісля зішкрабанням; спідню часть відрізують.

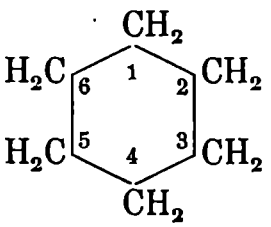
Так приготовані шкіри гарбують, дубять з меленою корою: вкладають до ям на переміну верстви шкір і верстви меленої кори і опісля ями наповнюють водою. По 6—8 тиждних дубила перейшли на шкіру, але вона не є ще вичинена. Процес гарбування треба повторити 3 аж 5 разів, і то так, щоби було що раз більше дубил при гарбуванню. Другий раз лишають шкіри в ямах 3—4 місяці, третий раз 6—7 місяців, так що це гарбування або дублення треває у тонких шкір $1^1/_2$, у грубих аж 3 роки.

Як що уживається перше згаданих екстрактів, треває гарбування лише 2—3 тижднів, згл. 10—12 тижднів.

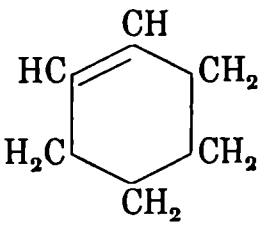
З штучно вироблених гарбників є поки що в уживанню кондензаційні продукти формальдегіду з фенольсульфокислотами. Інші препарати, штучно вироблені, о котрих була бесіда, є занадто дорогі, так що не є можливо їх уживати при гарбуванню.

Гідроароматичні злуки.

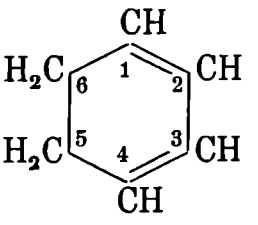
Ці злуки можуть витворитися з бензолю і єго деріватів адділією водня, як уже перед тим було не раз згадано. Є це злуки ціклічні так як бензольові, але вони виказують в хемічнім напрямі ріжниці від бензольових злук і є подібні до аліфатичних, особливо до метілєнових злук (стор. 300.). Бензоль може прийняти 6, або 4, або лише 2 атоми водня і витворити цим способом гекса-, або тетра-, або ді-гідробензоль; гекса- і тетра-гідробензоль є лише один, тимчасом коли дігідробензоль може являтися в 2. ізомерних формах, відповідно до постави подвійних вязань. Цим злукам відповідають такі формули:



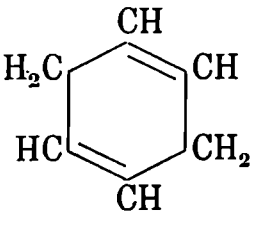
гексагідробензоль



тетрагідробензоль



△ 1, 3-дігідробензоль



△ 1, 4-дігідробензоль.

Деріват тетра- і дігідробензолю можуть являтися в численних ізомерних формах, які означуються так, що означується постава подвійних вязань, напр. △ 1 значить подвійне вязання між атомами С 1 і 2, △ 3 значить подвійне вязання між атомами С 3 і 4 ітд.

Гексагідробензолі не мають подвійних вязань і тому їх хемічні власности близяться власностям параффінів; тегра- і ді-злуки мають одно, зглядно 2. подвійні вязання і їх власности відповідають олєфінам.

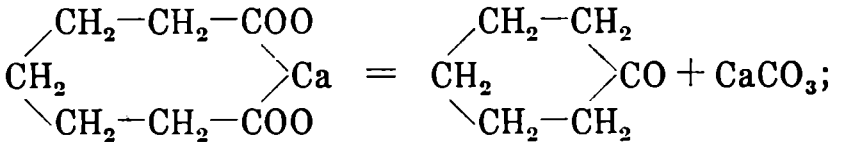
Гідроароматичні вугльоводні і їх деріват.

Вугльоводні цего ряду находяться гойно в кавказськім мінеральнім олію. При дестілляції єго одержиться фракція т. зв. нафтенів, яка складається з мішанини їх, але головно з ціклопентанів і ціклогексанів.

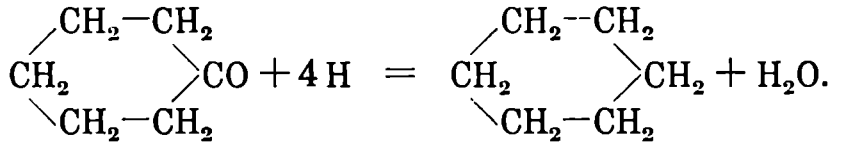
Вироблять можна гексаметілєнові злуки ріжними методами, о котрих уже була нераз згадка, а саме:

Гідруванням бензольових злук: проводженням пар їх, змішаних з воднем через загрітий спорошкований нікель.

З аліфатичних злук; напр. гексаметілєн витворюється з вапняної соли n-пімелінової кислоти: дестілляцією цеї соли твориться кетогексаметілєн, який при редукції перемінюється на гексаметілєн:

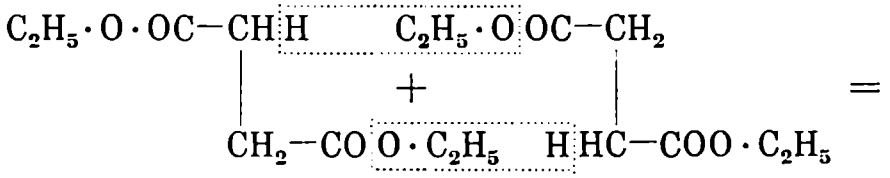


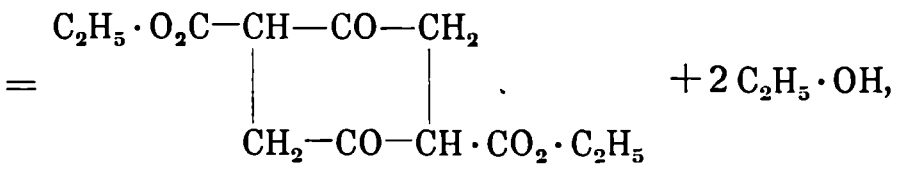
Ca-сіль n-пімелінової кисл. кетогексаметілєн



гексаметілєн.

Дерівати гексаметілєнові витворюються також „естеровою кондензацією“: з 2. молєкул етільестеру янтарового витворюється етільестер сукцінільянтаровий:





т. є. дікетогексаметілєндікарбоновий естер, з котрого можна виробляти дальші дерівати гексаметілєну.

При сухій дестілляції камяного вугля у вакуу витворюється т. зв. вакуовий дьоготь, з котрого відділено 2 вугльоводні, котрі найдено також в канадськім мінеральнім олію. Один є тетраметіль-цікльогексан, другий мабуть пентаметіль-цікльогексан.

Гексагідробензоль, гексаметілєн, цікльогексан, нафтен C_6H_{12} виробляється сінтетично передтим назначеними методами і находиться гойно в кавказськім мінеральнім олію. Безбарва теча; має запах бензіну, т. вару = 81°. Оксідується легко на адіпінову кислоту.

Бензольгексахльорід $C_6H_6Cl_6$ з хльору і бензолю.

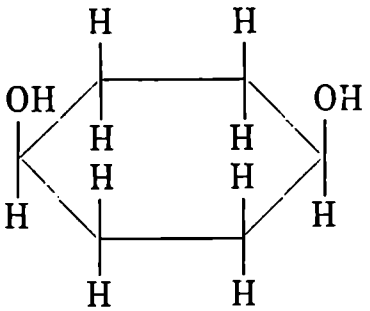
Монохльоргексаметілен $C_6H_{11}Cl$, теча, т. вару = 162° і

Монобромгексаметілен $C_6H_{11}Br$, теча, т. в. = 180° витворюються з гексаметілєну діланням гальогенів. Алькоголічний розчин каліумгідроксіду відщеплює з них гальоводень і твориться:

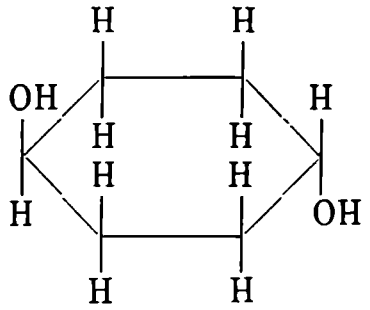
Тетрагідробензоль C_6H_{10}; безбарва теча, запаху по нафті, т. вару = 84°.

Гексагідрофеноль, цікльогексаноль $C_6H_{11}\cdot OH$ витворюється при проводженю мішанини пари фенолю і водня через спорошкований нікель при 140°—160°. Теча, т. вару = 160·5°; при охолодженню тужавіє на білу масу, яка тане при 20°. Гальові кислоти витворюють перше згадані моногальоцікльогексани. При загріванню з оксалевою кислотою відщеплює воду і дає тетрагідробензоль.

Хініт, 1, 4-**цікльогександіоль** $C_6H_{10}(OH)_2$ витворюється з р-дікетогексаметілєну (стор. 399.) редукцією. Істнує в 2. стереоізомерних формах (анальогічних фумаровій і малєіновій кислотам, стор. 188.), яким відповідають такі конфігурації:

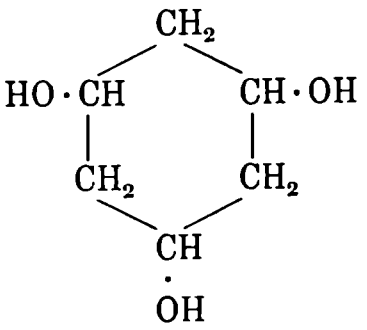


ціс-хініт, т. т. = 102°

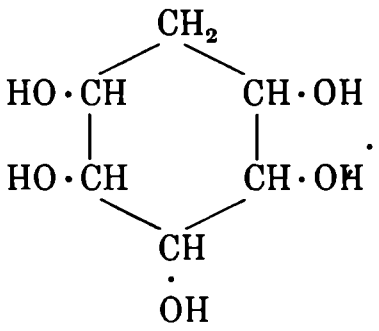


транс-хініт, т. т. = 139°.

Фльороглюціт, 1, 3, 5-**цікльогексантріоль** $C_6H_9(OH)_3$ повстає редукцією натріумамальгамом з фльороглюціну; єго формула:



Кверціт, цікльогексанпентоль $C_6H_7(OH)_5$ находиться в подобі право-злуки в дубівках (quercus = дуб); крісталли т. таня = 235°. Формула:



Інозіт, цікльогексангексоль, гексаоксігексагідробензоль $C_6H_6(OH)_6$ є знаний в 4. відмінах. З цих відмін є біольоґічно найважнійший:

i-**інозіт, мезоінозіт,** фазеоманніт, дамбозіт, який є оптично нечинний і не може бути розщеплений на чинні відміни.

Давніще вважано єго за гексозу, тому що має однакову емпіричну формулу як ґлюкоза $C_6H_{12}O_6$ і що є солодкий.

Є дуже розповсюджений в тілі ростиннім і звіриннім: находиться в виноградних грознах, гойно в неспілім бобі і и. ростинах; в звіриннім тілі є єго найбільше в мязиву, особливо серцевім, в печінці і инших органах. Виробляється з екстракту мясового або з неспілого бобу. Ромбоедричні крісталли з 2. мол. H_2O. Безводий тане при 225°, легко розпускається у воді; є нерозпустний в конц. алькоголю і етеру. Розпізнати єго можна такими реакціями:

1. Scherer-ова реакція: трошки іноізиту і нітратової кислоти випарується в порцеляновій мисочці; лишається жовта плямя, яка по відпаруванню з аммоніаком і кальціумхльорідом забарвлюється рожево-червоно.

2. Seidel-ова реакція ріжниться від попередньої цим, що замість кальціумхльоріду береться стронціумацетат; забарвлення є зелене.

3. Gallois-ова реакція. В порцеляновій мисочці відпарується інозіт з ґідраргірінітратом. Лишається (за тепла) рожева плямя. Енергічною редукцією йодоводнем перемінюється на бензоль, феноль і трійодфеноль.

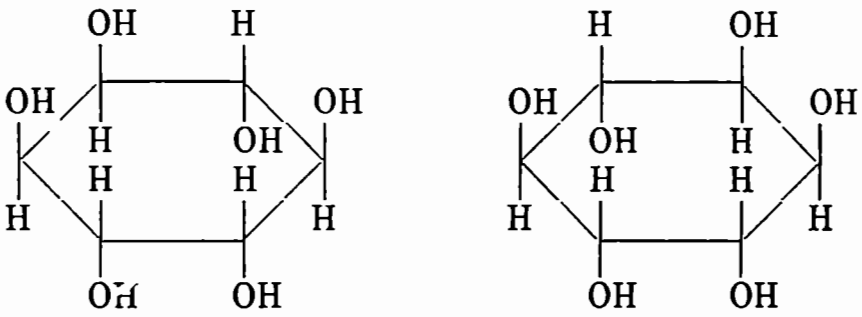
Діметільетер мезоінозіту є дамбоніт $C_6H_6(OCH_3)_2(OH)_4$, який найдено в ґабонськім кавчуку.

d-**інозіт** вироблено з моноетільетеру: піниту $C_6H_5(OH)_5OCH_3$, котрий находиться в живиці pinus lambertina і и.; т. таня = 246°.

l-**інозіт** вироблено таксамо з квебрахіту, теж монометільетеру $C_6H_6(OH)_5OCH_3$, який находиться в квербаховій корі і є оптичним антіподом піниту; т. таня = 247°.

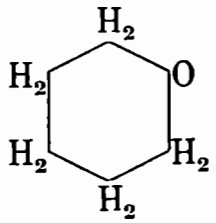
d-+l-**інозіт** повстає змішанням обох актівних форм; т. таня = 253°.

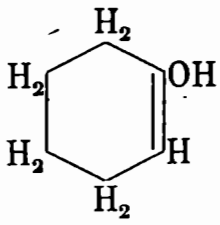
Контрарний оптичний актівітет обох активних інозітів висвітлює Bouveault конфіґураційними формулами, які є дзеркальними образами:



Окрім наведених відмін інозіту предвижує теорія о ціс- транс-ізомерії цих ціклічних злук ще більше ізомерів, але вони поки що не є ще знані.

Кетогексаметілен, цікльогексанон витворюється з кальціумпімелінату (стор. 396.), або оксідацією алькоголю цікльогексанолю. Олійок, т. в. = 155°; пахне мяткою. Реагує в двох тавтомерних формах: як кетон, (I.) і як гідрований феноль: тетрагідрофеноль (II.):

I. 

II. 

Як кетон сполучується з гідроксільаміном, натріумбісульфітом ітд.; як феноль витворює естери, напр. ацетілят ітд.

Пара-дікетогексаметілен, 1, 4-цікльогександіон, тетрагідрохінон

$$CO<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$$

витворюється з сукцінільянтарату етільового (стор. 396.) змиленням і відщепленням CO_2. Крісталли т. таня = 78°.

З альдегідів цего ряду є напр.:

Гексагідробензальдегід $C_6H_{11}\cdot CHO$, теча т. вару = 159°; витворюється при оксідації гексагідробензільалькоголю $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot OH$.

Гексагідро-m-толюольальдегід $CH_3-C_6H_{10}\cdot CHO$, теча т. вару = 178°.

Гідроароматичні карбонові кислоти є напр. такі:

Гексагідробензоова кислота $C_6H_{11}\cdot COOH$ може бути вироблена напр. гідруванням бензоової кислоти і и. Прізми точки таня = 30°—31°, неприємного запаху.

Гомольоги єї находяться в кавказькій нафті: „нафтенові кислоти".

Хінова, гексагідро-тетраоксібензоова кислота $C_6H_7\begin{cases}(OH)_4\\COOH\end{cases}$ находиться в хінових корах, в зернах кави, в цукрових буряках ітд. Ромбічні крісталли т. таня = 162°. Є знана активна і неактівна.

Гідрофталеві кислоти є дуже численні знані: 11 ріжних дігідрофталевих кислот $C_6H_6(COOH)_2$, 4 тетрагідрофталеві кислоти $C_6H_8(COOH)_2$ і 2 гексагідрофталеві кислоти $C_6H_{10}(COOH)_2$. Також від терефталевої і ізофталевої кислоти виводяться гідровані кислоти. Ці злуки являються в ізомерних і стереоізомерних формах подібно як хініт (стор. 397.), т. є. в ціс- і транс-формах.

Терпени і камфори.

До гідроароматичних злук належать також **терпени,** які виводяться від гідрованого цімолю і мають емпіричну формулу $C_{10}H_{16}$. Окрім цего рахуються до терпенів також вугльоводні C_5H_8, т. зв. **гемітерпени,** вугльоводні складу $C_{15}H_{24}$, т. зв. **сесквітерпени** і вугльоводні складу $(C_{10}H_{16})_x$, т. зв. **політерпени.**

Вугльоводні $C_{10}H_{16}$, властиві терпени є дуже розповсюджені в ростинах і творять головні складові части „етеричних оліїв", які находяться особливо гойно в ріжних родах коніфер, авранціацеїв, умбелліферів, круціферів і и.

Побіч терпенів находяться в етеричних оліях звичайно також т. зв. **камфори,** т. є. алькоголі і кетони, які виводяться від терпенів.

Терпени є ненасичені ціклічні вугльоводні, які мають в молекулах два або одно вязання етілєнове і розділюються на 2 головні ряди:

1. Прості моноціклічні терпени з двома етілєновими вязаннями, які є отже почасти гідрованими деріватами бензольовими, дігідроцімолями: лімонен, сільвестрен, терпінен, терпінолєн.

2. Біціклічні (поліціклічні) терпени, які мають в молекулі лише одно етілєнове вязання і складаються з комбінацій кругових сістемів, напр. з кругу гексаметілєнового і тетраметілєнового; сюди належать: пінен, камфен, фенхен.

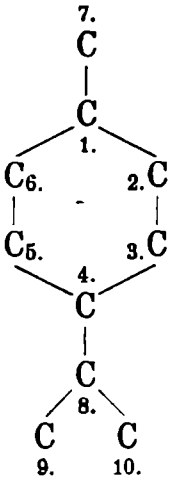
З цих вугльоводнів є лише камфен тугий, усі решта є течи, які киплять при температурах 150° до 180°; не розпускаються у воді і улітають з парами водними. Мають приємний запах; богато з них є оптично активних.

Як злуки ненасичені полімерізуються, сполучуються адціцією з хльором і бромом, з гальовими кислотами, N_2O_3, N_2O_4, NOCl, NOBr і витворюють: нітрозіти, нітрозати, нітрозохльоріди і нітрозоброміди (пор. стор. 40.).

1. Моноциклічні терпени і камфори.

Ці злуки є гідродеріватати цімолю $C_{10}H_{14}$ (стор. 317.) а саме р-цімолю, зрідка мета-цімолю. Відповідно до ступіня гідроґенізації відріжняються дігідроцімолі $C_{10}H_{16}$, тетрагідроцімолі $C_{10}H_{18}$ і гексагідроцімоль $C_{10}H_{20}$. Дігідрозлуки є властиві терпени, тетра- і гекса-гідрозлуки є гідротерпени.

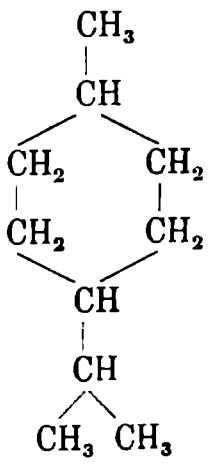
Принята номенклятура є така, що основною злукою вважається гексагідро-р-цімоль, який має назву **ментан**, а-відповідно **„о. н."** називаються тетрагідроцімолі **ментени**, дігідроцімолі (властиві терпени) **ментадіени**.



Щоби визначити поставу субстітуентів або подвійних вязань в молекулі р-цімолю, означується єго атоми С числами 1—10 по взору:

Місце подвійного вязання визначується способом на стор. 395. вказаним; напр. △1 значить подвійне вязання між атомами С 1. і 2.

Ментанові злуки.

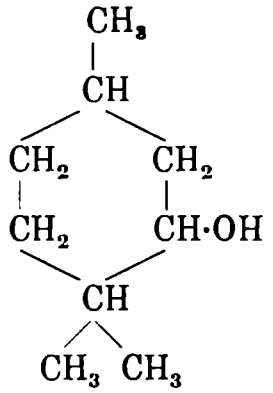


Основний вугльоводень є р-**ментан,** гексагідро-р-цімоль $C_{10}H_{20}$:

Цего вугльоводня не найдено в природі; єго вироблено штучно: гідроґенізацією р-цімолю, терпінену і лімонену (гл. дальше). Кипить між 179°—181°; має власности типічного цікльопараффіну.

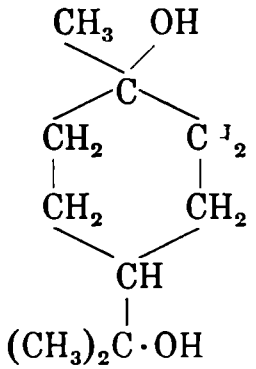
Важні є алькоголі і кетони, які виводяться від ментану. Одновартісний алькоголь є:

Ментоль, 3-ментаноль, мяткова камфора $C_{10}H_{19}OH$; має запах мяткового олію, (з ріжних родів мятки, mentha), який головно складається з ментолю. Крісталли т. таня = 42°, т. вару = 212°, ротує в ліво. При оксідації дає кетон, l-ментон (гл. дальше) при редукції ментан; має власности антісептичні і анестетичні і тому уживається в терапії. — Єго структурним ізомером є 2-ментаноль, карвоментоль, який повстає при редукції карвенону (гл. дальше).

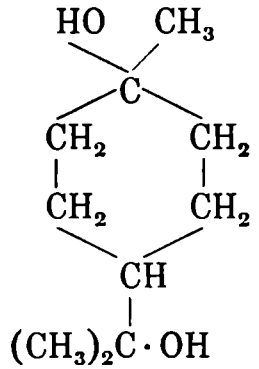


Двовартісний алькоголь є:

Терпін, 1,-8-ментандіоль $C_{10}H_{18}(OH)_2$, який є знаний в 2. стереоізомерних формах: ціс- і транс-:



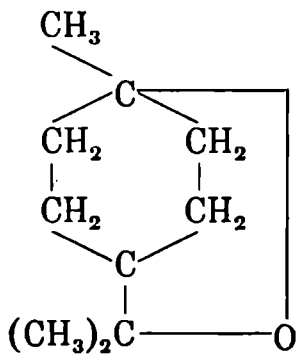
ціс-терпін
т. таня = 104°



транс-терпін
т. таня 157°.

На транс-форму вода не ділає, але ціс-форма сполучується з нею жадібно на **терпінгідрат** $C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O$, який при довгім загріванню пускає воду і перемінюється на ціс-терпін. Варом з розрідженими кислотами тратить 1. або 2. мол. води і витворює ряд продуктів, між котрими є терпінеоль, цінеоль, діпентен, терпінен і и.

Цінеоль є етеричний нутрішний ангідрід ціс-терпіну:



Находиться в богатьох етеричних оліях особливо в цитваровім (з artemisia cina), каєпутовім, евкаліптовім олію і и. Пахне по камфорі, кипить при 177°.

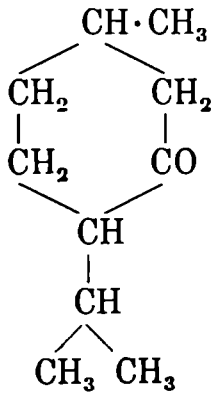
З монокетонів цего ряду є знані 2:

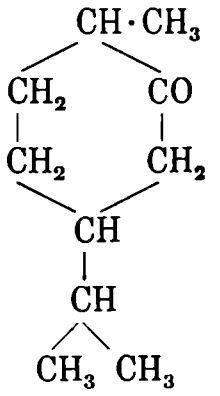
l-**ментон,** звичайний ментон повстає при оксідації l-ментолю; находиться в декотрих етеричних оліях. Теча т. вару

= 208°, пахне ментолем, ротує в ліво. Структурний ізомер єго є:

Карвоментон, тетрагідрокарвон, який повстає при оксідації карвоментолю.

Обом кетонам відповідають такі формули:


ментон

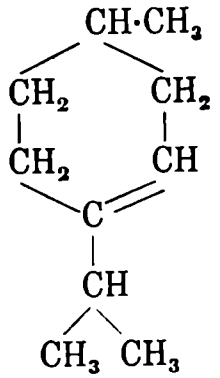

карвоментон.

Ментенові злуки.

З ріжних ізомерних ментенів $C_{10}H_{18}$ є знаний найліпше:

Ментен звичайний р-ментен-3, який витворюється з ментолю загріванням з розрідж. сульфатовою кислотою і и. методами.

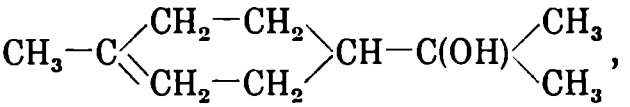
Кипить при 168°, ротує в право. Формула:



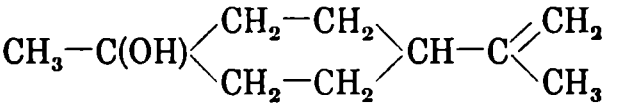
Карвоментен є мабуть р-ментен-1.

Від р-ментену виводяться численні алькоголі $C_{10}H_{17}\cdot OH$, з котрих найважнійші т. зв.

Терпінеолі. Т. зв. течний терпінеоль пахне бозом і тому служить як парфума. Складається з α- і β-терпінеолю. Перший є знаний в подобі право-, ліво- і рацемічної злуки, котрі найдено в етеричних оліях. α-злуці відповідає структура △1-ментеноль-8, β-злуці △8(9)-ментеноль-1:



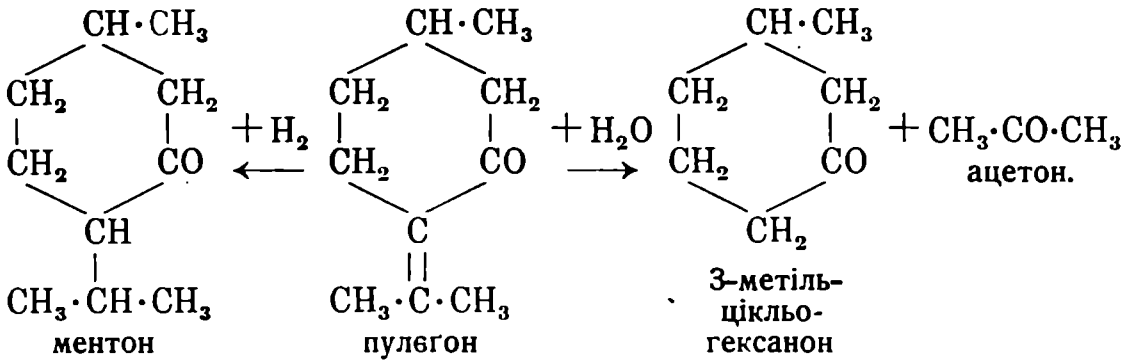
α-терпінеоль



β-терпінеоль.

З кетонів цего ряду є найліпше знаний:

Пулеґон $C_{10}H_{16}O$, △4(8)-ментенон-3 находиться в етер. оліях богатьох лябіатів, особливо mentha pulegium і и.; теча т. вару = 223°, ротує в право. Кетоскуплення має однакову поставу як в ментону, який витворюється з него гідруванням; при загріванню з водою під тиском щепиться на 3-метільціклогексанон і ацетон:

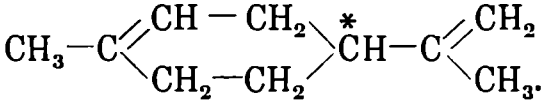


З ряду ментадієнового

можуть вуглеводні, дігідро-р-цімолі $C_{10}H_{16}$ виступати в 14. теоретично можливих відмінах — відповідно до розміщення подвійних вязань, але покищо не є ще усі вони знані.

З цих вуглеводнів є в етеричних оліях ростин дуже розповсюджений:

Лімонен, △1,8-ментадієн:



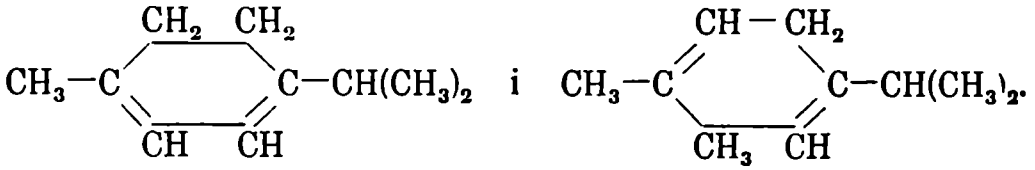
Має асімметричний атом С і є знаний в d-, l- і r-відміні.

d-**лімонен,** карвен, цітрен. гесперіден є в етеричнім олію помаранч, цитрин, кропу, кміну і и.

l-**лімонен** є менше розповсюджений і находиться особливо в олію смерекових і соснових шпильок.

r-лімонен, діпентен, цінен витворюється по змішанню d- і l-злуки і находиться в дуже численних етер. оліях, особливо в олію цитварового насіння (Oleum cinae). Від него виводяться терпін, цінеоль, терпінеоль (пор. ці).

Терпінени відріжняються 2 ізомерні: △1, 3-дігідроцімоль, α-терпінен і △1, 4-дігідроцімоль, γ-терпінен:



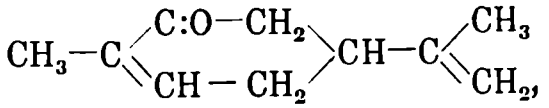
Мішанина обох находиться в ріжних етер. оліях (напр. кардамому, колядри) і витворюється діланням мінеральних кислот, котрі єго не розкладають з инших терпенів і терпенових алькоголів: діпентену, фелляндрену, терпінгідрату, терпінеолю, цінеолю і и. Виробляється найліпше діланням сульфатової кислоти на пінен (терпентиновий олій).

Фелляндрени $C_{10}H_{16}$ відріжняють 2: α-фелляндрен = △1, 5-р-ментадіен, який найдено в ріжних етер. оліях в d-відміні і в l-відміні, і β-фелляндрен = △7, 3-р-ментадіен, який в перве найдено в олію водяного кмину (Phellandrium aquaticum; з відси назва). Є дуже непостійні; наведена констітуція їх стала тепер сумнівною.

Сільвестрен $C_{10}H_{16}$ находиться в шведськім і російськім терпентиновім олію, ротує в право, кипить при 176°. Він є мабуть лімоненом m-цімольового ряду.

З кисневих злук цего ряду є важний кетон

Карвон $C_{10}H_{14}O$, △6, 8-ментадіен-2-он:

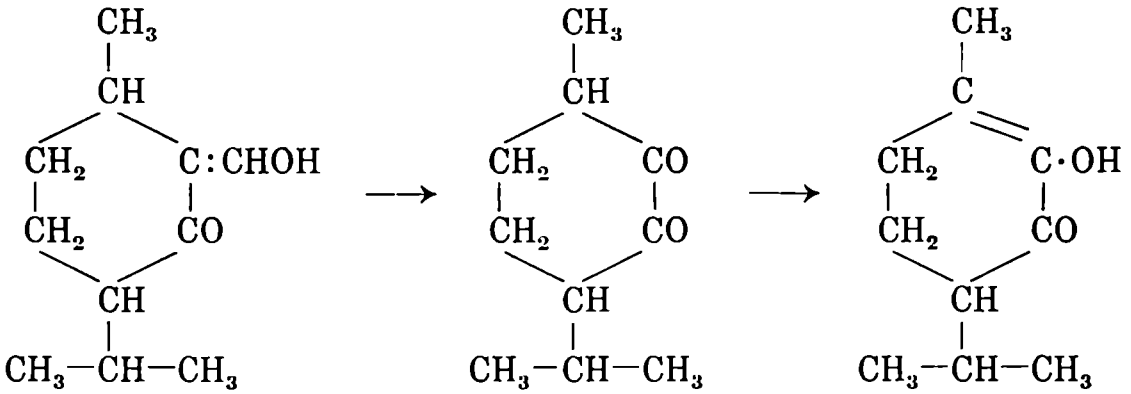


давнійше званий карволь, істнує в відмінах d-, l- і (d+l). з d-карвону складається головно кминовий олій; пахне кміном. Тане при 62° і кипить при 230°. Переміщується легко на карвакроль 2-метіль-5-ізопропільфеноль; при редукції дає карвоментоль (стор. 402.).

З инших злук варт згадати про алькогольо-кетон:

Буккокамфору, △1-ментен-2-оль-3-он $C_{10}H_{16}O_2$, яку найдено в етер. олію родів Barosina. Тане при 83°—84°, кипить при 110°. (при тиску 109 mm.). Сінтетично вироблено єї з оксіметілен-

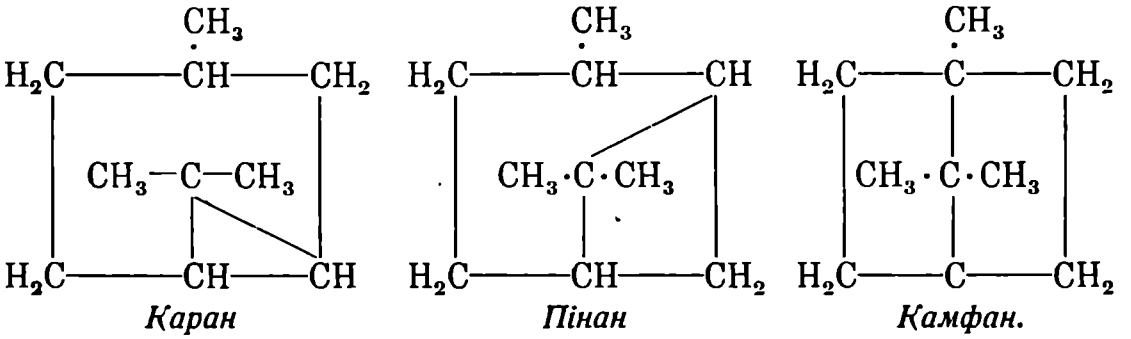
ментону оксідацією на дікетон, з котрого переміщенням атомів повстає буккокамфора:



2. Поліциклічні терпени і камфори.

Основні вугльоводні, від котрих виводяться ці злуки, є по части гіпотетичні і виказують структуру з особливими, т. зв. „мостовими вязаннями“, котрими ріжняться між собою.

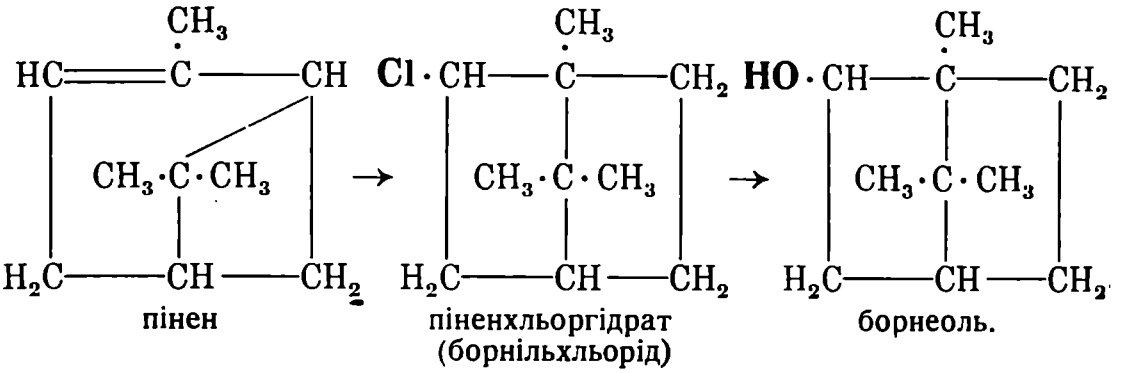
Назви і структури цих вугльоводнів є такі:



Вугльоводні.

Пінен $C_{10}H_{16}$ є головна складова часть етеричного олію шпилькових дерев, т. зв. терпентинових оліїв. Є знаний в d-, l- і r- формі. d-пінен виробляється фракціонованою дестілляцією американського, l-пінен французького терпентинового олію.

Пінен виводиться від пінану, має одно подвійне вязання (сполучується адціцією з 2 атомами Cl або Br.) З хльороводнем дає $C_{10}H_{16}HCl$ піненхльоргідрат, який але зараз переміщенням атомів, згл. „мостового вязання пінанового“ на „камфанове“ перемінюється на борнільхльорід, з котрого заміною Cl на OH витворюється борнеоль (гл. дальше):

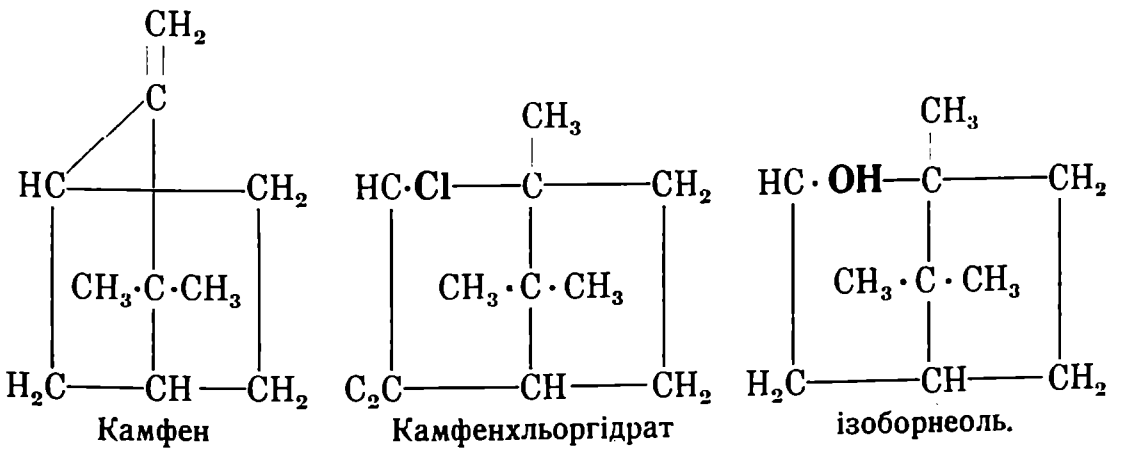


Терпентиновий олій добувається з живиці, яка називається терпентиною, находиться гойно в ріжних родах шишкових (Coniferae) особливо сосен, Pinus і витікає, як що кору цих дерев нарізати. При дестілляції терпентини з парою водною відходить леткий терпентиновий олій і лишається не летка кольофонія. Терпентиновий олій є мішаниною терпенів і складається головно з піненів; безбарва теча, густ. = 0·85—0·91, точка вару = 155°—165°. Ріжні роди (французький, російський, американський, венеціанський і и.) мають ріжні оптичні власности. Напр. американський відхилює рівень полярізованого світла в право, французький в ліво. Терпентиновий олій розпускає гойно живиці і служить до виробу покостів і ляків. На воздусі приймає кисень, густне і перемінюється на живицю.

Камфен $C_{10}H_{16}$ находиться в ріжних етеричних оліях. Істнує в d-, l- і r-формах і витворюється з піненхльоргідрату (борнільхльоріду) відняттям хльороводня (натріумацетатом і оцтовою ледовою кислотою). Туга маса т. таня коло 50°, яка пахне камфорою і терпентиновим олієм.

Констітуція камфену не є ще безпечно вияснена. Дальше є наведена одна з формул. З хльороводнем дає аддіцією камфенхльоргідрат, який є стереоізомером піненхльорідрату (борнільхльоріду).

Єму відповідає алькоголь ізоборнеоль, стереоізомер-борнеолю, о котрім була згадка. Цим злукам відповідають побіч наведені формули:



Камфан $C_{10}H_{18}$ є дігідрокамфен, який витворюється з піненхльоргідрату і камфенхльоргідрату (переміною їх на магнезіові злуки і розкладом цих водою). Повстає також при редукції борнеолю. Є оптично нечинний і сублімує дуже легко. Формула камфану є на стор. 406.).

Алькоголі і кетони:

Борнеоль, борнеокамфора, камфоль $C_{10}H_{17}\cdot OH$. Структурна формула була уже на стор. 407. наведена. Т. таня = 212°. Є знаний в d-, l- і r- формі.

d-**борнеоль** находиться в дуплах старих дерев Dryobalanops Camphora на Борнеу і Суматрі і є також в олію розмариновім.

l-**борнеоль** і r-**борнеоль** находиться в етер. олію аверьяни (Valeriana off.). Штучно може бути вироблений з пінен- і камфенхльоргідрату (стор. 407.)

Борнеоль є секундарним аькогольом і дає при оксідації кетон, т. є. звичайну камфору, котра навпаки при редукції дає борнеоль. Відщепленням води (загріванням з каліумбісульфатом) витворюється камфен.

Ізоборнеоль, о котрім уже перше була згадка, є стереоізомером і витворюється в подобі ацетану загріванням камфену з оцтовою ледовою кислотою і конц. сульфатовою кислотою. Перемінюється досить легко на борнеоль і оксідується на камфору.

Звичайна камфора, японська камфора, d-**камфора,** Camphora $C_{10}H_{16}O$ добувалася до тепер лише з камфорового дерева (Laurus Camphora) в Японії і в Хінах дестілляцією дерева з водою, при чім камфора з водною парою улітає. Відділена камфора чиститься сублімуванням. Біла, проглядна маса, особливого запаху; т. таня = 175°, т. вару = 209°; відхилює рівень полярізованого світла в право.

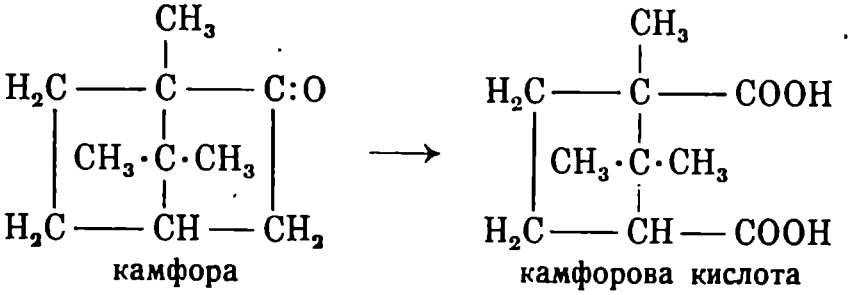
Камфори спотребовується дуже богато до виробу целлюльоіду, вибушних матерій і в терапії. Тому що камфори що раз більше потрібно, став дуже важним штучний виріб камфори з пінену.

l-**камфора,** матрікаріова камфора находиться в олію Matricaria Parthenium. Є оптичним антіподом звичайної (d-) камфори і має зовсім однакові власности як ця.

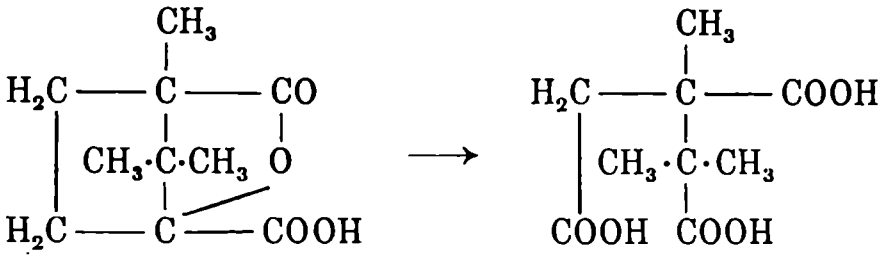
r-**камфора** витворюється змішанням обох антіподів і при оксідації і-борнеолю і і-камфену.

Конституція камфори була по кількадесятилітних дослідах вияснена головно на основі продуктів оксідації, при котрій витворюються: насамперед камфорова кислота $C_{10}H_{16}O_4$, з цеї

камфанова кислота $C_{10}H_{14}O_4$ а на кінець камфоронова кислота $C_8H_{14}O_6$.

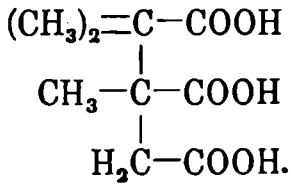


камфора — камфорова кислота



камфанова кислота — камфоронова кислота.

Камфоронова кислота, яка є троситною кислотою, має подібні власности як трікарбалліьова кислота (стор. 198.). Близший дослід показав, що треба єї вважати за триметілтрікарбалліьову кислоту, котру можна писати так:



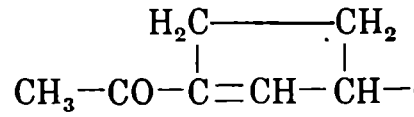
Присутність кетоскуплення в молєкулі камфори виходить з цего, що з гідроксіламіном витворює оксім $C_{10}H_{16}$:N·OH а при редукції дає мішанину секундарних алькоголів борнеолю і ізоборнеолю.

Сінтетично виробляється камфора з пінену, згл. з терпентинового олію переміною на борнеоль, який при оксідації дає камфору, як уже перед тим було згадано. Инша, хоть значно комплікована реакція є сінтеза камфорової кислоти, з котрої при редукції по ріжних перемінах повстає камфора. Треба запримітити, що піненхльоргідрат (стор. 407.), який виглядає подібно як камфора, був названий „штучною камфорою“, але ця назва є зовсім негодяща.

Новійші досліди показали, що т. зв.

Івокамфора має зовсім відмінну структуру від камфори:

виводиться від пятикругу і є △1-ацетіль-(1)-ізопропіль-(3)-ціклопентен:

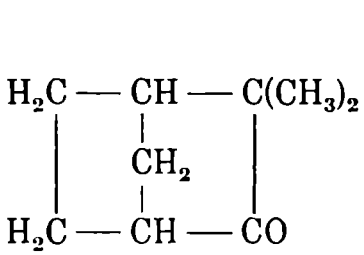


Інші кетони поліціклічних терпенів є:

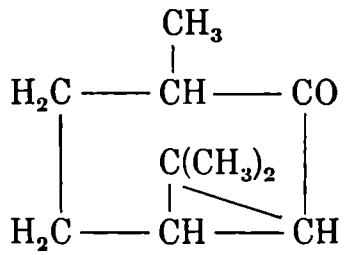
Фенхон, який має власности зовсім подібні до камфори і находиться в подобі d-злуки в кроповім, в подобі l-злуки в туйовім олію; тане при 5°, кипить при 192°—194°.

Карон є кетоном гіпотетичного вугльоводня карану (стор. 406.); єго вироблено штучно з карвону; кипить при 100° при тиску низше 15 mm.

Структура цих обох кетонів є така:



фенхон



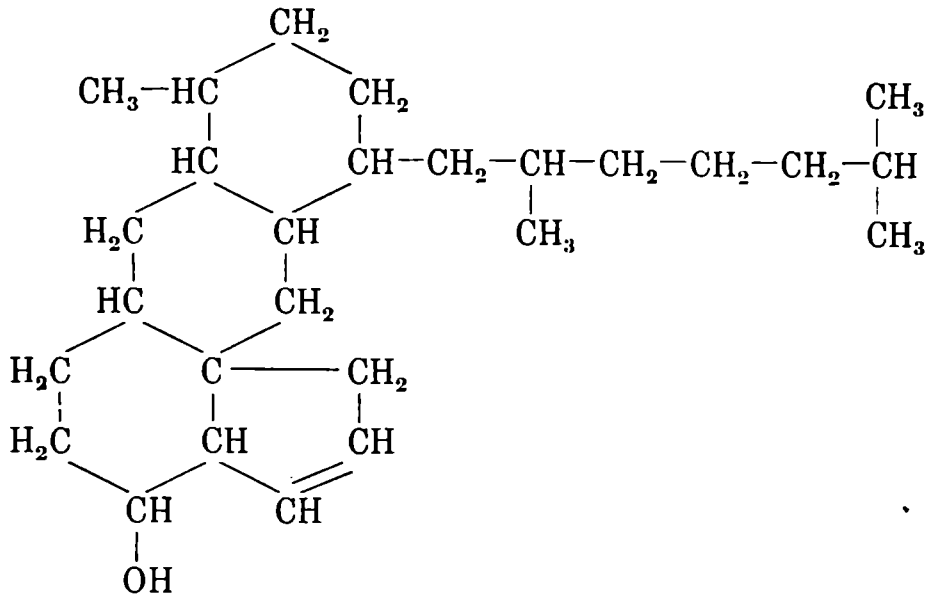
карон.

Стеріни.

До гідроароматичних злук належать також т. зв. **стеріни.** Є це ряд злук, з котрих уже з давна знаний є холєстерін, котрому інші стеріни є менше або більше подібні. Ці злуки є дуже розповсюджені в світі звіриннім і ростиннім і відріжняються на цій підставі на **зоостеріни** і **фітостеріни.** Фітостерінів є дуже богато знаних; у висших звірят є знаний лише холєстерін і деякі продукти з него витворені. У нисших звірят найдено ще інші, відмінні стеріни.

Холестерін $C_{27}H_{46}O$ не розпускається у воді, мало в петрольетеру, алькоголю і ацетону, легко в сірковуглю, бензолю і етеру, з котрого кристаллізує в голках, т. таня = 148·5°.

Холєстерін належить до гідроароматичних злук, але єго конституція не є ще поки що докладно вияснена, хоть була предметом дуже численних дослідів. З цих дослідів виходить, що холєстерін є ненасиченим секундарним алькогольом, що містить 4 гідровані круги, що має одно подвійне вязання, мабуть в пятикругу і що окрім 4. кругів має також побічний ланцюг нонілю. Поки що зясовується структура холєстеріну такою формулою:

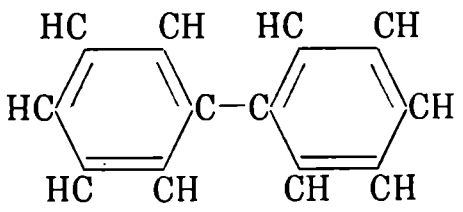


Діфенільові злуки.

Окрім ароматичних злук, о котрих була до тепер бесіда, які виводяться від одної молєкули бензолю, істнує дуже богато злук, які мають в молєкулі не одно, лише два або більше ядер бензолю. Найпростійші з них є діфенільові злуки.

Діфеніль, фенільбензоль $C_{12}H_{10} = C_6H_5—C_6H_5$ є основним вугльоводнем цілого ряду злук. Витворюється проводженням бензолю розпаленими рурами і виробляється діланням міди на йодбензоль при 220°.

$$C_6H_5J + JC_6H_5 + 2\,Cu = Cu_2J_2 + C_6H_5—C_6H_5 \text{ т. є.}$$



Находиться в камяновугільнім дьогтю. Безбарві крісталли, т. таня = 70°, т. вару = 254°; розпускаються в алькоголю і етеру.

Розуміється само собою, що число ізомерних злук, які виводяться від цього вугльоводня є дуже велике. Субстітуція водня може бути або лише в однім ядрі бензольовім або в обох; може бути в обох ядрах анальоґічна або ріжна. Цих злук є дуже богато, напр.:

Хльордіфенілі $C_{12}H_9Cl$,

Нітродіфенілі $C_{12}H_9 \cdot NO_2$,

Амідодіфенілі $C_{12}H_9 \cdot NH_2$,

Оксідіфенілі $C_{12}H_9 \cdot OH$,

Діфенількарбонові кислоти $C_{12}H_9 \cdot COOH$ ітд.

Технічно дуже важна злука:

Бензідін, ді-р-діамідодіфеніль $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$ витворюється при редукції ді-р-дінітрофенілю, який повстає нітруванням діфенілю і виробляється технічно з гідразобензолю загріванням з кислотами, при чім переміщенням атомів твориться бензідін (стор. 335.):

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \rightarrow H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2.$$

Бензідін крісталлізує в лискучих листках т. таня = 122° і служить до виробу субстантівних азобарвників (стор 347.) бензопурпурінів, хрізамінів і и.

Гомольоґічні є:

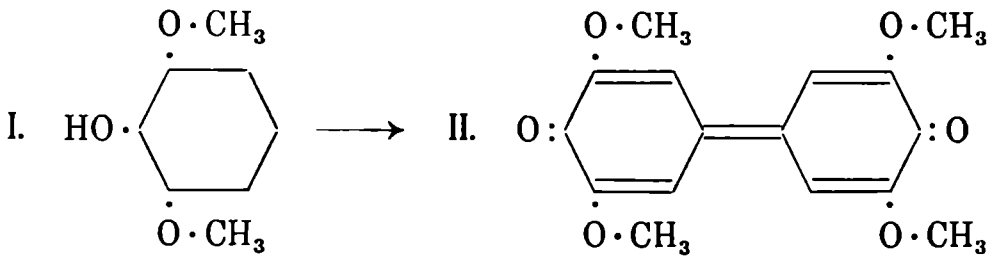
Толідін $H_2N(CH_3)C_6H_3-C_6H_3(NH_2)CH_3$ (1. 3. 4.); витворюється з о-нітротолюолю; тане при 128° і

О-діанізідін $H_2N(CH_3O)C_6H_3-C_6H_3(NH_2)OCH_3$ (1. 3. 4.), який витворюється з о-нітроанізолю, т. таня = 131·5°.

З гідроксізлук є важнійші:

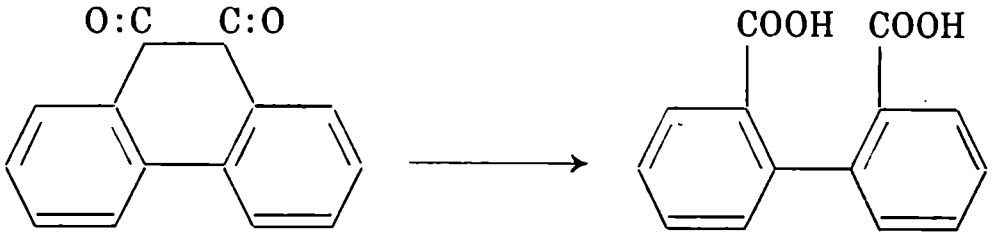
Гексаоксідіфеніль $(OH)_3C_6H_2-C_6H_2(OH)_3$. Білі голчасті крісталли; витворюється при оксідації піроґалльолю в барітовім розчині воздухом.

Церуліґнон, цедрірет $C_{16}H_{16}O_6$, є синьофіолєтовий порошок, який витворюється при чищенню сирого деревного алькоголю каліумбіхроматом. Повстає з піроґалльольдіметільєтеру (I.) оксідацією і є отже тетраметоксі-діфенохіноном (II):



З кислот заслугує на увагу:

Діфенова, ді- орто- діфенільдікарбонова кислота, яка витворюється при оксідації фенантренхінону:

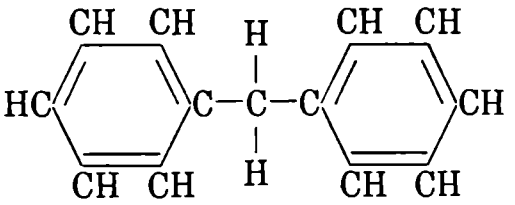


фенантренхінон діфенова кислота.

Крістали, т. таня = 229°; з натроновим вапном дає при паленю діфеніль, при сильній оксідації фталеву кислоту.

Діфенільметанові злуки.

Основний вугльоводень діфенільметан можна виводити від метану, якого 2 водні є заступлені двома фенільовими скупленнями: $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$ =



Діфенільметан, бензільбензоль $C_{13}H_{12}$, голчасті крістали, т. тання = 26°, приємного запаху по помаранчах. Виробляється діланням бензільхльоріду або метілєнхльоріду на бензоль:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl + C_6H_6 = C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + HCl,$$

$$2\,C_6H_6 + CH_2Cl_2 = C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + 2\,HCl;$$

також з бензільалькоголю і бензолю діланням конц. сульфатової кислоти:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + C_6H_6 = C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + H_2O,$$

теж з бензофенону енергічною редукцією:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 4\,HJ = H_2O + 2\,J_2 + C_6H_5—CH_2—C_6H_5.$$

Діфенілкарбіноль, бензгідроль $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot OH$, лискучі голчасті кристалли, т. таня = 68°; витворюється при менше енергічній редукції

Бензофенону, дифенілкетону $C_6H_5—CO—C_6H_5$, який повстає при оксідації діфенільметану і бензгідролю або з $COCl_2$ і бензолю:

$$2\,C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5—CO—C_6H_5 + 2\,HCl,$$

творить кристалли в двох відмінах: лябільній, т. таня = 27° і стабільній, т. таня = 49°; кипить при 307°.

Діфенілкетоноксід, ксантон $C_6H_4\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H_4$ витворюється з фенільсаліцільової кислоти (конц. сульфатовою кислотою):

$$C_6H_4\langle^{COOH}_{O\cdot C_6H_5} = C_6H_4\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

Дігідроксізлука ксантону є

Евксантон $HO \cdot C_6H_3\langle^{CO}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot OH$, який находиться в жовтій малярській красці „purree, jaune indien“ в злуці з глюкуроновою кислотою (стор. 173.) в подобі евксантінової кислоти.

Діфенільетан $(C_6H_5)_2 : CH—CH_3$, теча, т. в. = 270°.

Діфенільоцтова кислота $(C_6H_5)_2 : CH—COOH$, голочки, т. таня = 146°.

Діфенільглікольова, бензільова кислота $(C_6H_5)_2 : CH(OH)—COOH$, кристалли т. таня = 150°.

Толільфенільметани $C_6H_5—CH_2—C_6H_4 \cdot CH_3$.

Толільфенілкарбінолі $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Толільфенілкетони $C_6H_5 \cdot CO—C_6H_4 \cdot CH_3$.

Бензільбензоові кислоти $C_6H_5—CH_2—C_6H_4 \cdot COOH$.

Бензоільбензоові кислоти $C_6H_5—CO—C_6H_4 \cdot COOH$ і и.

р-діамідодіфенільметан $CH_2(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, білі листочки, т. т. = 87°, витворюється з аніліну і формальдегіду: насамперед твориться

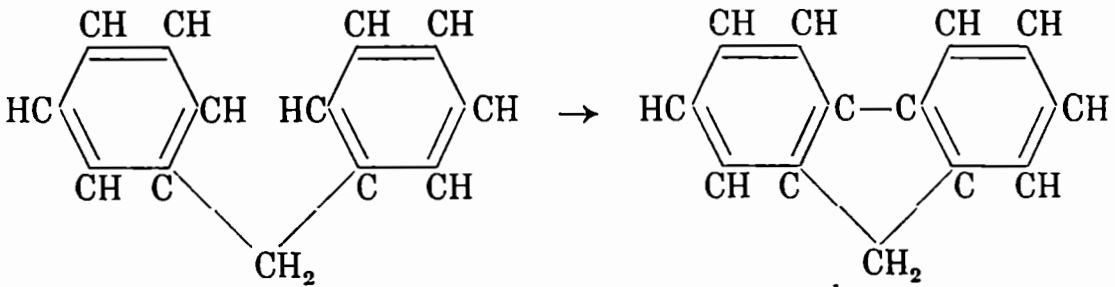
формальдегіданілін $C_6H_5N{:}CH_2$, з котрого при загріванню з аніліном і по переміщенню повстає р-діамідодіфенільметан:

$$2\ C_6H_5{\cdot}NH_2 + CH_2O = H_2N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH_2 + H_2O.$$

Служить до виробу барвників.

З діфенільметаном є в ґенетичній звязи:

Флюорен, о-діфенілєнметан, $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2$ який витворюється при проводженню діфенільметану розпаленими рурами (відщепленням 2 ат. H):



діфенільметан — флюорен.

Находиться в камяновугільнім дьогтю, кристаллізує в листочках які флюорескують (з відси назва); тане при 113°, кипить при 295°. Водні CH_2— скуплення є дуже реактівні і мають кислі прикмети: з KOH твориться

Флюоренкаліум $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CHK.$

Вугльоводневи відповідає алькоголь:

Флюореналкоголь $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH{\cdot}OH$, кристалли, т. таня =153°

і кетон:

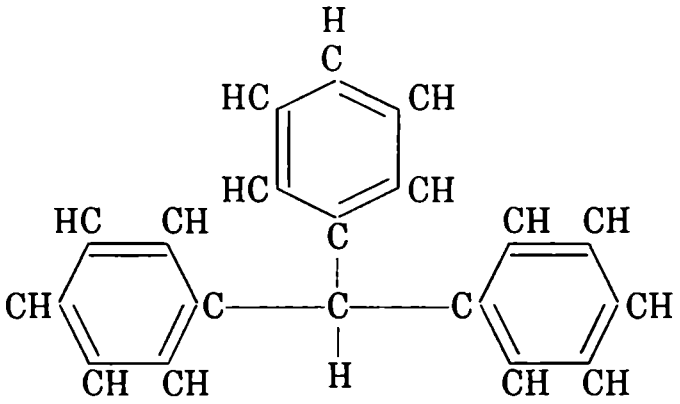
Флюоренон, діфеніленкетон $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO$, жовті кристалл, т. таня = 84°, який виказує усі власности кетонів.

Гексагідрофлюорен $C_{13}H_{16}$ витворюється при сухій дестілляції означеного роду ґазового вугля за зниженого тиску. При високій температурі пускає водень і перемінюється на флюорен. Здається, що цей процес вибавлювання водня відбувається звичайно при сухій дестілляції камянного вугля за звичайного тиску з первісно витворених гідрідів.

Тріфенільметанові злуки.

Злуки цего ряду є не лише теоретично, але також практично цікаві і важні, тому що сюди належать богато уживані барвники розанілінові, аврінові і фталєінові. Основний вугльоводень є

Тріфенільметан $(C_6H_5)_2CH-C_6H_5$ т. є.:



який витворюється при ріжних реакціях:

з бензальхльоріду і бензолю або з хльороформу і бензолю діланням алюміній мхльоріду:

$$C_6H_5\cdot CHCl_2 + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_3CH + 2\,HCl,$$

$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 = (C_6H_5)_3CH + 3\,HCl,$$

з бензальдегіду і бензолю діланням середників, які віднімають воду ($ZnCl_2$ і и,):

$$C_6H_5\cdot CHO + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_3CH + H_2O,$$

з маґнезіової злуки тріфенільхльорметану розкладом водою добувається вугльоводень найлегше, тому що з бензолю і тетрахльорвугля витворюється тріфенільхльорметан, який з магнезіем дає маґнезіову злуку:

$$CCl_4 + 3\,C_6H_6 = Cl\cdot C(C_6H_5)_3 + 3\,HCl,$$

$$Cl\cdot C(C_6H_5)_3 + Mg = Cl\cdot Mg\cdot C(C_6H_5)_3.$$

$$Cl\cdot Mg\cdot C(C_6H_5)_3 + H_2O = H\cdot C(C_6H_5)_3 + Cl\cdot Mg\cdot OH.$$

Цими реакціями можна виробляти також субстітуційні продукти тріфенільметану, як що замість бензолю ужиється субстітуованих бензолів.

Тріфенільметан творить білі прізматичні крісталли т. таня $= 92^0$, т. вару $= 358^0$; є нерозпустний у воді, але легко розпускається в гарячім алькоголю, етеру і бензолю.

Тріфенільхльорметан $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot Cl$, який виробляється перед тим згаданим способом, творить крісталли т. таня = 111°; єго хльор можна легко заступити гідроксільом (діланням води) і витворюється

тріфенількарбіноль $(C_6H_5)_3C \cdot OH$:

$$(C_6H_5)_3C \cdot Cl + H_2O = (C_6H_5)_3C \cdot OH + HCl;$$

діланням алькоголю заступається Cl етоксільом, так що витворюється

тріфенількарбінольетільетер:

$$(C_6H_5)_3C \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl.$$

Тріфенількарбіноль $(C_6H_5)_3$ C·OH, який витворюється при щойно згаданій реакції або ще ліпше з бензофенону і фенільмагнезіумброміду, є теоретично цікавою злукою, в якій вуголь виказує засадні власности: тріфенількарбіноль є слабою засадою і творить напр. хльорід (C_6H_5) C·Cl, хромат $[(C_6H_5)_3C]_2 CrO_4$ і и. Тріфенількарбінолі, які мають метоксілі (особливо в пара-поставі) є сильними засадами, які дають соли з розрідженими кислотами, напр. тріанізількарбінольнітрат:

$$\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \\ CH_3O \cdot C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ ONO_2. \end{matrix}$$

Соли злук, які мають засадний атом C, названо *карбоніум*-солями.

Тріфенількарбіноль є також дуже реактівний: витворює дуже легко етери, редукується на вугльоводень, з ацетільхльорідом дає ацетат; є елєктролітом.

Тріфенільметанові барвники.

Від тріфенільметану виводиться величезний ряд штучних барвників. Виробом цих і ще инших подібних барвників зачинає нова епоха хемічного промислу, який розвинувся незвичайно широко і створив дуже розлогий відділ фабрикації „дьогтьових барвників", який виробляє тисячі цих, по більшій части дуже цінних барвників. В цій книжці не є можливо це питання близше розглядати — буде вказано лише на головні типи барвників і прінціпи їх виробу.

Тріфенільметанові а також инші барвники витворюють при редукції безбарві злуки, т. зв. лєвкозлуки барвників, які при оксідації перемінюються знов на барвники.

З безбарвого тріфенільметану можна витворити лєвкозлуки барвників заступленням водня фенілів означеними атомовими

„хромофорними“ скупленнями, а саме трьома амідовими або гідроксільовими скупленнями, або карбоксільом. Присутність двох амідових скуплень в молекулі спричинює творення лєвкозлуки лише тогді, як що водні амідів є заступлені алькілями.

На цій основі треба розріжняти 3 головні типи тріфенільметанових барвників:

1. Розанілінові барвники, амідотріфенільметани,
2. авріни, оксітріфенільметани і
3. фталєіни, карбоксільові дерівати тріфенільметану.

1. Розанілінові барвники.

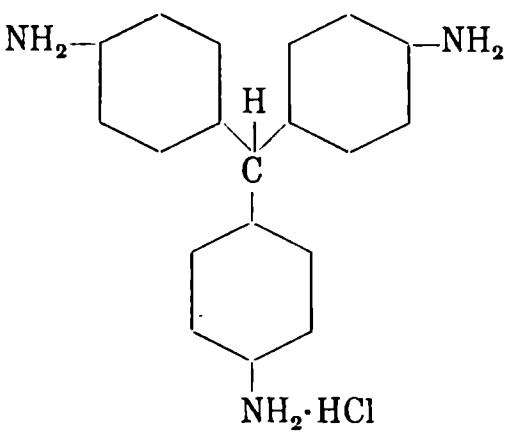
Загальні прикмети і процес творення цих злук можна зясувати на конкретнім прикладі.

Напр. як що до молекули тріфенільметану увійдуть 3 амідоскуплення в поставі пара до метінового скуплення, витворюється р-тріамідотріфенільметан, який є так як тріфенільметан безбарвий, але є лєвкозлукою, званою коротко паралєвканіліном; є це засада, яка творить соли, напр. хльорід (I).

З цеї лєвкозлуки, згл. з єї хльоріду витворюється при оксідації (відстор. 2 атом. H) барвник, засада, яка є постійна лише в подобі солий, напр. хльоргідрату, званого парарозанілінхльоргідратом або парафухсіном, якого структура зясовується звичайно „хіноідною“ формулою (II) (пор. стор. 366.).

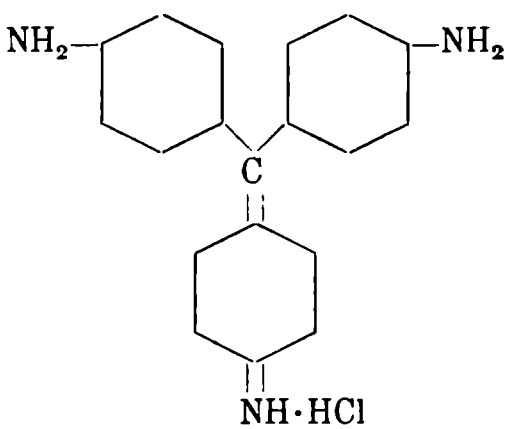
Як що в розрідженім воднім розчині примішанням еквівалєнту алькалігідроксіду витвориться з соли вільна засада, має вона зараз по витворенню прикмети барвникової аммоніової засади (в форм. II замість Cl буде OH), діссоціованої на іони OH′, але ця первісна засада перемінюється скоро (переміщенням атомів) на карбіноль, званий парарозанілін (псевдозасаду) (III), який є знов безбарвий.

I.



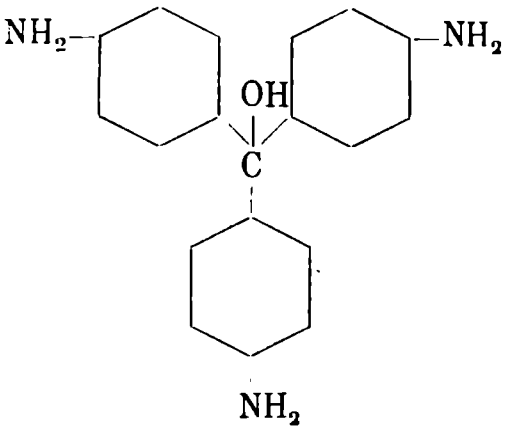
хльорід тріамінотріфенільметану або паралєвканілін

II.



хльорід парарозаніліну або парафухсін (хіноідна формула)

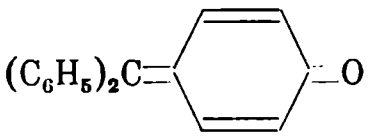
III.



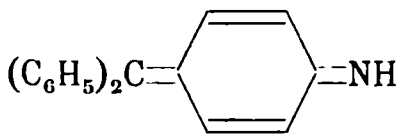
тріамідотріфенілкарбіноль або пararозанілін.

Питання структури тріфенільметанових барвників не є ще дефінітівно вирішене. Згаданої хіноідної формули уживається найбільше, тому що найліпше відповідає дотеперішнім дослідам.

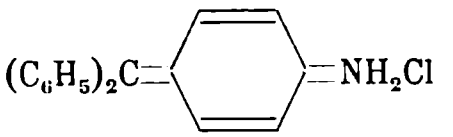
Baeyer і Villiger створили систематичну номенклятуру тріфенільметанових барвників цим способом, що беруть за основну злуку діфеніль-хінонметан, який назвали, з огляду на найважнійший барвник цего ряду фухсін,

фухсоном: 

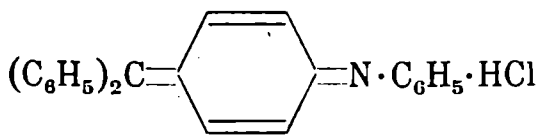
і виводять від него назви инших деріватів а теж тріфенільметанових барвників, напр.:



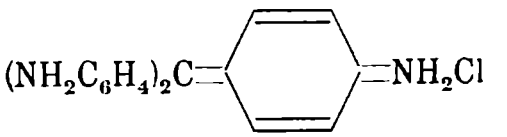
фухсон-імін



фухсон-імоніумхльорід



фухсонфеніль-імоніумхльорід



р-діаміно-фухсон-імоніумхльорід (парафухсін).

Назва *імоніум* значить аммоніум, в котрім є подвійне вязання С, т. є. імінові скуплення.

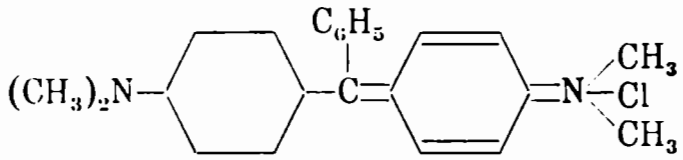
До цих барвників належать напр.:

Маляхітова зелень, вікторія-зелень, яка виробляється з бензальдегіду і діметільаніліну загріванням за присутности конден-

заторів (HCl, $ZnCl_2$ і и.). Витворюється p$_2$-тетраметільдіамінотріфенільметан, або лєвкомаляхітова зелень.

$$C_6H_5-CHO + \begin{matrix}H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} = C_6H_5-CH<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Засада крісталлізує в білих листочках або прізмах. При оксідації хльоргідрату (PbO_2 + оцтова кислота) твориться маляхітова зелень:



хіноідна формула маляхітової зелені.

Подвійна сіль з $ZnCl_2$: 3 $(C_{23}H_{25}N_2Cl)\cdot 2\,ZnCl_2\cdot H_2O$ або оксалят є барвник, який находиться в торговлі в подобі зелених лискучих крісталлів.

Алькаліями перемінюється маляхітова зелень на:

p-тетраметільдіамінотріфенількарбіноль (пор. ст. 419.)

$C_6H_5\cdot C\cdot (OH)<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$, безбарві крісталли, т. таня = 132°.

Анальогічні барвники є:

Брилянтова зелень є анальогічна етіль-злука;

Патентова зелень є о- p-дісульфокислота m-маляхітової зелені, барвник дуже богато уживаний.

Властиві розанілінові барвники виводяться від p$_3$-тріамінотріфенількарбінолю і від p$_3$-тріамінодіфеніль-m-толількарбінолю:

$$HO\cdot C<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix}, \quad HO\cdot C<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot NH_2\\ C_6H_3\cdot (CH_3)\cdot NH_2.\end{matrix}$$

Ці злуки дають з 1. еквівалєнтом сільної або оцтової кислоти за вилучення 1. мол. води і переміни структури, о котрій була бесіда, цінні барвники.

Пararозанілін $C_{19}H_{19}N_3O$ (структура стор. 419.) виробляється оксідацією міщанини p-толюідіну (1 мол.) і аніліну (2 мол.) арсенатовою кислотою (старша арсенова метода) або нітробензольом:

$$\begin{matrix}NH_2\cdot C_6H_5\\NH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}+CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2+3O=\begin{matrix}NH_2\cdot C_6H_4\\NH_2\cdot C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\OH\end{matrix}+2H_2O.$$

2 мол. аніліну — 1 мол. р-толюідіну — парарозанілін.

Назва „парарозанілін“ походить з відси, що витворюється з пара-толюідіну, але є зовсім невідповідна.

Ця карбінольова засада є троситна і дає з 1. еквівалєнтом кислоти по вилученню 1. мол. води і переході на хіноід (стор. 418.) червоні краски: зі сільною кислотою

парафухсін (структура стор. 418.), хльорід парарозаніліну, з якого складається технічний фухсін. При редукції (Zn + HCl) витворює паралєвканілін, безбарві голки, т. т. = 148°, які при оксідації перемінюються знов на парарозанілін.

Розанілін $C_{20}H_{21}N_3O$ є гомольогом попередьного і витворюється, як що при перше згаданій кондензації возьмеся замість 1. мол. аніліну 1. мол. о-толюідіну:

$$\begin{matrix}NH_2\cdot C_6H_5\\NH_3>C_6H_4\\CH_3\end{matrix}+CH_3-C_6H_4\cdot NH_2+3O=\begin{matrix}NH_2\cdot C_6H_4\\NH_2>C_6H_3\\CH_3\end{matrix}\diagdown C\diagup\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\OH\end{matrix}+2H_2O.$$

анілін — о-толюідін — р-толюідін — тріамінодіфеніль-толіль-карбіноль або розанілін.

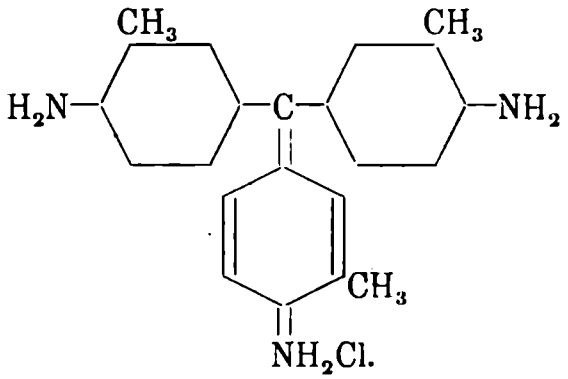
Розанілін є так само як парарозанілін безбарвий, є троситною засадою і витворює з 1. еквівалєнтом кислоти соли ангідрозасади, барвники. Сіль з 1. еквівалєнтом сільної кислоти називається:

Фухсіном, якому відповідає анальогічна формула як парафухсінови (стор. 418.) і творить металічно-зелені, лискучі крісталли, які розпускаються у воді темно-багровою барвою. При редукції витворює лєвканілін $\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}>C_6H_3-CH<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix}$, безбарві листочки, т. таня = 100°.

Фухсінові барвники виробляються також иншими методами. Напр. формальдегід кондензується з аніліном на формальдегіданілін: $C_6H_5-N=CH_2$, який з аніліном (по переміщенню атомів) дає діамідодіфенільметан. Ця засада дає з аніліном при оксідації (нітробензольом) парафухсін: заступленням 1 водня метілєнового скуплення амідофенільовим скупленням.

Як що замість аніліну ужиється субстітуованих анілінів, творяться субстітуовані фухсіни, напр.:

Неофухсін $C_{22}H_{23}N_3HCl$, який замість анілінів містить 3 мол. толюідінів і барвить синявочервоно:

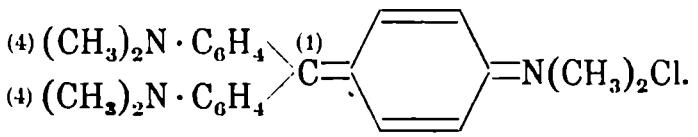


Кислий фухсін, фухсін S., $C_{20}H_{17}N_3(SO_2 \cdot ONa)_2$ є дісульфокислота фухсіну; виробляється загріванням розаніліну з димлячою сульфатовою кислотою на 120°.

Як що водні амідоскуплень розаніліну і парарозаніліну заступити метілями або етілями, витворюються замість червоних фіолєтові барвники; синій відтінок є тим значнійший, чим більше є число алкілів. Тепер виробляються ці барвники з діметільаніліну оксідацією (купрісолями). Так виробляється:

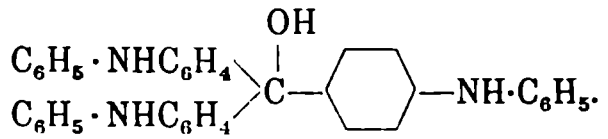
Метілева фіолеть, яка складається з мішанини хльоргідратів тетра-, пента- і гексаметільпарарозаніліну. Аморфна зеленава маса, яка розпускається у воді прегарною фіолєтовою барвою. Як що заступиться метіль бензільовим скупленням $C_6H_5 \cdot CH_2$— є відтінок більше синій (бензіль-фіолєть).

Кристалева фіолеть є хльоргідрат гексаметіль-пара-розаніліну:



Як що до молєкули розаніліну увійде замість алкілю негатівне скуплення фенільове або нафтільове, витворюються сині краски.

Анілінова синька є тріфеніль-парарозанілінхльоргідрат, який виробляється загріванням розаніліну з великою надвишкою аніліну і бензоової кислоти на 180°. По змішанню стуглої маси зі сільною кислотою, викристаллізує барвник, який у воді мало, але в алькоголю легко розпускається і з цеї причини називається спіртовою синькою. Барвникова засада, яка з кислотами дає барвникові соли, має формулу:

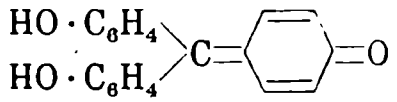


Алькалісинька є натріова сіль моносульфокислоти,

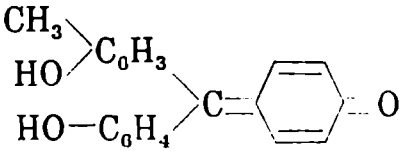
Водяна синька є натріова сіль ді- і трісульфокислоти анілінової синьки.

2. Аврінові і розольові барвники.

Злуки цего ряду мають анальогічну структуру як розаніліни, але амінові скуплення є заступлені гідроксілями. Парарозанілінови відповідає аврін, розанілінови розольова кислота. Ці барвники не мають засадних прикмет, лише слабі кислі власности. З цеї причини фіксуються тяжко на тканинах і є менше вартні як розанілінові барвники. Вільні злуки аврін і розольова кислота витворюють так легко хінони, що карбінолі загалом не повстають:



аврін, парарозольова кисл.



розольова кислота.

Аврін, парарозольову кислоту можна виробити з парарозаніліну: діазотуванням і варенням діазонієвої злуки з водою. Технічно виробляється загріванням фенолю з сульфатовою і оксалевою кислотою. З оксалевої кислоти витворюється „метановий вуголь“. Аврін творить ромбічні, темночервоні кристалли і розпускається в алькаліях фухсіново-червоною барвою. При редукції витворює:

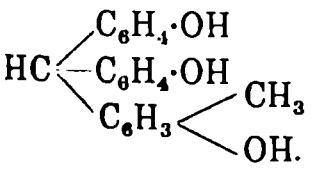
Левкаврін, тріоксітріфенільметан: $HC(C_6H_4\cdot OH)_3$,

безбарві голчасті кристалли, які при оксідації (уже воздухом) забарвлюються червоно: твориться аврін.

Розольова кислота, хіноідний ангідрід p_3-тріоксідіфеніл-m-толілкарбінолю, якому відповідає структура перше наведена, витворюється з діазозлуки розаніліну варенням з водою; технічно загріванням мішанини фенолю і крезолю з арсенатовою і сульфатовою кислотою. „Метановий вуголь“ походить з метільового скуплення крезолю. Зеленкуваті, лискучі кристалли; не розпускається у воді; в алькоголю розпускається жовтою барвою а в алькаліях червоною. З цеї причини уживається в тітріметрії.

При редукції перемінюється на:

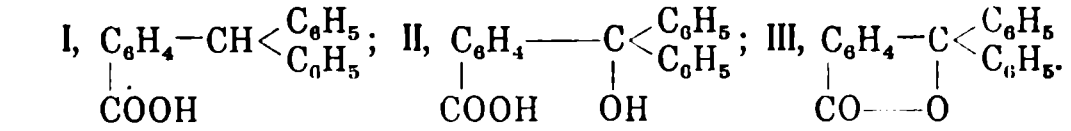
Левкорозольову кислоту, тріоксідіфеніл-толюільметан



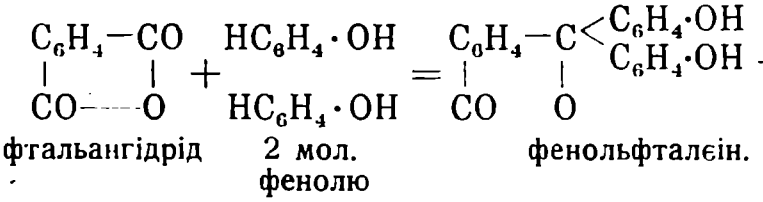
Безбарві голчасті кристалли.

3. Фталеїни.

Ці технічно важні барвники виводяться від трифенілметан-ортокарбонової кислоти (I), згл. її карбінолю (II) а з него витвореного нутренного ангідріду: фталіду, т. зв. фтальофенону III.



Фтальофенон є основною злукою цілого ряду барвників, які повстають, як що до молекули увійдуть гідроксілі (також NH_2— скуплення). Кондензацією фтальангідріду, ангідріду фтальової кислоти (стор. 382.) з фенолями за присутности кондензаційних середників (напр. конц. H_2SO_4,$ZnCl_2$,$SnCl_4$) витворюються барвники звані загально фталеїнами. Найпростійший фталеїн, фенольфталеїн витворюється так з фенолю і фтальангідріду: 2 параводні фенолів сполучуються з 1. атомом кисня карбонільового скуплення фтальангідріду і вилучується вода:

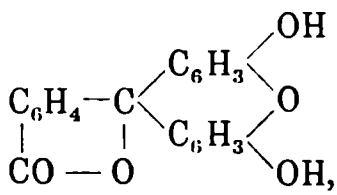


фтальангідрід 2 мол. фенолю фенольфталеїн.

Фенольфталеїн, якого структуру і виріб зясувано, творить безбарві кристалли, які розпускаються в алькаліях прекрасно червоною барвою; з цих червоних розчинів вилучується кислотами знов безбарвий фенольфталеїн. На цій зміні барви за присутности алькаліїв і кислот, полягає уживання фенольфталеїну в алькаліметрії. Фенольфталеїну уживається також в терапії як прочищуючого ліку під назвою пурген.

Анальогічно витворюється з фтальангідріду і резорціну, з котрого рівночасно вилучується при реакції 1. молекула води, барвник званий:

Флюоресцеїн:

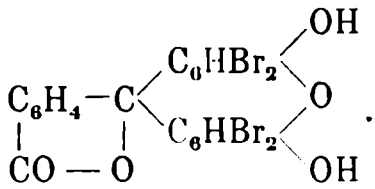


який творить темножовті кристалли, котрі розпускаються в алькаліях на розчин жовто-червоний з прекрасною і дуже інтензівною флюоресценцією. Тінкторіальна могутність флюоресцеїну є незвичайно велика: 1 ч. его забарвлює коло 500.000 ч. води

ясною зеленою флюоресценцією і з цеї причини уживається флюоресцеіну при працях гідротехнічних, напр. до досліду звязку підземних вод і скорости їх руху. В аналітичній хемії служить до доказування метадіоксібензолів, котрі при загріванню з ангідридом фталевої кислоти витворюють фталеіни, а з другої сторони до доказування фтальангідріду.

З флюоресцеіну виробляються численні фталеві барвники. Діланням брому настає субстітуція резорцінових воднів бромом і витворюється

Тетрабромфлюоресцеін $C_{20}H_8O_5Br$, якого каліова злука є

Еозін:  , барвник незрівнаної краси

і флюоресценції; крісталлізує в червоних кристаллах, нерозпустних у воді, трохи розпустних в алькоголю.

Нітруванням і бромуванням флюоресцеіну виробляється **еосіновий багор** (дінітродібромфлюоресцеін), йодуванням **ерітрозіни** (дійод- і тетрайодфлюоресцеіни). Злуки, які мають гальоґен теж в ядрі фталевім (кондензацією хльорованих фтальангідрідів) мають прекрасні відтінки, напр. **фльоксін** (діхльореозін), **rose bengale** (діхльортетрайодфлюоресцеін).

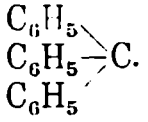
Стопленням фтальангідріду з піроґалльольом виробляється **ґаллеін,** який з конц. сульфатовою кислотою при 200° витворює **церулеін,** що дає дуже постійні зелені барвники.

Родаміни є прегарні червоні барвники, які повстають при стопленню фтальангідріду з метаамідофенолями.

Тріфенільметіль.

В звязку з тріфенільметаном заслугує на згадку

тріфенільметіль $(C_6H_5)_3C$ особливо з цеї причини, що є злукою, в котрій вуголь можна вважати первнем тривалентним:



Цей вугльоводень витворюється з тріфенільхльорметану $(C_6H_5)_3C\cdot Cl$ відняттям хльору металлями (Ag, Hg, Zn). Є це вугльоводень сильно ненасичений, який звернув на себе увагу через свої особливі прикмети. Сполучується адціцією з киснем на пероксід $(C_6H_5)_3—CO—OC—(C_6H_5)_3$; з гальоґенами, напр. з йодом на тріфенільметільйодід $(C_6H_5)_3C\cdot J$, з ріжними органічними

злуками, напр. з естерами, етерами, кетонами, аромат. вугльоводнями на адціційні продукти, напр. з етером на злуку: $2(C_6H_5)_3C + (C_2H_5)O$ і и.

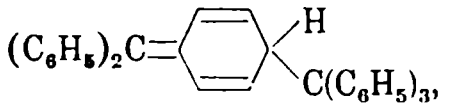
Усі ці реакції висвітлює добре наведена формула, в котрій є вуголь тровартісним первнем.

Вугльоводень тугий є безбарвий; в розчині є жовтий.

Треба собі уявляти, що безбарвий є бімолєкулярною злукою а жовтий мономолєкулярною і що жовта барва і велика реактівність розчинів є спричинена скупленнями $(C_6H_5)_3C$, на котрі в розчині діссоціює бімолєкулярна, безбарва злука:

$$\underset{\text{безбарвий}}{(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3} \rightleftarrows \underset{\text{жовтий.}}{(C_6H_5)_3C- + -C(C_6H_5)_3}$$

В безбарвій відміні бувби вуголь чотировартісний, в жовтій тровартісний, або лише „вільні радікали“ $(C_6H_5)_3C-$. Мономолєкулярній формулі, з тровартісним атомом C, суперечить факт, що тріфенільметіль може істнувати теж в розчині — як виходить з кріоскопічних дослідів — в дімолєкулярній формі. З цеї причини зясовують структуру вугльоводня теж иншими формулами, з котрих є найбільше відповідна формула хінольової структури: 1-діфенільметілєн-4-тріфеніль-метіль-цікльогексадіен-(2, 5):



при котрій є вуголь чотировалєнтний, але і ця формула не зясовує усіх хемічних прикмет тріфенільметілю. Загальні хемічні прикмети тріфенільметілю вказують, що в розчині обі єго форми жовта мономолєкулярна і безбарва, дімолєкулярна витворюють рівноважний стан.

Окрім тріфенільметілю істнують ще инші злуки з тровартісним вугльом т. зв.

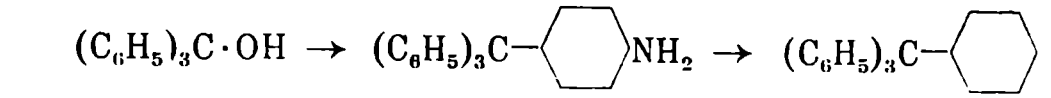
Металькетілі, які витворюються з кетонів алькаліметалями після загальної реакції:

$$\underset{\text{кетон}}{\overset{R}{\underset{R_1}{>}}CO} + Na = \underset{\text{металькетіль,}}{\overset{R}{\underset{R_1}{>}}C-ONa.}$$

і визначуються інтензівним забарвленням як також непостійністю у воздусі. Кетілі можуть витворитися лише тоді, як що з кетонів не повстають енолі, або не творяться бімолєкулярні злуки.

Тетрафенільметан.

Тетрафенільметан $(C_6H_5)_4C$ витворюється на пр. з тріфенілкарбінолю загріванням з анілінхльоргідратом: насамперед витворений р-амінотетрафенільметан діазотуванням ітд. перемінюється на вуглеводень:



тріфенілкарбіноль р-амінотріфенільметан тетрафенільметан.

Є теж инші методи виробу.

Безбарві крісталли т. таня = 282°, т. вару = 431°.

Дібензіль або діфенільетан і его гомольоґи.

Основним вуглеводнем цего ряду є:

Дібензіль, сімметричний діфенільетан $C_6H_5-CH_2-CH_2\cdot C_6H_5$. Витворюється з бензілхльоріду натрієм або мідю:

$$C_6H_5-CH_2\cdot Cl + Na_2 + Cl\cdot CH_2-C_6H_5 =$$

$$= C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5 + 2\,NaCl;$$

також з толюолю при оксідації каліумперсульфатом:

$$2\,C_6H_5\cdot CH_3 + K_2S_2O_8 = C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5 + K_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Гомольоги дібензілю можна виробляти анальоґічно; напр. при оксідації ксільолів витворюються діметільбензілі.

Дібензіль творить лискучі білі крісталли, т. таня = 52°.

Стільбен, толюілєн, сімметричний діфенільетілєн $C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5$ витворюється при дуже богатьох реакціах і є з цеї причини вже від давна знаний. Напр. повстає з бензальхльоріду натрієм і виробляється найліпше з бензальдеґіду бензільмаґнезіумбромідом, при чім витворений карбіноль відщеплює зараз воду:

$$C_6H_5\cdot CHO + Mg{<}^{CH_2-C_6H_5}_{Br} \rightarrow C_6H_5\cdot CH{<}^{CH_2\cdot C_6H_5}_{OMgBr} \rightarrow$$

$$C_6H_5\cdot CH{<}^{CH_2-C_6H_5}_{OH} \rightarrow C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5.$$

Так виробляються також ріжні субстітуційні продукти стільбену.

Стільбен творить лискучі листочки або прізми т. таня = 124°; дає при редукції дібензіль і сполучується аддіцією з гальоґенами і з гальокислотами як етілєни.

Толян, діфенільацетілєн $C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C_6H_5$ витворюється зі стільбенброміду алкоголічним гідроксідом каліовим:

$$C_6H_5 \cdot CHBr{-}CHBr \cdot C_6H_5 + 2\,KOH = C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C_6H_5 + 2\,KBr + 2H_2O.$$

Крістали т. таня = 60°. Сполучується з гальоґенами а також з діоксідом азоту.

Цікаві є алкогольо- і кетодерівати дібензілю.

Бензоін, бензоільфенількарбіноль $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{O}{\vdots}}{C}{-}\overset{\overset{OH}{\cdot}}{CH} \cdot C_6H_5$ є кетоалькоголь, який витворюється з бензальдегіду кондензацією (діланням CNK):

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + \begin{matrix}H \\ O\diagup\!\!\diagup\end{matrix}\!\!\diagdown C \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO{-}CH(OH) \cdot C_6H_5.$$

Прізматичні крістали т. таня = 137°. Має власности кетону (сполучується з гідроксільаміном) і секундарного алькоголю (творить естери і етери). При редукції натріумамальґамом витворює

Гідробензоін, сімметр. діфенільґліколь $C_6H_5{-}\underset{|}{\overset{OH}{CH}}{-}\underset{|}{\overset{OH}{CH}}{-}C_6H_5$, який має 2 асімметричні атоми С і витворює стереоізомери як винна кнслота.

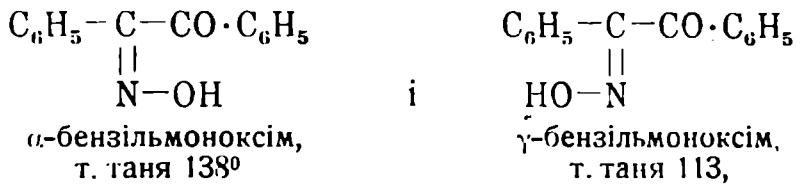
При редукції бензоіну (не амальґамом лише цинком + алькогол. сільною кислотою) не редукується кетоскуплення лише алькоголічне скуплення і твориться:

Десоксібензоін, бензільфенілкетон $C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\vdots}}{C}{-}CH_2{-}C_6H_5$. Безбарві крістали, т. таня = 60°.

При оксідації бензоіну (HNO_3) перемінюється єго секундарне алькоголічне скуплення на кетоскуплення, так що витворюється дікетон:

Бензіль, дібензоіль, діфенільґліоксаль $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{O}{\vdots}}{C}{-}\underset{\underset{O}{\vdots}}{C}{-}C_6H_5$, жовті прізматичні крістали, т. таня = 95°. Цікаві є єго оксіми, котрі вели до досліду стереохемії азоту.

Є знані два моноксіми:

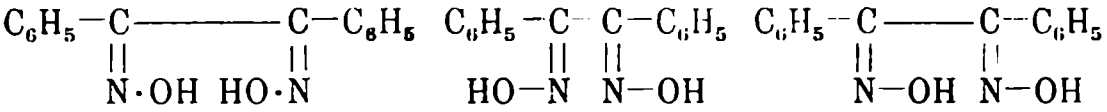


α-бензільмоноксім, т. таня 138°

і

γ-бензільмоноксім, т. таня 113,

і 3 діоксіми:



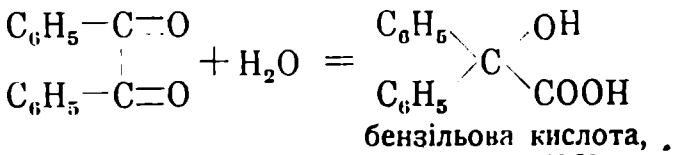
α-(або сік-)бензіль-діоксім, т. таня = 237°

β- або анті-)бензіль-діоксім, т. таня = 207°

γ- або амфі-)бензіль-діоксім, т. таня = 165°.

При загріванню бензілю з алькоголічним гідроксідом каліовим настає переміщення атомів в молєкулі і твориться:

Бензільова кислота, дифенільгліколь ова кислота:



бензільова кислота, т. таня = 150°.

Инші дерівати дібензілю є напр. такі:

Сімметричний тетрафенільетан $(C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2$, кристалли т. таня = 207·5°;

Несімметричний тетрафенільетан $(C_6H_5)_3C-CH_2(C_6H_5)$, кристалли т. таня = 144°;

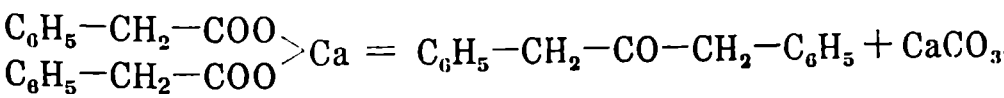
Тетрафенільетілен $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$, кристалли точки таня = 221°;

Пентафенільетан $(C_6H_5)_3C-CH(C_6H_5)_2$, кристалли точки таня = 175—180°.

З гомольогів дифенільетану і їх численних деріватів заслугують на увагу такі:

Дібензільметан, α-, γ-дифенільпропан $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5$ витворюється редукцією (JH):

Дібензількетону $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-C_6H_5$, який виробляється дестілляцією фенільацетату вапня.



α-, γ-**тетрафенілпропан** $(C_6H_5)_2CH-CH_2-CH(C_6H_5)_2$, кристалли т. таня = 139°, витворюється при редукції (JH + P, або Na) з:

Тетрафенільаллену, який твориться при дестілляції баріум-діфенільацетату; при реакції повстає як перехідний продукт тетрафенільацетон, з котрого по відщепленню води твориться аллєн:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2CH-COO\\(C_6H_5)_2CH-COO\end{matrix}\!\!>\!Ba = \underset{\text{тетрафенільацетон}}{(C_6H_5)_2CH-CO-CH(C_6H_5)_2} + BaCO_3;$$

$$(C_6H_5)_2CH-CO-CH(C_6H_5)_2 = \underset{\text{тетрафенільаллєн.}}{(C_6H_5)_2C{=}C{=}C(C_6H_5)_2} + H_2O.$$

Тетрафенільаллєн творить безбарві крісталли, т. т. = 164°—165°.

Дібензільетан, α-, δ-діфенілбутан $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, безбарві крісталли, т. таня = 52°, витворюється при редукції діфенільбутілєну

$$C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5.$$

Діфенільдіацетілєн $C_6H_5-C{\equiv}C-C{\equiv}C-C_6H_5$ витворюється при оксідації фенільацетілєнату міди $(C_6H_5\cdot C{\equiv}C)_2Cu$. Діфенільдіацетілєн є основним вугльоводнем індігової синьки. З ортонітрофенільацетілєнату міди можна виробити індіго (гл. там.).

Злуки з кондензованими бензольовими ядрами.

Камяновугільний дьоготь містить окрім злук уже перед тим наведених висші ароматичні вугльоводні, які складаються з двох або трьох бензольових ядер, разом злитих. Є це вугльоводні: нафталін, антрацен і фенантрен.

Емпірична формула нафталіну є $C_{10}H_8$; вона ріжниться від формули бензолю цим, що має атомове скуплення C_4H_2 більше. Антрацен має формулу $C_{14}H_{10}$ і ріжниться єго формула від формули нафталіну знов о C_4H_2. Фенантрен має таку саму емпіричну формулу як антрацен, т. є. $C_{14}H_{10}$, але иншу структуру.

Також ці вугльоводні мають подібні власности і витворюють анальоґічні дериват як бензоль.

Нафталін.

Нафталін $C_{10}H_8$ добувається з „середнього“ або „карбольового“ олію, фракції дьогтю, яка кипить між 170° і 240° (стор. 315.). Він вилучається звичайно з вихололого олію і чиститься по відді-

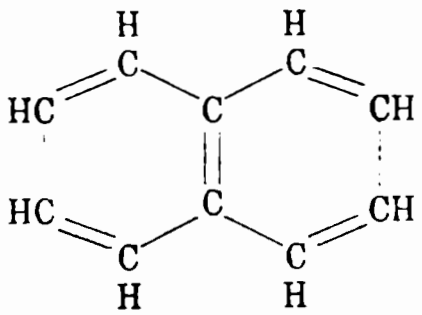
ленню, стопленням з малою кількістю концентрованої сульфатової кислоти і дестілляцією або сублімацією.

Творить лискучі, білі, ромбічні листочки, які мають неприємний, пекучий запах. Тане при 79°, кипить при 218° і легко сублімує. Є у воді нерозпустний; в студенім алькоголю розпускається тяжко, але легко в горячім алькоголю і в етеру.

Нафталін повстає, як що органічні матерії піддаються сухій дестілляції, або пари їх, напр. алькоголю, кислоти оцтової і и., або гази як метан, етілєн, і и., проходять розпаленими рурами. З цеї причини находиться нафталін в дьогтю.

В техніці грає нафталін важну ролю: служить до виробу нафтолів, нафтільамінів і и., до виробу барвників а також до виробу фталевої кислоти ітд. В домівствах уживається єго, як відомо, против молів; є отруйливий.

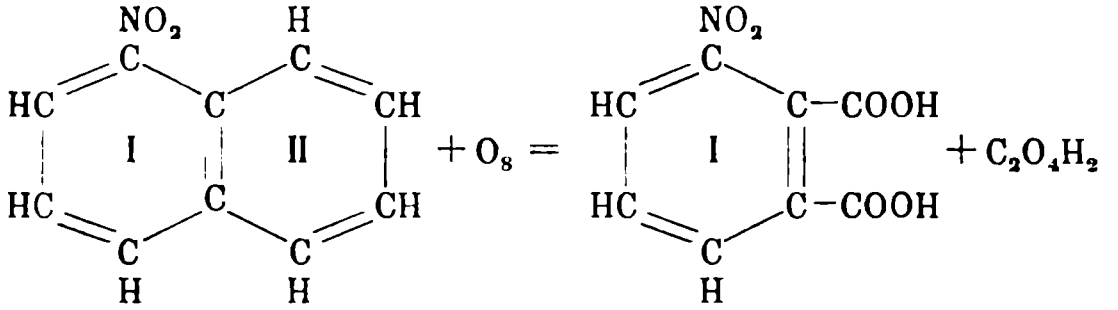
Констітуція нафталіну зясовується формулою, в якій є 2 бензольові ядра разом злиті так, що оба мають 2 спільні атоми вугля (Erlenmeyer):



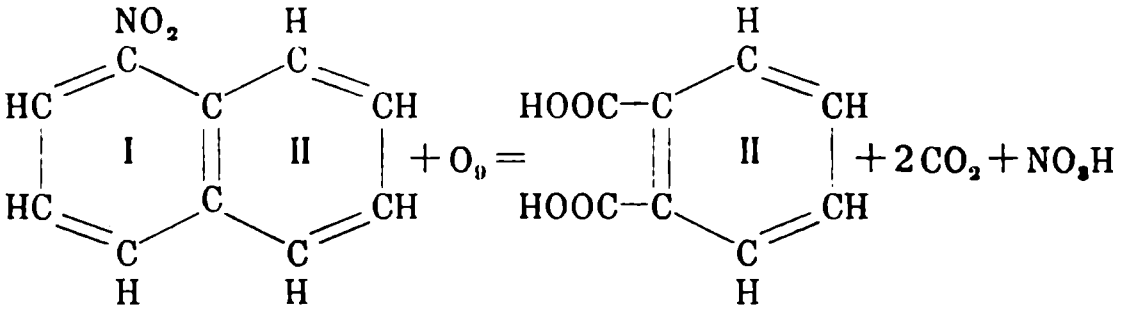
Ця формула висвітлює доволі добре ізомерії і хемічні власности нафталіну — особе, як що у цеї формули прийняти побічні валєнції, які припускає Thiele (стор. 313.). Цю формулу нафталіну можна виводити як з продуктів розкладу так і зі сінтез нафталіну. Вона висвітлює передусім, чому нафталін витворює при оксідації фталеву кислоту (стор. 382.):

$$C_{10}H_8 + O_8 = C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Що молєкула нафталіну складається з двох, разом злитих бензольових ядер (I і II, гл. дальше), виходить з цего, що α-нітронафталін, який витворюється нітруванням нафталіну, дає при оксідації раз нітрофталеву кислоту, а другим разом — як що наперед зредукувати нітроскуплення на амідоскуплення і опісля оксідувати — просту фталеву кислоту. В першім випадку розкладається просте бензольове ядро (II) нафталіну, в другім нітроване ядро (I):

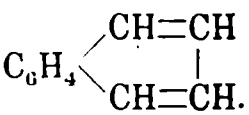


α-нітронафталін нітрофталева кисл.



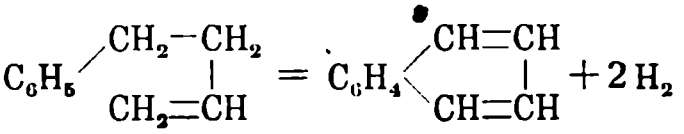
α-нітронафталін фталева кисл.

З цих реакцій і формули нафталіну виходить, що фталева кислота є ортодеріватом бензолю.

Упрощена формула нафталіну пишеться 

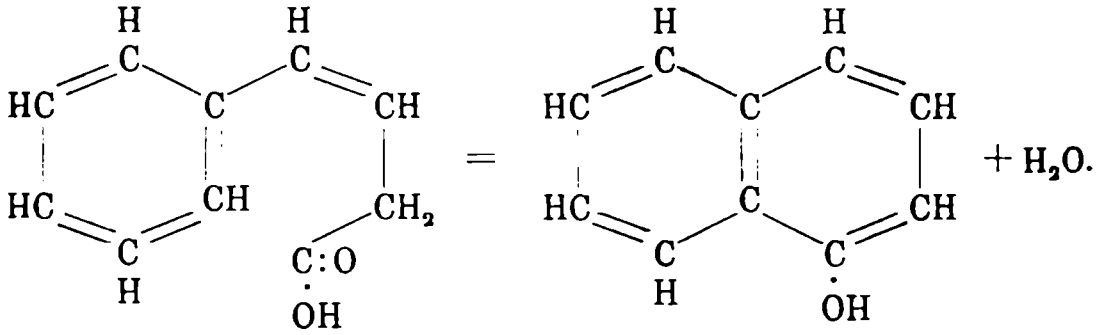
Сінтези нафталіну, згл. єго деріватів, які доводять також згадану формулу нафталіну, є напр. такі:

1. Фенільбутілєн перемінюється на нафталін, як що пару фенільбутілєну проводити через розпалений окис вапня:



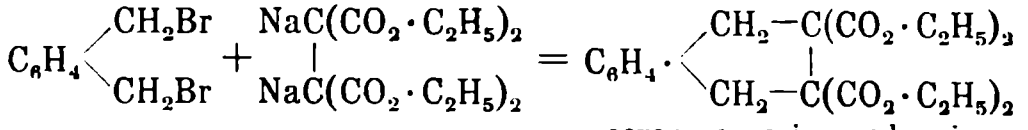
фенільбутілєн нафталін.

2. Фенільізокротонова кислота перемінюється при загріванню на α-нафтоль, моногідроксі-злуку нафталіну, з котрої редукцією витворюється нафталін:



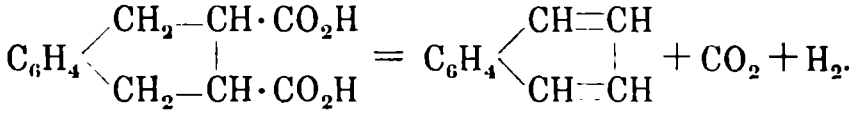
фенільізокротонова кисл. α-нафтоль.

3. О-ксілілєндібромід витворює з дінатріовою злукою естеру етантетракарбонової кислоти естер тетрагідронафталінтетракарбонової кислоти:



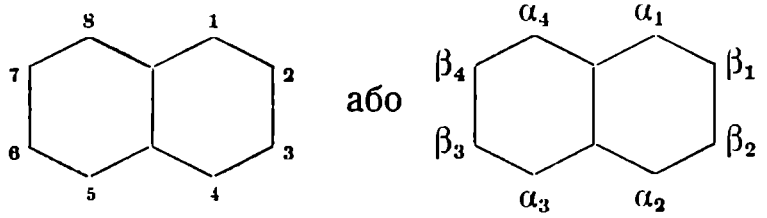
естер тетрагідронафталін-тетракарбонової кисл.

Цей естер відщеплює при варенню з каліовим лугом вугляну кислоту і перемінюється на тетрагідронафталіндікарбонову кислоту, якої сріблова сіль дає при дестілляції нафталін:



тетрагідронафталіндікарб. кисл. нафталін.

Ізомерії деріватів нафталіну. Нафталін витворює дуже богато деріватів. Уже монодерівати нафталіну виступають в 2. ізомерних формах, які означуються як α- і β-дерівати. Вісім атомів водня в молєкулі нафталіну не є зовсім однакових, одновартних, як 6 в молєкулі бензолю. Одновартність залежить від цего, чи дотичний водень находиться в безпосереднім сусідстві 2. атомів вугля, які є спільні обом ядрам, чи ні. Для визначення постави атомів воднів, згл. їх субстітуентів уживається загально шеми:



Одновартними атомами є отже з одної сторони: 1=4=5=8, з другої: 2=3=6=7. Істнують отже 2 ряди монозлук.

Моносубстітуційні продукти: 1, 4, 5, 8 називаються *α-злуками*, 2, 3, 6, 7 *β-злуками*. Число дісубстітуційних продуктів є велике: як що оба субстітуенти є однакові, є число можливих ізомерів = 10, як що оба субстітуенти не є однакові = 14. Як що до молєкули нафталіну увійде ще більше субстітуентів, є число ізомерів ще значно більше. Тріделіватів є, як що всі 3 є однакові, 14; як що 2 є ріжні, 42; як що всі 3 є ріжні, 80. Октодеріватів, як що вони є ріжні, є теоретично можливих більше як 10.000.

Дісубстітуовані злуки, у котрих субстітуенти находяться на двох сусідних атомах вугля, відповідають орто-злукам бензолю. Власности орто-злук в напрямі творення ангідрідів і конденсацій виказують теж злуки, в котрих атоми водня 1, 8 або 4, 5 є субстітуовані.

Постава 1, 8 або 4, 5 називається *пері-поставою* і пері-деріват и виказують функції ортодеріватів в ще збільшеній мірі.

Нафталін має загалом ароматичні прикмети: єго можна хльорувати, нітрувати, сульфонувати, але ріжниться від бензолю головно в цім напрямі, що творить легше аддиційні злуки; аддиція зачинає на α-місцях.

Аддиційні продукти нафталіну

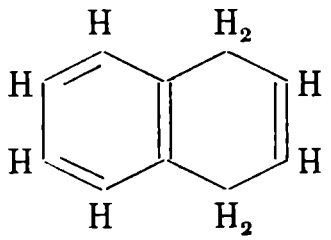
є напр.:

α_1, α_2-**дігідронафталін,** $\triangle^2$-дігідронафталін $C_{10}H_{10}$, який витворюється редукцією нафталіну натріем в алькольчнім розчині; тане при 15° і кипить при 212°. Водні прилучилися в поставі 1, 4. Цей сімметричний дігідронафталін перемінюється легко (варенням з натріуметілятом) на несімметричний:

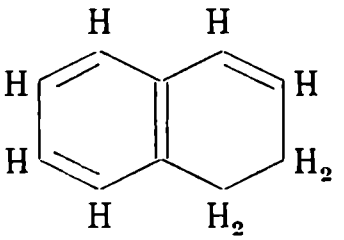
$\triangle^1$ **дігідронафталін,** теча, т. таня = —7°.

Тетрагідронафталін $C_{10}H_{12}$ витворюється дальшим гідруванням дігідрозлуки, або самого нафталіну воднем за присутности ніклю. Теча, якої уживається під назвою тетранілю замісь нафти до освітлювання, до розпускання живиць і при виробі ляків. Усі 4 прилучені водні находяться на однім ядру бензолю.

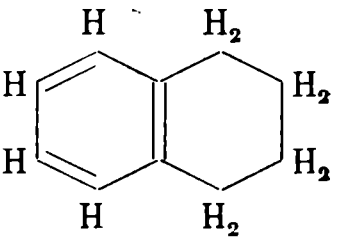
Згаданим злукам відповідають такі формули:



$\triangle^2$-дігідронафталін



$\triangle^1$-дігідронафталін



тетрагідронафталін.

Субстітуційні продукти нафталіну

є знані дуже численні.

α-**метільнафталін** $C_{10}H_7 \cdot CH_3$, теча, т. таня = —20°, т. вару = 240°;

β-**метільнафталін,** теча, т. таня = —32·5°, т. вару = 241°; находяться з діметільнафталінами в камяновугільнім дьогтю; їх можна теж сінтетично виробити так само як гомольоги бензолю.

α-гальоґеннафталіни витворюються хльоруванням або йодуванням; β-злуки виробляються з амідо-оксі-сульфо- і тд. злук заступленням скуплень NH_2, OH, SO_3H гальоґенами як у бензолю.

α-хльорнафталін, теча, т. вару = 263°,

β-хльорнафталін, крісталли т. таня = 61°.

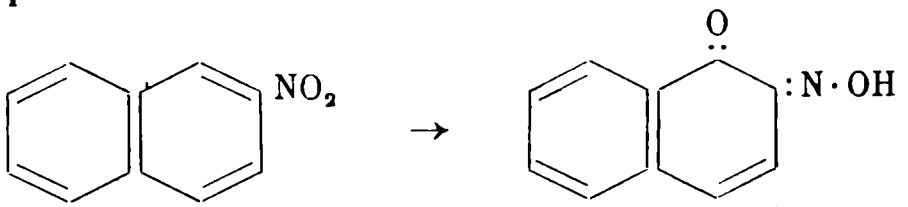
Діхльорнафталінів є знаних усіх 10.

Нітруванням нафталіну при звичайній температурі витворюється:

α-нітронафталін $C_{10}H_7 \cdot NO_2$, жовті голчасті крісталли, т. таня = 61°.

β-нітронафталін, жовті крісталли, т. таня = 79°; добувається з β-нафтільаміну. Діланням метільалькоголічного розчину каліа на β-нітронафталін витворюється продукт, з якого кислоти творять ізомер:

β-нафтохінон-2-оксім:



β-нітронафталін — β-нафтохінон-2-оксім.

Нітруванням при висшій температурі повстають ді-, трі- і тетранітронафталіни.

Сульфонуванням витворюються обі ізомерні

нафталінмоносульфокислоти $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot OH$, а саме

α-злука при температурі низше 100°,

β-злука при температурі 160°. Обі творять крісталли, які розпливаються.

Стопленням їх з їдким калієм витворюються оба нафтолі в подобі каліових злук, з котрих кислота сульфатова вибавляє нафтолі:

$$\underset{\text{каліумнафталін-сульфонат}}{C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot OK} + 2\,KOH = \underset{\text{нафтолькаліум.}}{C_{10}H_7 - O \cdot K} + K_2SO_3.$$

$$C_{10}H_7 \cdot OK + H_2SO_4 = C_{10}H_7 \cdot OH + KHSO_4.$$

α-нафтоль $C_{10}H_7 \cdot OH$ творить голчасті крісталли т. таня = 94°, т. вару = 280°. (Єго сінтеза гл. стор. 432.).

β-нафтоль $C_{10}H_7 \cdot OH$ творить листочки т. таня = 122°, т. вару = 286°.

Нафтолі мають прикмети фенолів, але OH—скуплення у нафтолів є більше рухливе; легко заступається NH_2—скупленням (загріванням з аммоніаком), так що витворюються нафтільаміни. Гідруванням (Na + алькоголь) перемінюються нафтолі на:

тетрагідронафтолі $C_{10}H_{11} \cdot OH$. У α-нафтолю входять усі 4 атоми водня до ядра, котре не має гідроксілю і злука має усі прикмети фенолів. У β-нафтолю входять 4 атоми водня до обох ядер. Злука, котра має водні в ядрі, де є гідроксіль, має прикмети аліфатичних алькоголів.

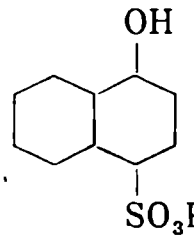
Оба нафтолі витворюють етери, нітрозлуки, сульфокислоти. З цих дуже численних злук творить

β-нафтольметільетер $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ крісталли, т. таня = 72°, які пахнуть як нероліовий олійок і служить до виробу парфуми (неролін, яра-яра.)

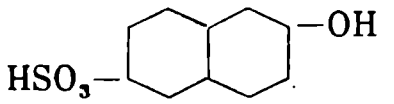
Дінітро-α-нафтоль $C_{10}H_5 \cdot \overset{1.}{O}H \cdot \overset{2.}{N}O_2 \cdot \overset{4.}{N}O_2$ є в подобі натрієвої злуки жовта барва (Марціусова жовтка). Каліова сіль єго сульфокислоти є нафтольова жовтка S. Обі забарвлюють вовну і шовк в кислій лазні золото-жовто.

З численних сульфокислот нафтолів, які вироблено, уживаєтся богато в барвниковім промислі. Напр.:

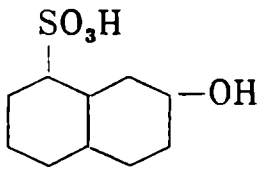
1-нафтоль-4-сульфокислота



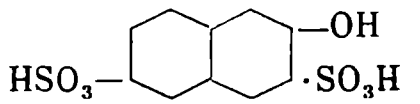
2-нафтоль-6-сульфокислота



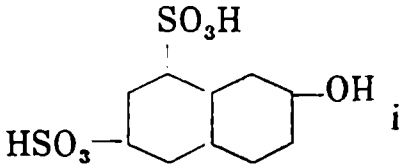
2-нафтоль-8-сульфокислота



2-нафтоль-3-6-дісульфокислота



2-нафтоль-6-8-дісульфокислота

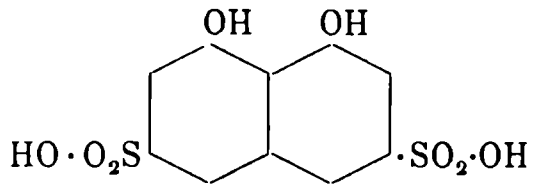


і и.

служать до виробу цінних азобарвників, напр. кроцеїн-оранж, понсо, бордо В., оранж G. і и.

З численних знаних діоксінафталінів є цікавий

пері-діоксінафталін, тому що наслідком пері-постави гідроксілів витворює байцові барвники. З его дісульфокислот виробляються азобарвники, звані „хромотропами“ а сама кислота називається хромотроповою кислотою:

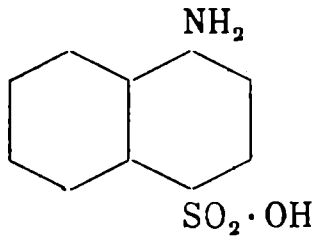


1-8-діоксінафталін-3-6-дісульфокислота,
хромотропова кисл.

α- і β- **нафтільаміни** $C_{10}H_7 \cdot NH_2$ виробляються редукцією дотичних нітрозлук або загріванням нафтолів з аммоніаком. α-злука творить голчасті крісталли, т. таня = 50°, т. вару = 300°, видає неприємний фекальний запах і забарвлюється ферріхльорідом синьо. β-злука творить листочки, тане при 112°, кипить при 294°, є без запаху і не забарвлюється ферріхльорідом.

З числених вироблених амідосульфокислот служить

1, 4- **амідонафталінсульфокислота, нафтіонова кислота**



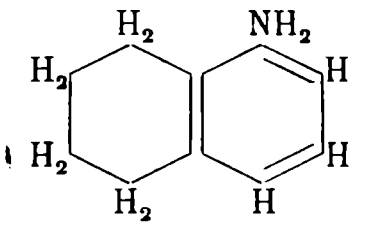
до виробу діазобарвників (роцеллін, конґочервень).

1-амідо-2-нафтоль-6-сульфокислота є в подобі натріової соли т. зв. ейкоген, який служить до викликування образів при фотографуванню.

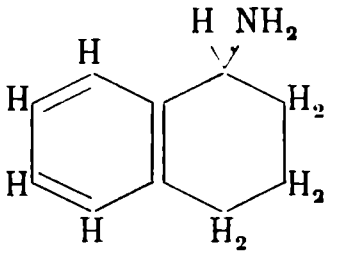
Гідровані нафтільаміии. α- і β-Нафтільамін можна гідрувати на

тетрагідронафтільаміни (Na + амільалькоголь). Усі 4 атоми водня входять до одного ядра бензолю. Як що є гідроване ядро, в котрім є NH_2—скуплення (переважно у β-злуки), має продукт прикмети аліфатичних амінів, згл. бензолю з амідованим побічним ланцюгом. Це гідрування називається аліфатично-циклічним (аліциклічним) і зазначується скор. „*ас*“. Як що є гідроване друге ядро, яке не має NH_2—скуплення, має продукт гідрування

прикмети ароматичних засад, аніліну. Є це ароматичне гідрування, скор. „*ar*". Цим злукам відповідає така структура:



ar-тетрагідро-α-нафтільамін



ac-тетрагідро-α-нафтільамін.

β-злуки мають таку саму структуру — лише NH_2- скуплення є в поставі β.

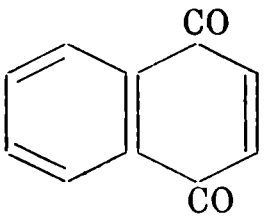
Аліциклічно гідровані засади мають прикмети аліфатичних засад: є сильні засади, які творять з кислотами соли, мають острий запах, притягають двоокис вугля з воздуху, з нітрітовою кислотою творять нітріти але не витворюють діазозлук.

Ароматично гідровані засади мають прикмети ароматичних засад, прикмети субстітуованого аніліну і можна їх нітрітовою кислотою легко діазотувати.

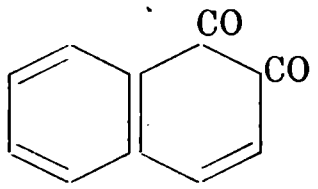
Зміна прикмет деріватів нафталіну наслідком несімметричного гідрування проявляється анальогічно так як у амінів також у инших деріватів, як уже у нафтолів була о цім згадка.

Хінони нафталіну

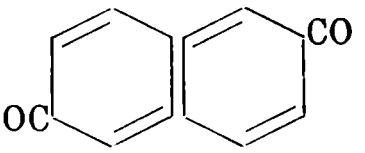
є знані 3, а саме:



α-нафтохінон
(1, 4-нафтохінон)



β-нафтохінон
(1, 2-нафтохінон)



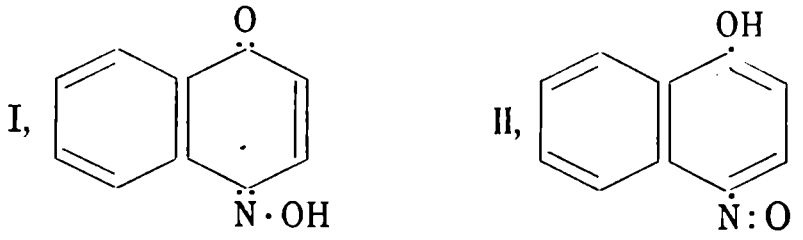
амфі-нафтохінон
(2, 6-нафтохінон).

α-**нафтохінон** виробляється оксідацією нафталіну, ще ліпше 1,4-діоксінафталіну або 1,4-амідонафтолю. Є дуже подібний до звичайного хінону; жовті голчасті крісталли, т. таня = 125°, колючого запаху, при редукції дає 1,4-діоксінафталін, при оксідації фталеву кислоту.

β-**нафтохінон** витворюється при оксідації 1,2-амідонафтолю; червоні, голчасті крісталли, без запаху; відповідає о-хінону.

Оба ці хінони дають з гідроксільаміном

нафтохінонмоноксіми (I) які можуть також виступати в таутомерній формі нітрозонафтолів (II):



Амфі-нафтохінон (формула стор. 438.) витворюється при оксідації 2, 6-діоксінафталіну (PbO_2). Жовто-червоні прізми; є дуже непостійний.

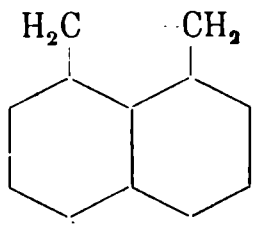
Нафталінкарбонові кислоти

витворюються і мають подібні власности як бензолькарбонові кислоти. Напр.:

α-нафтоова кислота, нафталін-α-карбонова кислота $C_{10}H_7 \cdot COOH$ витворюється діланням двоокису вугля на нафтільмагнезіумбромід. Кристалли, т. таня = 160°; при загріванню відщеплює CO_2 і перемінюється на нафталін.

З инших деріватів нафталіну заслугують на увагу:

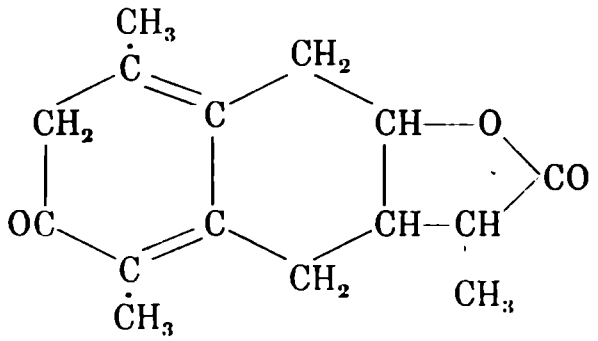
аценафтен, пері-етіленнафтілен $C_{10}H_6 \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ т. є.



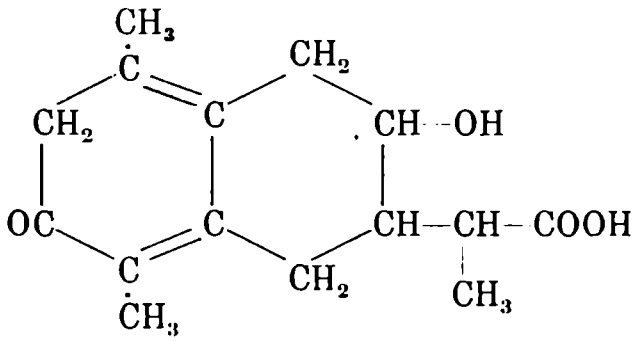
Кристалли, т. таня = 95°, т. вару = 277°. Находиться в дьогтю і витворюється діланням алькоголічного каліумгідроксіду на α-брометільнафталін $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$.

Сантонін $C_{15}H_{18}O_3$ служить як лік против глистів (Santoninum); находиться в „цитваровім насінню", глистнику, не цілком розвиненім цвіті Artemisia santonica. Безбарві ромбічні таблички, які тануть при 170° і на світлі жовтіють. В студеній воді є майже нерозпустні, в гарячій мало (1 : 250), але легко розпускаються в гарячім алькоголю і в хльороформу. Алькалії розпускають сантонін і витворюють соли сантонінової кислоти $C_{15}H_{20}O_4$, котрої ангідрідом, ляктоном є сантонін. Сантонін, згл. сантонінова кислота виводиться від гексагідродіметіль-

нафталіну; в молекулі є присутне кето-скуплення і лактоновий круг:

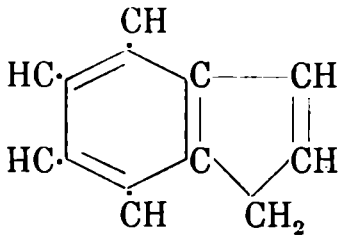


сантонін.



сантонінова кислота.

Інден C_9H_8 находиться в камяновугільнім дьогтю, з котрого добувається фракціонованою дестілляцією в подобі безбарвого олію т. вару = 178°. Структурна формула індену складається з ядра бензолю і ядра цікльопентадіену, які є злиті разом, так що мають 2 спільні атоми вугля:

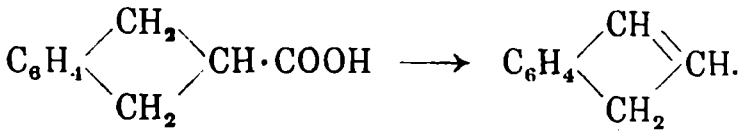


Інден вироблено також сінтетично ріжними методами, напр.: з о-ксілілєнброміду і натріуммальонестеру витворюється естер гідріндендікарбонової кислоти:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + Na_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + 2NaBr;$$

гідролізолю і відщепленням вугляної кислоти витворюється з цего естеру гідрінденкарбонова кислота, якої баріова сіль при дестілляції дає інден:



Атоми водня в скупленню $-CH_2-$ індену є дуже реактівні: заступаються легко алькілями, реагують з альдегідами і и. Інден оксідується воздушним киснем і полімерізується. Нітратовою кислотою оксідується на фталеву кислоту; при редукції (Na + алькоголь) витворює

Гідрінден C_9H_{10}.

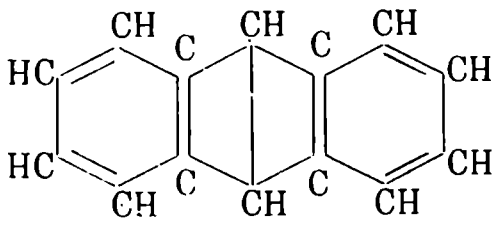
Антрацен.

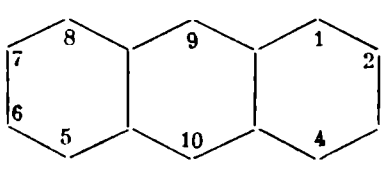
Антрацен $C_{14}H_{10}$ є основним вугльоводнем численних цікавих злук і цінних барвників. Витворюється також при ріжних пірореакціях, як що пари ріжних органічних злук проводяться розпаленими рурами. Находиться в кількости 0·25—0·45% в камяновугільнім дьогтю а саме в фракції, яка кипить висше як 270°, в т. зв. антраценовім олію (стор. 315.), з котрого по охолодженню кристаллізує. В цім олію є змішаний з фенантреном, хрізеном, карбазольом і з параффінами. Відділюється від них видавленням в прасах і розпущенням згаданих злук пірідіновими засадами. Сирий продукт чиститься сублімацією, також течним двоокисом сірки, котрий примішки розпускає.

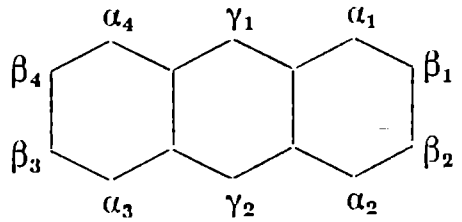
Чистий антрацен кристаллізує в безбарвих, синьо флюорескуючих табличках; тане при 213° і кипить при 351°. Розпускається легко в бензолю, мало в алькоголю і в етеру; у воді є нерозпустний.

На основі сінтез і розкладових реакцій є прийнята формула антрацену, яку конструовали Gräbe і Liebermann.

Вона складається з ядра витвореного кондензацією трьох ядер бензольових, з котрих середне має паравязання:

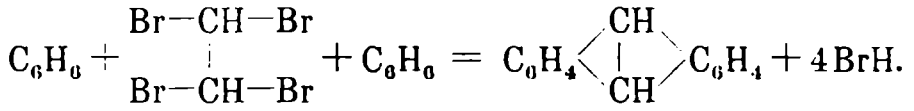




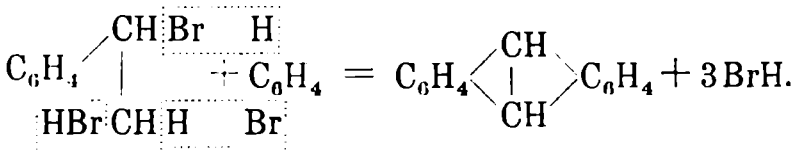


Численні сінтези антрацену доказують наведену структуру, напр. антрацен витворюється:

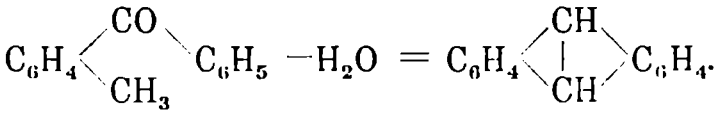
1. З сімметричного тетраброметану і бензолю:



2. З α-, β-діброметільбензолю і бромбензолю:



3. о-толільфенілкетон перемінюється при загріванню з цинковим порошком на антрацен:



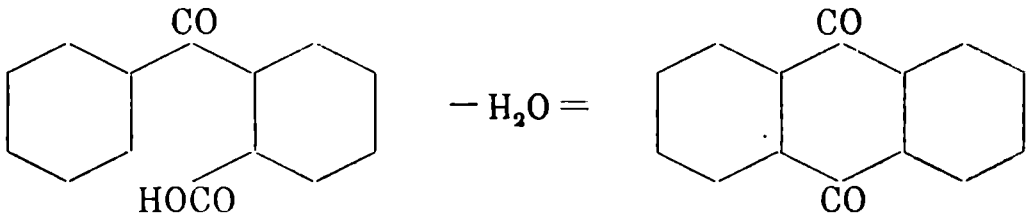
Дерівати антрацену.

Мірним гідруванням (Na + алькоголь) витворюється з антрацену **дігідроантрацен** $C_{14}H_{12}$, який має 2 атоми водня більше, котрі прилучуються на оба середні атоми вугля. Енергічним гідруванням (JH + P) повстають **антраценгексагідрід** $C_{14}H_{16}$ і **антраценпергідрід** $C_{14}H_{24}$.

Субстітуційні продукти антрацену є знані в дуже великій кількости. Уже монодерівати виступають в 3. ріжних формах, які означуються як α-, β- і γ-дерівати. З нагорі наведених схематів виходить, що одновартні водні є: 1 = 4 = 5 = 8 (α-злуки), 2 = 3 = 6 = 7 (β-злуки) і 9 = 10 (γ-злуки). Бідеріватів предвиджує теорія вже 15 — якщо оба субстітуенти є однакові.

З цих дуже численних деріватів антрацену: хльор-, бром-, нітро-, сульфо-, оксі- ітд. злук будуть наведені лише деякі важнійші.

Антрахінон, дифенілєндікетон $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ можна виробити сінтетично напр. з о-бензоільбензоової кислоти (загріванням з P_2O_5):



Технічно виробляється антрахінон у великих кількостях для фабрикації алізаріну: оксідацією сирого антрацену хроматовою кислотою.

Творить жовті, прізматичні крістали, які легко сублімують; тане при 285°, кипить при 382°. Є дуже постійною злукою. Єго прикмети відповідають далеко більше прикметам дікетонів як хінонів. З гідроксільаміном витворює антрахіноноксім. При загріванню з гідроксідом каліовим розкладається на 2 молєкули бензоової кислоти. При енергічній редукції (дестілляції з цинком) твориться антрацен. При загріванню з цинком і лугом твориться

антрагідрохінон $C_6H_4<^{C(OH)}_{C(OH)}>C_6H_4$, при осторожній редукції повстає

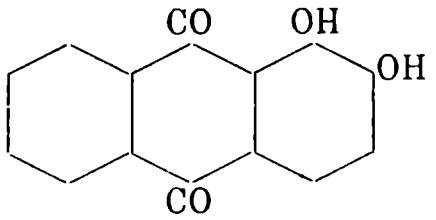
оксіантраноль $C_6H_4<^{CH(OH)}_{CO}>C_6H_4$, який проявляє гарну реакцію: зеленожовта злука розпускається в алькаліях на кроваво-червоний розчин, який воздухом оксідується на жовтавий розчин антрахінону. (Реакція на антрахінон.).

Антрахіноносульфокислоти витворюються сульфонуванням антрахінону. При діланню самої сульфатової кислоти творяться майже лише β-сульфокислоти, але як що придати трохи ртути, витворюються лише α-сульфокислоти. Цей каталітичний учинок ртути проявляється також при нітруванню і мабуть також при инших субституціах антрахінону. α-Антрахіносульфокислоти можна виробляти також з α-нітроантрахінонів діланням алькалісульфітів: настає виміна нітро-скуплення сульфоскупленням.

Сульфоскуплення сульфокислот є досить реактівне і загріванням з вапяним молоком перемінюються сульфокислоти на:

оксіантрахінони, які творяться також з хльор- і бромантрахінону стопленням з гідроксідом каліовим. Поліоксіантрахінони виробляються також оксідацією антрахінону димучою сульфатовою кислотою. З цих злук є найважнійша:

Алізарін, 1,2-діоксіантрахінон $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ т. є.



який побіч індіґа є найважнійшим з усіх барвників. До р. 1869. добувався він лише з коріння красильного брічу, Rubia tinctorum і цю ростину культивували головно у Франції. В єї корінню находяться глюкозіди: рубіан, рубіанова кислота, руберітрінова

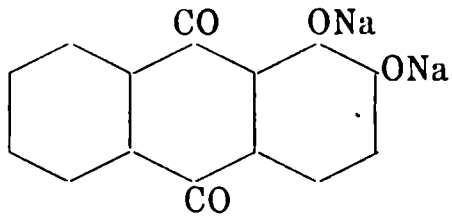
кислота, котрі розкладаються або ферментативно (в корінню находиться ензім ерітрозім), або варенням з розрідженою сульфатовою кислотою на глюкозу і барвиники алізарін і пурпурін:

$$\underset{\text{руберітрінова кисл.}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2H_2O = 2\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{алізарін.}}{C_{14}H_6O_2(OH)_2}.$$

Тепер вироблається алізарін технічно і культівування красильного брічу перестало. Gräbe і Liebermann були перші, котрі виробили алізарін сінтетично стопленням дібромантрахінону з гідроксідом каліовим. Цю методу заступлено пізнійше дешевшою, і замість дорогого дібромантрахінону уживається антрахінонсульфокислот. Антрахінон сульфонують і вилуговують витворену антрахінонмоносульфокислоту в подобі натріової соли, котру стоплюють з гідроксідом натріовим. При цій реакції вступає до молекули замість сульфоскуплення гідроксіль і окрім того твориться киснем воздушним (придають також каліумхльорат) другий гідроксіль так що повстає натріова злука 1,2-діоксіантрахінону:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_3\cdot SO_3Na + 3\,NaOH + O =$$

натріова сіль антрахінонмоносульфокислоти

$$= \text{  } + Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

натріова злука 1,2-діоксіантрахінону (алізаріннатріум).

З розчину стопленої маси вилучує розріджена сульфатова кислота помаранчевожовтий осад сирого алізаріну, який в подобі пасти (тістовитої маси) приходить до торговлі.

Алізарін кристаллізує в червоних прізмах і голках, т. таня = 289°; розпускається легко в алькоголю і етеру; у воді навіть за вару лише дуже мало. Алькалії витворюють фіолєтові розчини. З окисами алюмінія і цини витворює червоний, з хроміокисом бурофіолєтовий, а з ферріокисом чорнофіолетовий нерозпустний „красковий ляк“ З помочю згаданих окисів фіксується алізарін на волокна тканин, так що згадані ляки є властивими алізаріновими красками.

Тріоксіантрахінони $C_{14}H_5O_2(OH)_3$. Декотрі з цих злук є також цінними байцовими барвниками:

Пурпурін 1, 2, 4-тріоксіантрахінон находиться в подобі глюкозіду побіч алізаріну в коріню красильного брічу.

Флявопурпурін 1, 2, 6-тріоксіантрахінон і

Ізо- або **антрапурпурін** 1, 2, 7-тріоксіантрахінон дають цінні краски (з окисом алюмінія) перший багрову, другий червону.

Поліоксіантрахінони витворюють усі з хромовою байцою також цінні краски, напр.:

Алізарінбордо, 1, 2, 5, 8- тетраоксіантрахінон, темночервону;

Алізарінціанін, 1, 2, 4, 5, 8- пентаоксіантрахінон червоновосинюю;

Руфіґаллюсова кислота, 1, 2, 3, 5, 6, 7- гексаоксіантрахінон (витворюється конденсацією галлюсової кислоти) буру;

Антраценова синька ізомер напослід наведеної злуки чисто синю.

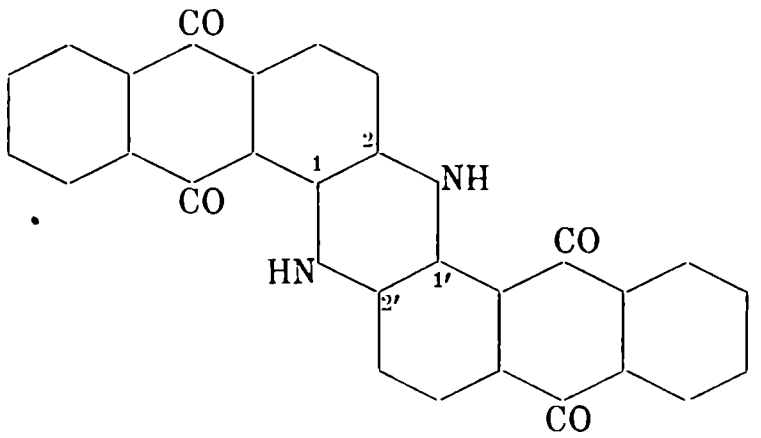
Богато з наведених барвників уживається також в подобі сульфокислот. Дальше служать до барвлення також амідооксіантрахінони і амідоантрахінони.

Лік на прочистку „пурґатін" є діацетільпурпурін. Офіцінальні дроги: Folia sennae, Cortex frangulae, Cortex Rhamni Purshiani, Rhizoma Rhei і Aloë, котрі служать як ліки на прочистку, містять ґлюкозіди, котрі при розщепленню дають деріват антрахінону. Напр. в сенесовім листю є ґлюкозід катартінова кислота, з якої витворюється оксіметільантрахінон; в ревню (Rheum) є ґлюкозід хрізофан, який відщеплює хрізофанову кислоту, т. є. діоксіметільантрахінон. В альое і и. є т. зв. емодін т. є. тріоксіметільантрахінон а саме вільний і в подобі ґлюкозіду.

Індантрен, N-дігідро- 1, 2, 2', 1' антрахіноназін (пор. азіни). Витворюється при стопленню β-амідоантрахінону при 200°—300° з гідроксідом каліовим.

Витворюється каліова сіль гідрозлуки, з якої розчину у воді за присутности воздуху вилучається синій індантрен.

Цей дуже гарний і постійний, синій барвник має подібні власности як індіго, але належить до ряду антрацену (з відси назва). Відповідає єму структура:



індантрен.

Індантрен не розпускається у воді і з цеї причини не можна єго безпосередно на волокні фіксувати. Розчином гідросульфіту редукується на розпустний в алькаліях продукт, який воздухом дуже скоро оксідується. В цій формі дають єго на тканини.

Також гальові і инші субстітуційні продукти індартрену є в уживанню як барвники.

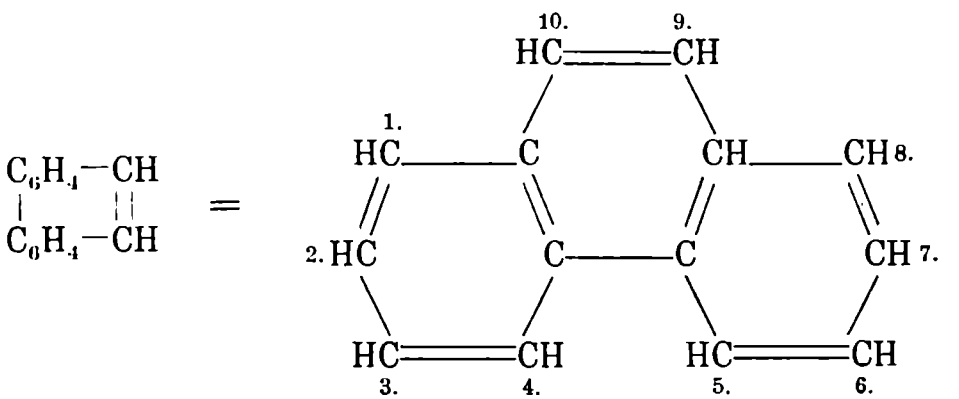
При стопленню β-амідоантрахінону при 330—350° (з докладом салітри) витворюється инший, жовтий барвник **флявантрен.** Повстає побіч індантрену при оксідації β-амідоантрахінону за кислої реакції, напр. хроматовою кислотою.

Фенантрен.

Фенантрен $C_{14}H_{10}$ находиться, як було уже згадано (стор. 441.) разом з антраценом, який є єго структурним ізомером, в антраценовім олію камяновугільного дьогтю. При відділюванню від антрацену розпускають єго в піридінових засадах і добувають з цего розчину. Також сірковугльом можна оба вугльоводні відділити. В індустрії барвників до тепер не грає ролі.

Чистий фенантрен творить білі, лискучі таблички, т. таня = 99°, т. вару = 340°. Розпускається легко в етеру і бензолю, тяжше в алькоголю і сірковуглю. Розчини єго флюорескують синьо.

Конституція фенантрену з'ясовується на основі сінтез і розкладів такою формулою:



Постава субстітуентів в ядрі фенантрену у его субстітуційних продуктів означується числами (1—10), котрі є наведені в формулі. На основі цеї формули є фенантрен з одної сторони дериватом діфенільовим, з другої нафталіновим.

Фенантрен вироблено сінтетично численними методами. Напр.:

1. Ріжними пірогенними реакціями: проводженням пари стільбену, дібензілю, толюолю, о-дітолілю і и. роспаленими рурами:

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_4\cdot CH_3 \\ \text{о-дітоліль} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4{-}CH \\ | \quad || \\ C_6H_4{-}CH \\ \text{фенантрен} \end{matrix} + 2H_2.$$

2. з о-бромбензільброміду натріем:

$$2Na + \begin{matrix} Br\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br \\ Br\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br \\ \text{2 мол. о-бромбензільброміду} \end{matrix} = 2NaBr + \begin{matrix} C_6H_4{-}CH \\ | \quad | \\ C_6H_4{-}CH \end{matrix} + 2HBr.$$

3. з кумарону загріванням з бензольом:

$$\begin{matrix} C_6H_4{-}CH \\ | \quad || \\ O{---}CH \\ \text{кумарон} \end{matrix} + C_6H_6 = \begin{matrix} C_6H_4{-}CH \\ | \quad || \\ C_6H_4{-}CH \end{matrix} + H_2O.$$

Дотично хемічних власностий фенантрену слід зазначити, що середний бензольовий круг его, який є витворений злиттям з обома кругами діфенілю і скуплення CH=CH має відмінні власности як оба діфенільові круги; він є менше постійний як ці і т. зв. *„міст“* $\overset{(10)}{CH}{=}\overset{(9)}{CH}$ розривається легко.

Моносубстітуційні продукти фенантрену виступають в 5. ріжних формах: 1, 2, 3, 4 і 10; при субстітуції в мості є 9 = 10.

Дісубстітуційних продуктів фенантрену є, як виходить це з формули, дуже богато; при ще дальшій субстітуції зростає число ізомерів так значно, що перегляд їх не є легкий і наслідком цего є експериментальні праці значно компліковані. З цеї причини походять докладнійші і сістематичні досліди деріватів фенантрену допіро з новійшого часу, аж коли показалося, що вони мають велику вагу з цеї причини, що дуже важні алькальоіди морфін, кодеін і тебаін містять ядра антрацену. Морфін і кодеін виводяться від тетрагідрофенантрену, тебаін від дігідрофенантрену. Також алькальоіди корідалісові мають фе-

нантренове ядро а в деяких сесквітерпенах є мабуть фенантренове або антраценове ядро.

Важні є оксіфенантрени, які можна виробити з сульфокислот або з амінів фенантрену.

Моноксіфенантрени, яких є теоретично можливих 5, усі вироблено.

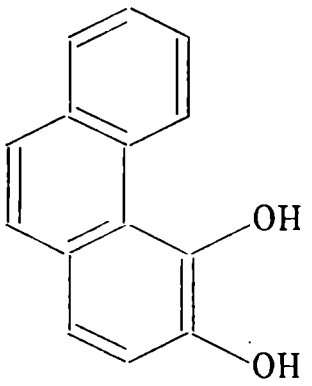
Дуже важні діоксіфенантрени є:

Морфоль, 3-, 4-діоксіфенантрен, голчасті кристалли т. таня = 143°;

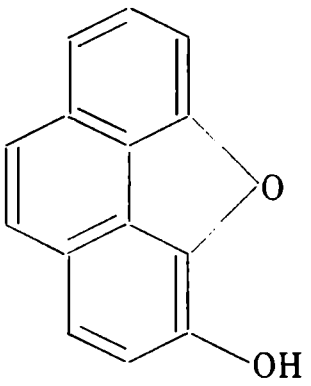
Морфеноль, голчасті кристалли, т. таня 135° і метільетер;

Метільморфоль, 3-метоксі-4-оксіфенантрен.

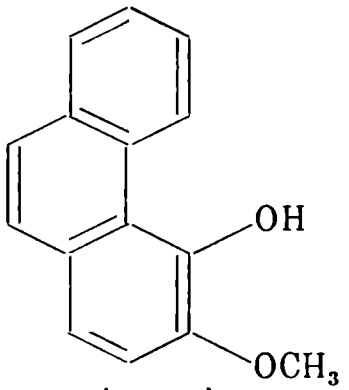
Ці діоксізлуки витворюються як продукти розкладу морфіну і його метільетеру кодеіну. Їх структуру, доказану також сінтетично, зясовують такі формули:



морфоль
(3-, 4-діоксіфенантрен)



морфеноль



метільморфоль
(3-метоксі-4-оксіфенантрен).

Фенантренхінон $C_{14}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4{-}C{:}O \\ | \quad | \\ C_6H_4{-}C{:}O \end{matrix}$ виробляється звичайно оксідацією фенантрену хроматовою кислотою; жовті кристалли т. таня = 208°; розпускається легко в бензолю, тяжше в етеру, алькоголю і оцтовій ледовій кислоті. З гідроксільаміном дає:

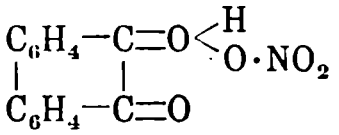
Моноксім $\begin{matrix} C_6H_4{-}C{:}N{\cdot}OH \\ | \quad | \\ C_6H_4{-}C{:}O \end{matrix}$ і **діоксім** $\begin{matrix} C_6H_4{-}C{:}N{\cdot}OH \\ | \quad | \\ C_6H_4{-}C{:}N{\cdot}OH. \end{matrix}$

З ортодіамінами сполучується як α-дікетони на феназінові дерівати, напр. **фенантрофеназін:**

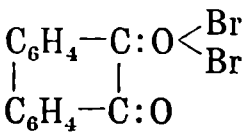
$$\begin{matrix} C_6H_4{-}C{:}O \\ | \quad | \\ C_6H_4{-}C{:}O \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ \\ H_2N \end{matrix}{:}C_6H_4 = \begin{matrix} C_6H_4{-}C{:}N \\ | \quad | \\ C_6H_4{-}C{:}N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4 + 2H_2O$$

фенантрофеназін.

Фенантренхінон витворює при низкій температурі з нітратовою кислотою мононітрат, з бромом дібромфенантренхінон. Ці аддіційні продукти можна теж вважати за оксоніові злуки з узорами, в котрих кисень є чотировартісний:



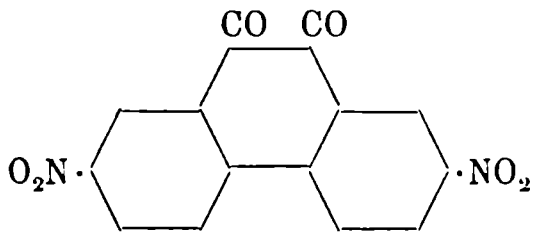
фенантренхінонмононітрат



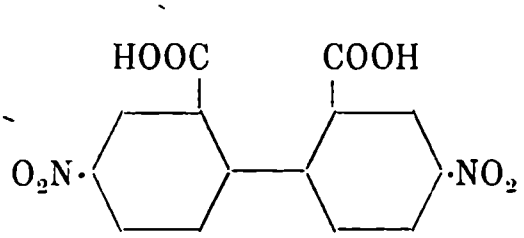
фенантренхінондібромід.

Нітродерівати фенантренхінону є знані до тепер досить численні. З мононітродеріватів 4. З дінітродеріватів є знані симметричні:

2, 7- і 4, 5-дінітрофенантренхінон, які витворюються найлегше. Усі нітродерівати дають при оксідації (хроматовою кислотою) відповідні нітродіфенкислоти, напр.:



2-, 7-дінітрофенантренхінон



p-, p¹-дінітрофенкислота.

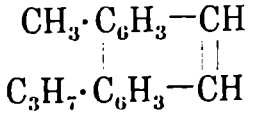
При редукції цих злук циною і сільною кислотою витворюються **амідогідрофенантренхінони,** які є непостійні і оксідуються легко на амідохінони, з котрих творяться діазозлуки.

Також є знані численні бромдерівати, які оксідуються на бромдіфенкислоти, і оксідерівати фенантренхінону, які виробляються з амідозлук або оксідацією ацільованих оксіфенантренів.

Вугльоводні богатші на вуголь з кондензованими кругами.

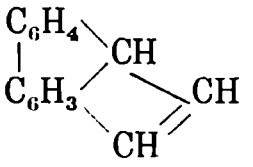
Окрім нафталіну, антрацену і фенантрену є знані ще висше молекулярні вугльоводні з кондензованими бензольовими ядрами, про котрі можна лише коротко згадати.

Ретен, метільізопропільфенантрен

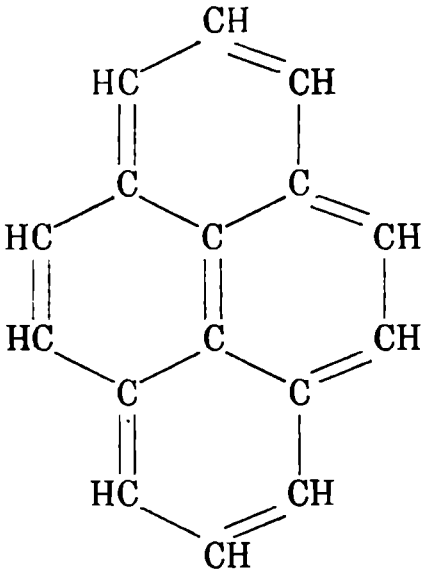


т. таня 98°, т. вару 394°.

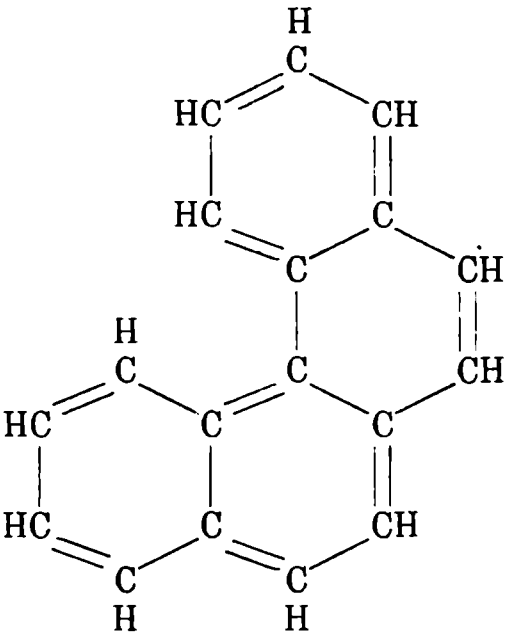
Флюорантен або ідріль



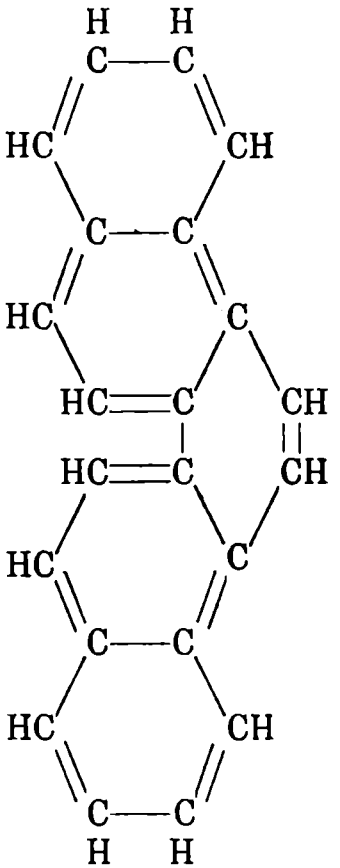
т. таня 110°, т. вару 250° (при 60 mm. тиску).



Пірен т. таня 148°, т. вару 260 (60 mm. тиску).



Хрізен т. таня 250°, т. вару 448°.



Піцен т таня 364°

Усі ці вугльоводні находяться в фракції камянновугільного дьогтю, яка кипить висше 360°. Ретен находиться в декотрих фоссільних живицях коніферів і виробляється з дьогтю шпильковых дерев.

Фіхтеліт, пергідроретен $C_{18}H_{32}$ находиться також у фоссільних коніферових живицях.

Гетероциклічні злуки.

Як уже перед тим було згадано, істнують крім карбоциклічних злук, яких круги складаєтся лише з атомів вугля, також циклічні злуки, котрих круги містять також инші перені. Вони називаються „гетероциклічними злуками". Про декотрі з них була уже перед тим бесіда при злуках аліфатичних; напр. етілєноксід, ляктони, ангідріди двоситних кислот, ціанурова кислота, пуріни і и. Ці злуки витворюються легко зі злук з отвореними ланцюгами і перемінюються також легко назад на такі злуки.

Кругові сістеми гетероциклічних злук, про котрі буде дальше бесіда, визначуються супроти цего далеко більшою постійністю і не розпадаються так легко як ці. Звичайно мають їх круги так як бензольові круги по декільки подвійних вязань і виказують в хемічнім напрямі прикмети схожі з прикметами бензольових злук.

Гетероциклічні сістеми є дуже різноманітні — найважнійші з них є гетероциклі, котрі мають в кругу кисень, сірку або азот. Крім цих, є також гетероциклі з иншими „гетероатомами". Відповідно до числа атомів, які витворюють круг, розрізняються три-, чотиро-, пяти-, шести- і більшечленні круги а відповідно до числа гетероатомів в кругу, відріжняються моно-, ді-, трі- ітд. гетероатомічні круги.

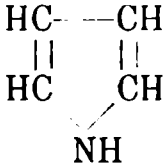
Так як з різних вугльових кругів є круги пяти- і шестичленні наймічнійші, є також гетероциклічні круги пяти- і шестичленні найпостійнійші. Инші : три- чотиро- і більші як шестичленні круги є розмірно мало постійні; витворюються тяжко і розпадаються легко.

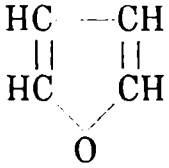
Ріжноманітність гетероциклічних злук більшає значно з цеї причини, що гетероциклічні ядра зливаються з иншими ядрами, як бензоль, нафталін і и., як це є у хіноліну, індолю ітд.

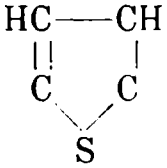
З пяти- і шести-членних гетероциклів є дуже важні злуки з пяти- і шестичленними кругами, в котрих є гетероатомом азот. До таких злук належать ростинні алькальоіди, дуже цінні барвники, напр. інгіго і и.

I. Пірроль, фуран, тіофен.

Ці три злуки, згл. їх дуже численні дерівати мають подібну структуру: круг вугльовий є у всіх однаковий — лише гетероатоми є инші (NH, O, S):


пірроль


фуран

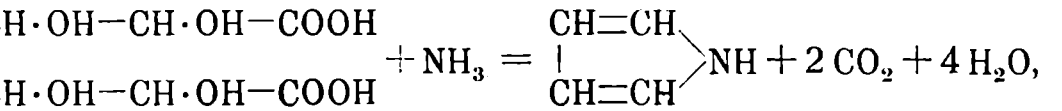

тіофен.

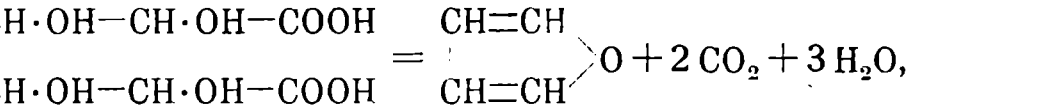
Вони згл. їх дерівати витворюються з цих самих злук, як уже перед тим було згадано напр.:

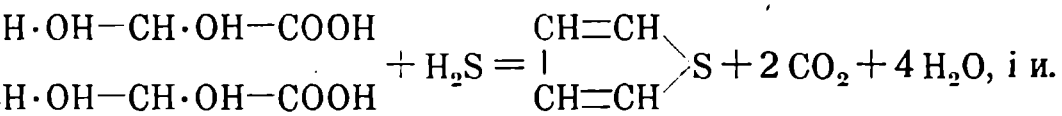
з сукціндіальдегіду (стор. 169.),

з γ-дікетонів (стор. 172.),

також з слюзової або з цукрової кислоти витворюється при дестілляції 1. з аммононіаком (згл. з амононатих солий згаданих кислот) пірроль, 2.) з вапном фуран, 3. з баріум-сульфідом тіофен:

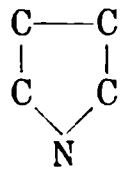






Пірроль.

З наведених пятичленних гетероциклів є піррольові злуки, т. є. злуки, які мають ядро:

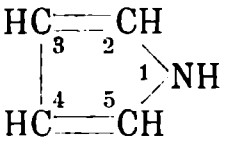


найбільш цікаві і важні. Показалося, що це ядро находиться в богатьох ростинних засадах напр. в нікотіну, гіґріну, атропіну, кокаіну і и., в протеінах (в подобі пірролідін-2-карбонової кислоти), в барвнику кровнім (гемоґльобіну) і в барвнику ростиннім (хльорофіллю). Матерню субстанцію дуже численних піррольових злук, пірроль, було насамперед найдено в камяновугільнім і кістяннім дьогтю.

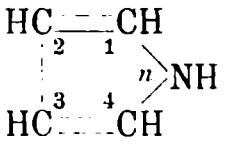
Номенклятура прийнята для означування дерівatів пірролю є або така, що означуються поодинокі члени кругу

числами (I), або злуки зі субстітуентами на атомі азоту означуються як *n*-злуки а на атомах вугля числами або α і β (II, III).

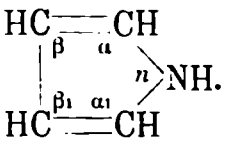
I



II

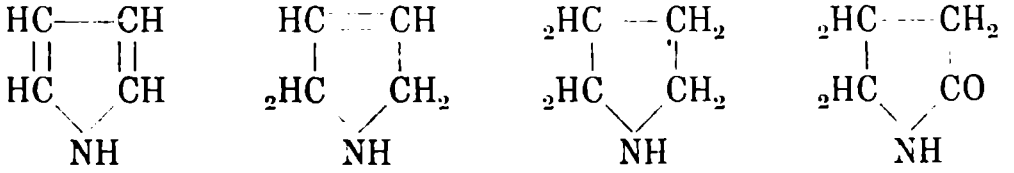


III



Моносубстітуційні продукти на С можуть, як виходить з формули, виступати в двох ізомерних формах: α- і β-дерівати; дісубстуційні в чотирох ізомерних формах: αα1, αβ1, αβ, ββ1.

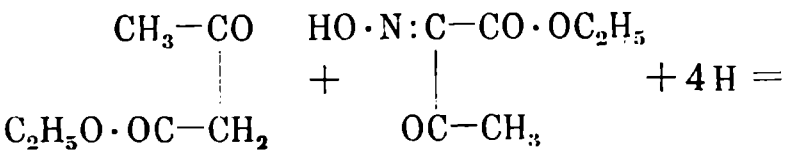
Дігідропродукти називаються *пірролінами*, тетрагідровані злуки *пірролідінами*. Кетопірроліни є *піррольони*, кетопірролідіни є *пірролідони*:

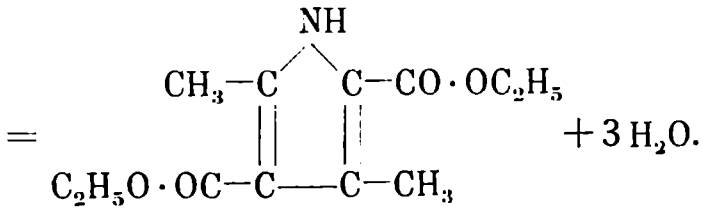


пірроль пірролін пірролідін пірролідон.

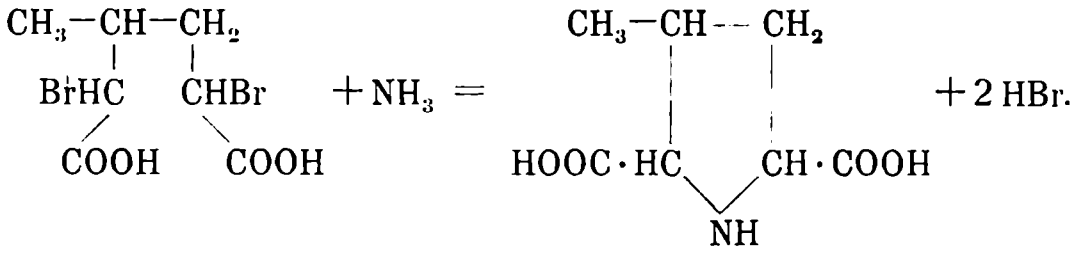
Про сінтези пірролю, згл. єго деріватів зі сукціндіальдегіду, з γ-дікетонів і з слюзової або цукрової кислоти була уже перед тим (стор. 452.) згадка, але є ще численні инші сінтетичні методи, напр.:

З естерів β-кетокислот і їх ізонітрозозлук; напр. з ацетоцтового естеру і єго β-ізонітрозозлуки (стор. 179.) витворюється при редукції (Zn + оцтова кисл.) 2, 4-діметіль-пірроль-3, 5-дікарбонестер:

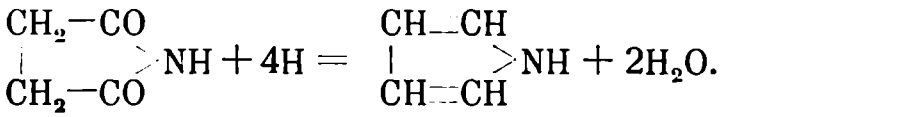




З 1, 4-дібром-моно- або дікарбонових кислот витворюються діланням аммоніаку і алкільамінів карбонові кислоти пірролідіну:



З сукцініміду при редукції (Zn + оцтова кисл.) витворюється пірроль:



Загалом витворюються пірроль і єго дерівати при редукції ріжних імідів кислют і ляктамів.

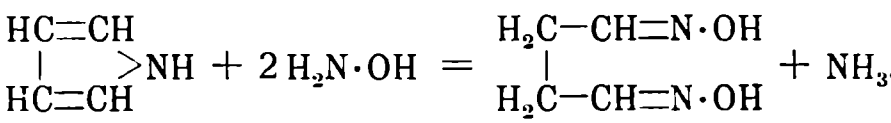
Є ще й инші сінтетичні реакції.

Пірроль $C_4H_4 \cdot NH$

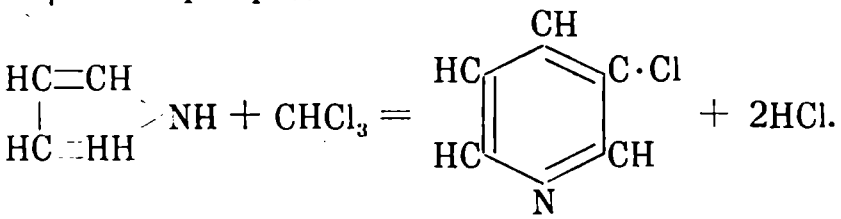
добувається звичайно з кістяного дьогтю (звірячого олію), з котрого колоченням з розрідженою кислотою треба відділити засадні злуки, фракціонованою дестілляцією і вилученням в подобі піррольокалія.

Безбарва теча, яка у воздусі буріє, кипить при 130°, густ = 0·975, розпускається у воді мало, легко в алькоголю і в етеру. Не розпускається в водних розчинах алькаліїв і лише поволі в кислотах. Соснова тріска звохчена сільною кислотою забарвлюється піррольом насамперед блідо-червоно, опісля вогняночервоно (πυρρὸς — з відси назва.); є це т. зв. піррольова реакція. Пірроль має лише слабі засадні прикмети: розпускається поволі розрідженими кислотами, концентрованими кислотами витворюється живична матерія (мабуть полімер). Хемічні прикмети піррολів є ароматичні і пригадують прикмети фенолів а також аніліну. Каліум вибавляє водень (з NH) і витворює піррольокаліум C_4H_4NK.

Гідроксільаміном розривається піррольовий круг, так що витворюється сукціндіальдоксім:

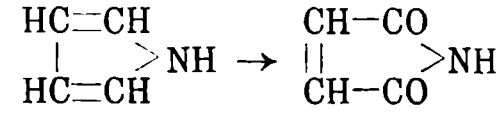


Загріванням пірролю з натріумалькоголятом і хльороформом твориться β-хльорпірідін:



Ця реакція є загальна і виказують єї також гомольоґи.

При оксідації витворюється імід малєінової кислоти:



І ця реакція є теж загальна; у гомольґів витворюються субстітуовані іміди малєінової кислоти.

Тріпірроль $(C_4H_4 \cdot NH)_3$ витворюється при означених условинах з пірролю діланням сільної кислоти. При 300° розпадається на аммоніак, пірроль і індоль. (перехід від пірролю до індолю).

На азоті субстітуовані пірролі витворюються з пірролькалія і різних гальозлук, напр,:

$$C_4H_4:NK + JCH_3 = C_4H_4:N \cdot CH_3 + JK.$$

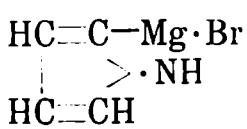
Вони витворюються при сінтезах пірролю, як що замість аммоніаку взяти алькільаміни.

На вуглю субстітуовані пірролі.

З гальоґенових злук є найважнійший

Тетрайодпірроль або **йодоль** $C_4J_4 \cdot NH$. Витворюється з пірролю і йоду і и. і має подібний фізіольоґічний учинок як йодоформ, але є менше отруйливий і ділає слабше. Лискучі, жовтобурі листочки.

Гомольоґи пірролю находяться в кістянім дьогтю. Сінтетично витворюються при реакціях, про котрі була бесіда а також за помочю пірроль-маґнезіум-броміду:



Гемопірролі.

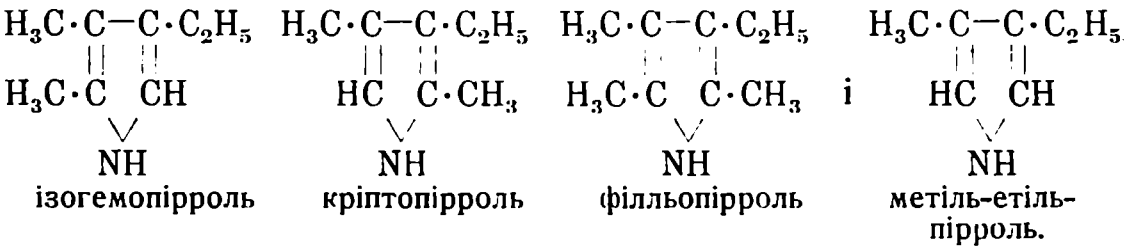
Червоний барвник кровний, який находиться в червоних кровних тілках, т. зв. оксігемоґльобін складається з безбарвої білковини, злученої з властивим барвником: гематіном $C_{34}H_{32}N_4O_4FeOH$, який сильними кислотами за відщеплення заліза перемінюється на барвник гематопорфірін $C_{34}H_{38}H_4O_6$.

Зелений ростинний барвник т. зв. хльорофіль розкладається діланням алькалів на барвник філльопорфірін $C_{16}H_{18}ON_2$, який є дуже подібний до барвника гематопорфіріну.

Споріднення обох цих барвників виступило ще більше виразно, коли їх енергічно редуковано — з одного і з другого барвника витворюється піррольовий продукт, т. зв. гемопірроль.

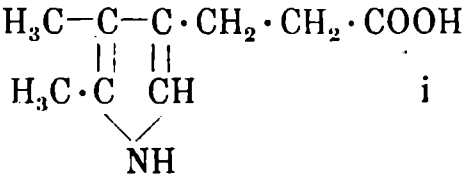
З цего виходить, що барвник звіринний і барвник ростинний є конституційно близько споріднені.

Дальші досліди показали, що гемопірроль не є одностайною злукою і що складається з 4. алькільпірролів, які до тепер безпечно відділено з мішанини:

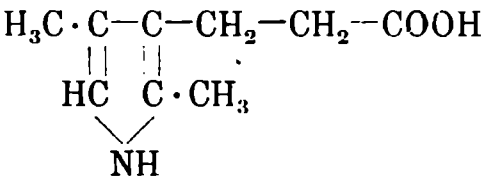


Продукти оксідації, які відповідають згаданим пірролям одержано до тепер 2:

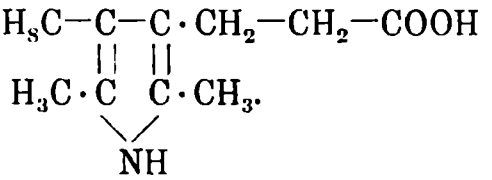
гемопірролькарбонова або **фонопірролькарбонова кислота**



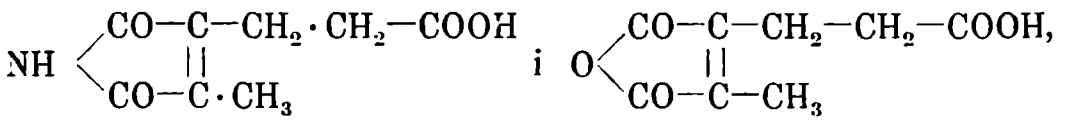
ізофонопірролькарбонова кислота



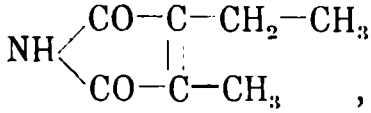
філльопірролькарбонову кислоту вироблено сінтетично:

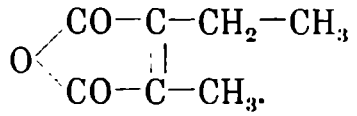


Енергічною оксідацією гематіну одержано 2 **гематінові кислоти**:



з котрих перша є імідом, друга ангідрідом субстітуованої малєінової кислоти. Відщепленням двоокису вугля одержано з першої:

метільетільмалєінімід  , з другої:

метільетільмалєінангідрід 

Анальогічні продукти оксідації одержано також з філльопорфіріну. Дальше вияснення цего питання гл. фізіольогічна хемія.

На цім місци слід ще згадати, що пірролькарбонові кислоти є подібні до фенолькарбонових кислот і що можна їх виробити подібними реакціями як ці:

1. оксідацією гомольогів пірролю,

2. з каліумпірролю і двоокису вугля:

$$C_4H_4 \cdot NK + CO_2 = C_4H_3(CO_2K)NH.$$

3. з пірролів і тетрахльорвугля алькоголічним калієм і и.

Пірроліни.

Дігідровані пірролі або пірроліни витворюються редукцією (Zn + оцтова кисл.) пірролів і иншими методами.

Пірролін $C_4H_6 \cdot NH$ є безбарва, летка, димуча теча т. вару = 90°, дуже гігроскопічна. Має засадні прикмети далеко сильнійші як піррoль; у піррολідіну є вони ще більші.

Піррολідіни.

Тетрагідровані пірролі, піррολідіни є дуже подібні — навіть фізикальними прикметами — до піперідінів, яких круг має 1. метілєнове скуплення більше.

[На стор. 152. була уже згадка про піперідін; пізнійше буде ще бесіда про ці злуки.] Ця анальогія є така як між гомольогічними злуками — зосібна як між злуками пентаметілєну і гексаметілєну і єї названо ядровою або круговою гомольогією.

Піррολідін, тетрагідропірроль, тетраметілєнімін $C_4H_8 \cdot NH$ витворюється при редукції пірролю і піррολіну, також етілєнціаніду, побіч тетраметілєндіаміну, якого хльорід дає при дестілляції також піррολідін:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2\cdot NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad > NH + NH_3. \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

Анальоґічно витворюється також з δ-хльорбутільаміну:

$$Cl\cdot CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\cdot NH_2 = \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad > NH + HCl. \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

Усі ці реакції є мало видатні.

Пірролідін є сильно алькалічна теча, яка кипить при 86°—88°, мішається з водою, має сильний, колючий аммоніакальний запах подібний до запаху піперідіну. Взагалі є до піперідіну дуже подібний.

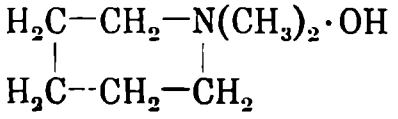
Пірролідін витворює з йодметільом насамперед монометільпірролідін $C_4H_8:N\cdot CH_3$ а опісля дальшою аддіцією діметільпірролідініумйодід $C_4H_8:N\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown J \end{array}$, який каліовим лугом перемінюється на діметільпірролідініумгідроксід (I); з цего по розриві кругу (між N і CH_2) витворюється ненасичена засада (аліфатична) бутенільдіметільамін (II), котрий (при метілюванню) аддіцією дає йодметілят, який при дестілляції з лугом перемінюється насамперед на бутенільтріметільаммоніумгідроксід (III), котрий при дальшім загріванню з лугом дає дівініль (IV) і тріметільамін:

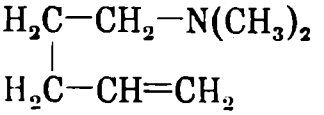
$$\text{(I)}\ \begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3-N-OH \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C-CH_2 \end{array},\quad \text{(II)}\ \begin{array}{l} CH_3-N-CH_3 \\ \quad\quad \diagup \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ | \quad\quad || \\ H_2C-CH \end{array},\quad \text{(III)}\ \begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \diagup CH_3 \\ CH_3-N-OH \\ \quad\quad \diagup \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ | \quad\quad || \\ H_2C-CH \end{array},$$

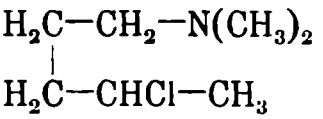
$$\text{(IV)}\ \begin{array}{l} H_2C \quad CH_2 \\ || \quad || \\ HC-CH \end{array} + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

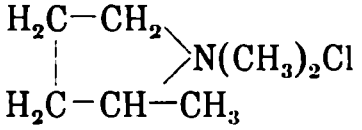
Є це розщеплення т. зв. „виснажним метілюванням“.

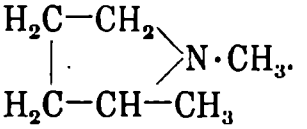
Піперідін (пентаметілєнамін) витворює зовсім анальоґічно діметільпіперідініумгідроксід (I) а по розірванню кругу пентенільдіметільамін (II), котрого аддіційний продукт з HCl (III) перемінюється легко на хльорметілят 1,2-діметільпірролідіну (IV), який при сильнійшім загріванню розщеплюється на хльорметіль і 1,2-діметільпірролідін (V):

(I) 

(II) 

(III) 

(IV) 

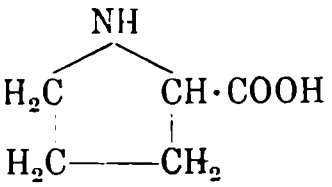
(V) 

Таким чином перемінюється шестичленний круг піперідіну на пятичленний круг пірролідіну.

Пірролідінкарбонові кислоти.

В останніх роках показалося, що пірролідінкарбонові кислоти витворюються як продукти розщеплення атропа- і кокаалькальоідів а також при гідролізі протеінів сільною кислотою. З цеї причини звернено більшу увагу на дослід цих злук аж в останнім часі.

Пролін, пірролідін-2-карбонова кислота, α-пірролідінкарбонова кислота:



витворюється в подобі (почасти) ліво-злуки при розщепленню протеінів сільною кислотою. Еї вироблено сінтетично різними методами, напр. анальогічно реакції згаданій на стор 454. з 1,4-дібромасних кислот: з тріметілєнброміду і натріуммальонестеру повстає бромпропільмальонестер:

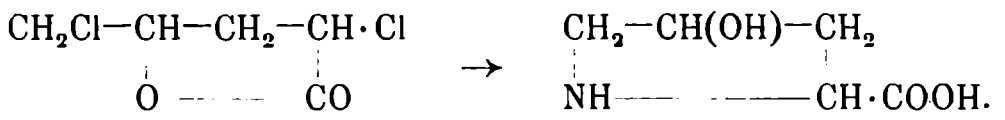
$$CHNa(COO\cdot C_2H_5)_2 + CH_2Br{-}CH_2{-}CH_2Br =$$

$$= NaBr + CH_2Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(COO\cdot C_2H_5)_2.$$

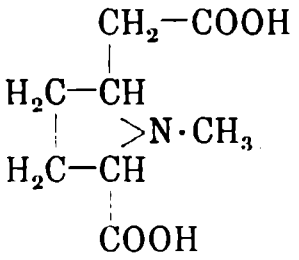
З цего естеру витворюється діланням брому α, δ-дібромпропільмальонестер, який з аммоніаком кондензується так, що твориться діамід пірролідін-2-дікарбонової кислоти, який сільною кислотою дає при загріванню пірролідін-2-карбонову кислоту.

Рацемічна кислота тане при 205° і витворює характеристичну мідьову сіль. Ліво-злука творить голчасті крістали, т. таня 205°; при загріванню з барітом перемінюється на рацемічну.

Оксі-пролін β_1-оксіпірролідін-2-карбонова кислота витвоюється при розщепленню протеінів; її вироблено сінтетично діланням аммоніаку на α, δ-діхльор-валєроляктон:



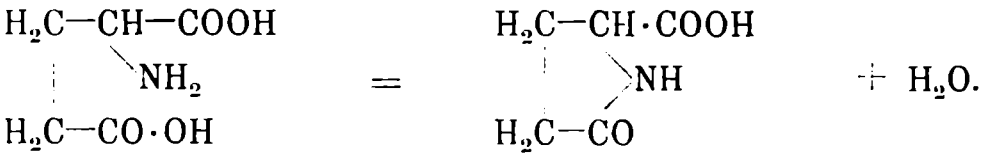
Тропінова кислота 1-метільпірролідін-2,5-карбоноцтова кислота:



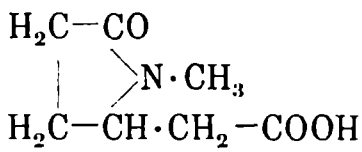
Алькальоіди тропін і екгонін витворюють при оксідації тропінові кислоти, які є оптично відмінні: з тропіну повстає рацемічна, з екгоніну право-злука. Рацемічна злука тане при 250°, право-злука при 253°.

2-**Кетопірролідін-кислоти** або α-пірролідон-карбонові кислоти.

Пірролідон-5-карбонова або 2-кетопірролідін-5карбонова кислота $C_4H_5O(CO_2H)NH$ витворюється при розщепленню білковин і рогу. Її одержано також з мелясси і при загріванню глютамінової кислоти на 190°:



Екгонінова, 1-метіль-пірролідон-5-оцтова кислота.

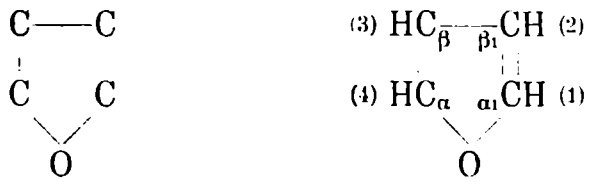


При оксідації тропіну і екгоніну витворюється, як уже було згадано, тропінова кислота. Побіч неї повстає екгонінова кислота а саме з екгоніну ліво-, з тропіну рацемічна злука. Перша тане при 117°, друга при 93° -94° і є легше розпустна (в алькоголю хльороформі, воді) як лівозлука.

Про пірролідінові алькальоіди буде пізнійше бесіда.

Фуран або фурфуран.

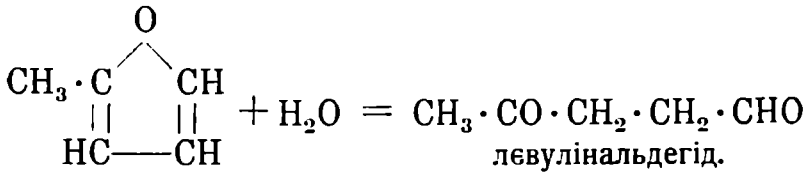
Фурани є близько споріднені з пірролями; витворюються з цих самих злук що пірролі (стор. 452.), але не мають в хемії такого значіння як ці. Їх структура відповідає кругови з 4 атомів вугля і 1. атому кисня, так що круг фурану ріжниться від кругу пірролю лише цим, що має замість скуплення NH атом кисня. Постава субстітуентів означується подібно як у пірролю:



Фуран або **фурфуран** C_4H_4O можна виробляти з слюзової кислоти сухою дестилляцією; витворюється пірослюзова або фуранкарбонова кислота, котра при загріванню в рурі на 270° перемінюється на фуран: (стор. 462.).

Безбарва теча, нерозпустна у воді, особливого запаху подібного до запаху хльороформу; кипить при 32°. Пара фурану забарвлює соснову тріску, звохчену сільною кислотою, зелено.

α-Метільфуран, сільван $C_4H_3O(CH_3)$ находиться в сосновім дьогтю побіч діметільфурану і висших гомольогів. Рухлива, безбарва теча, етеричного запаху, т. вару = 65°. Забарвлює соснову тріску звохчену сільною кислотою смарагдовозелено. Гідролізою з сільною кислотою витворює лєвулінальдегід:



Фуроль або **фурфуроль** $HC{=}C{-}CHO$ $HC{=}CH{>}O$, який є від давна знаний, витворюється при дестилляції вугльогідратів особливо пентоз (арабінози, ксільози) з кислотою сульфатовою або сільною

(вперве вироблено так фуран з грису = furfur і з відси має назву):

$$\begin{array}{l} CH(OH)-CH(OH)-CHO \\ | \\ CH(OH)-CH_2(OH) \end{array} = \begin{array}{l} CH=C\cdot CHO \\ | \quad >O \\ CH=CH \end{array} + 3\,H_2O.$$

Безбарвий олій, приємного запаху, т. вару = 162°.

Має хемічні прикмети ароматичного альдегіду і виказує всі реакції як бензальдегід. При каталітичній редукції дає фуран побіч инших продуктів. З фенольовими злуками кондензується на продукти, між котрими є тіла нерозпустні, які мають прикмети живиць згл. ебоніту. З фльороґлюціном дає нерозпустну злуку:

$$C_6H_6O_3 + C_5H_4O_2 = C_{11}H_8O_4 + H_2O.$$

З барбітуровою кислотою кондензується на зовсім нерозпустну злуку: $C_4H_3O\cdot CH:C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO.$

З аніліном і сільною кислотою витворює інтензівно червону злуку. (Реакція на фуроль; пор. стор. 230.).

Пірослюзова, α-фуранкарбонова кислота $\begin{array}{l} HC=C\cdot COOH \\ | \quad >O \\ HC=CH \end{array}$

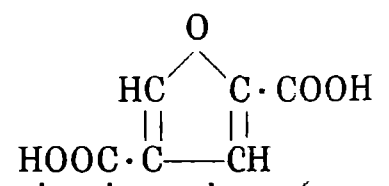
витворюється, як уже перед тим було згадано, сухою дестілляцією слюзової кислоти; творить голчасті крісталли, які при 100° сублімують і легко розпускаються у воді і алькоголю.

Кислота не має прикмет ароматичних кислот: єї власности відповідають прикметам ненасичених масних кислот: оксідується легко, сполучується аддіцією з 4. атомами брому, при загріванню з бромовою водою перемінюється на фумарову кислоту. Каталітичним гідруванням витворює

тетра-гідропірослюзову кислоту, крісталли т. таня = 21°:

$$\begin{array}{l} H_2C-CH\cdot COOH \\ \quad | \quad >O \\ H_2C-CH_2. \end{array}$$

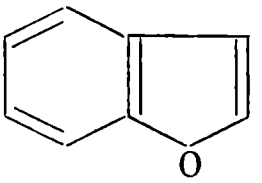
Фуран-2,4-дікарбонова кислота



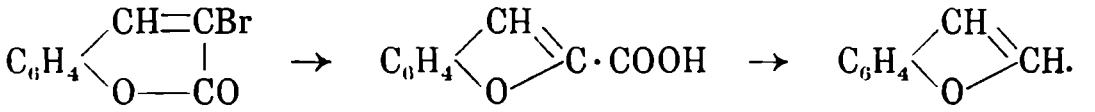
витворюється з бромкумалінметільестеру каліумгідроксідом (пор. пірони); при цім перемінюється шестичленний круг на пятичленний.

Бензофуранові або **кумаронові злуки** складаються з ядра бензольового і фуранового з 2. спільними атомами вугля:

Кумарон:



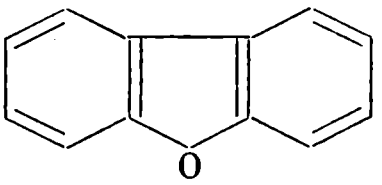
Назва кумарон походить з відси, що кумарон витворюється з α-гальоґен-кумаріну (алькогол. каліумгідроксідом); шестичленний круг переходить в пятичленний:



α-бромкумарін — кумарільова кисл. — кумарон.

Кумарон находиться в камяновугільнім дьогтю; кипить при 169°—170°, є дуже постійною злукою. Конц. мінеральними кислотами полімерізується на т. зв. паракумаром.

Дібензофуран, який можна вважати за дифенілєноксід:

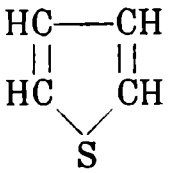


повстає сінтетично ріжними методами, напр. з о-діоксідіфенілю стопленням з цинкхльорідом; творить білі листочки, т. т. = 81°; находиться в камяновугільнім дьогтю.

Тіофен.

Пірроль є подібний до фенолів — тіофен є дуже подібний до бензолю. Це саме помічається у деріватів обох основних злук.

Тіофен C_4H_4S:

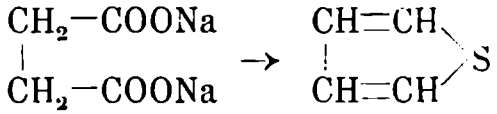


находиться в бензолю добутому з камяновугільного дьогтю (коло 0·5%). Гомольоги тіофену находяться у фракціях, в котрих є гомольоги бензолю добуті з дьогтю:

Тіотолени, монометілтіофени (α- і β-) $C_4H_3(CH_3)S$ находяться в сирім толюолю,

тіоксени, діметілтіофени $C_4H_2(CH_3)_2S$ в сирім ксільолю ітд. Згадані злуки находяться разом тому, що бензоль і тіофен, згл. їх ґомольоґи, які собі відповідають, мають майже ті самі точки вару. Тому є добування тіофену і єго гомольоґів з дотичних сирих ароматичних вуглеводнів не легке і залежить головно на цім, що тіофени перемінюються легше на сульфокислоти як бензолі. Далеко безпечнійше можна відділити тіофен від бензолю за помочю гідраргіріацетату, який при варенню з мішаниною дає тіофендігідраргіріоксіацетат $C_4H_2S(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot HgOH$, котрий сільною кислотою розкладається на тіофен і сублімат.

Сінтетично витворюється тіофен проводженням етільсульфіду розпаленими рурами або иншими піро-реакціями, напр. загріванням натріумсукцінату з фосфортрісульфідом:



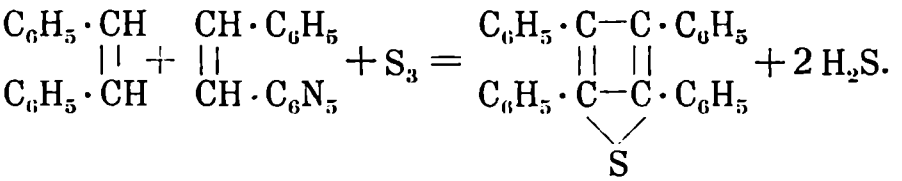
Гомольоги тіофену вироблено з γ-дікетонів і з алкіль-сукцінових кислот а також з тіофену анальоґічно як гомольоґи бензолю з бензолю.

Тіофен має майже такий самий запах як бензоль, майже таку саму точку вару (84°) як бензоль (80·4°) і є до бензолю також реактівно подібний. Єго можна теж хльорувати, бромувати, нітрувати ітд. Мононітротіофен має однаковий запах як нітробензоль.

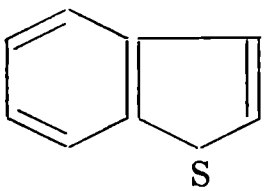
Тіофенальдегід $C_4H_3(CHO)S$ витворюється діланням сірководня на хльорований о-дікетопентаметілен; є подібний до бензальдегіду.

Тіофенкарбонові кислоти витворюються при оксідації гомольоґів тіофену.

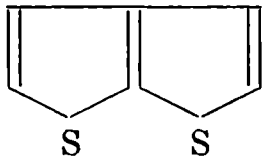
Тетрафенілтіофен витворюється загріванням стільбену з сіркою на 250°:



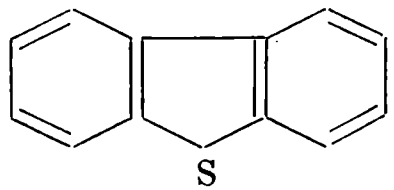
Істнують також кондензовані ядра тіофену самого і з бензольом:



тіонафтен



тіофтен

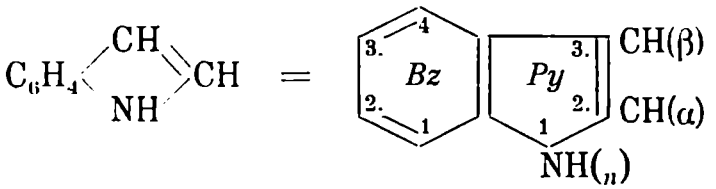


діфеніленсульфід.

II. Бензопіррольові або індольові злуки.

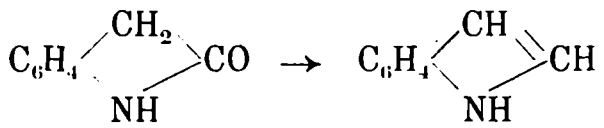
Основною злукою усіх цих злук є:

Індоль C_8H_7N, якого молекула складається з бензольового ядра злитого з піррольовим ядром, так що оба ядра мають 2 спільні атоми вугля, які находяться в орто-поставі:



Індоль витворюється в малій кількости при гниттю протеінів і також при розкладі їх алькаліями. Находиться в фекаліях і також в дьогтю. В олійку з ясмінового цвіту є єго коло $2^1/_2\%$; є також і в инших (помаранчевих) цвітах. Сінтетично можна єго виробити ріжними реакціями, напр.:

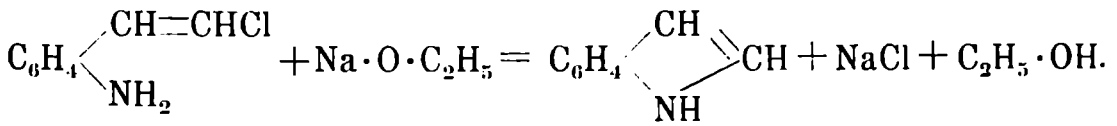
з кисневих злук (індіго, оксіндоль, індоксіль) редукцією:



оксіндоль індоль;

з етільанілілїну проводженням розпаленими рурами;

кондензацією орто-субстітуційних продуктів аніліну, напр. з о-амідохльорстіролю натріуметільятом:



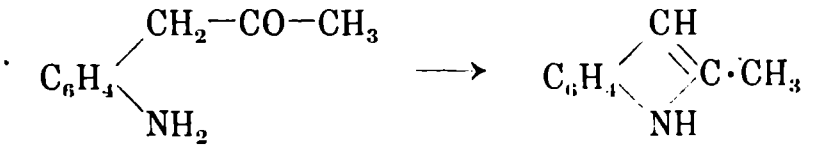
Індоль виробляється найліпше редукцією індоксілю або індоксільової кислоти.

Білі листочки, т. таня = 52°, т. вару = 245°; з парою водною улітає. Звичайний індоль має неприємний фекальний запах, але старанно очищений по примішанню до мішанин парфум спричинює означений, свіжий запах цвітів.

Індоль має прикмети слабої засади і трохи прикмет фенолю; кислотами перемінюється легко на живичні матерії; соснову трісочку звохчену сільною кислотою забарвлює черешневочервоно; водний розчин індолю дає з димучою нітратовою кислотою (або нітратовою кислотою і трошечки розчину каліумнітріту) червону течу, з котрої вилучається опісля червоний осад нітрозоіндольнітрату; з нітропруссіднатріем і лугом забарвлюється розчин чер-

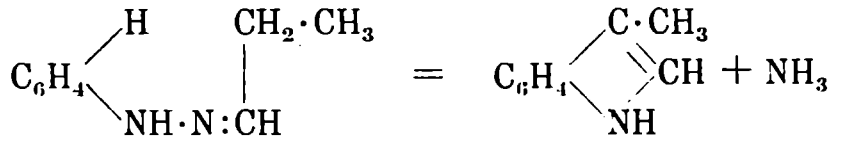
вонофіолєтово (Legal-ова реакція). По окисленню сільною або оцтовою кислотою стає барва чисто синьою.

Алкільіндолі витворюються сінтетично при дуже численних реакціях, напр.:



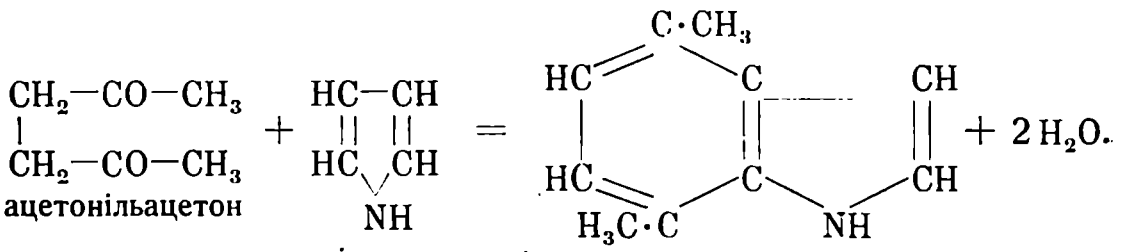
о-амідобензільметількетон — α-метільіндоль.

Загріванням фенільгідразонів з деякими альдегідами і кетонами (з $ZnCl_2$):



пропільальдегідфенільгідразон — β-метільіндоль.

З ацетонільацетону і пірролю:



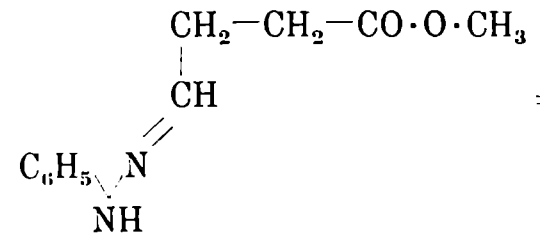
ацетонільацетон — пірроль — Bz-1, 4-діметільпірроль.

Алкільіндолі мають огидливий запах; при стопленню з гідроксідом каліовим перемінюються на індолькарбонові кислоти.

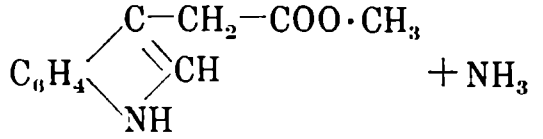
Скатоль, β-метільіндоль $C_8H_5(CH_3)NH$ витворюється при гниттю і стопленню білковин з гідроксідом каліовим. Находиться у вимітах. Білі листочки, т. таня = 95°, сильного фекального запаху.

Метількетоль, α-метільіндоль є знаний лише сінтетично вироблений (гл. на горі). Крісталли т. таня = 60°; має подібний запах як індоль.

Індолькарбонові кислоти можна виробити оксідацією алкільіндолів або з індолю, натріа і двоокису вугля, або з гідразонів кетокислот (пірогрознової, лєвулінової) і альдегідокислот загріванням з цинкхльорідом, напр.:



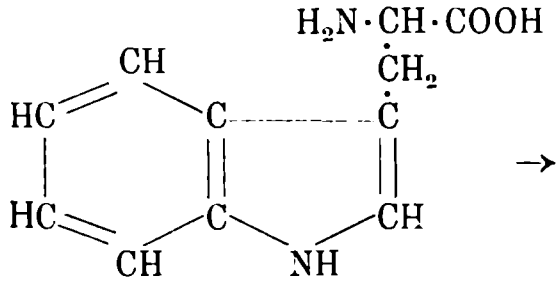
фенільгідразон β-альдегід-пропіон-метільестеру



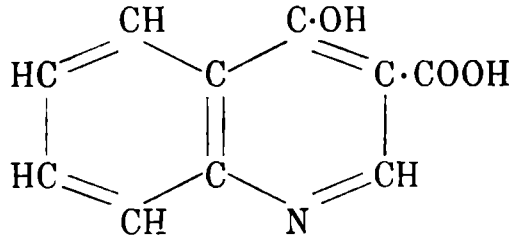
індоль-*Py*-3-ацетметіль-естер.

Індоль-*Py*-3-оцтова кислота, формули щойно наведеної, витворюється гниттям білковин і виробляється сінтетично наведеною методою. Листочки т. таня = 164°; при загріванню розпадається на скатоль і двоокис вугля. Давнійше вважано її фалшиво за скатолькарбонову кислоту.

Тріптофан, β-індоліль-α-амінопропіонова кислота витворюється при тріптичнім травленню білковин і инших гідролітичних розкладах їх. В організмі перемінюється на кінуренову кислоту.



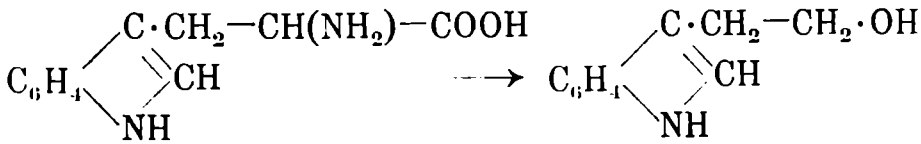
тріптофан



Кінуренова кислота
γ-оксіхінолін-β-карбонова кислота.

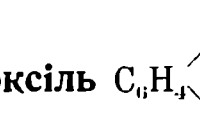
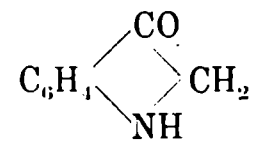
Тріптофан кристаллізує в лискучих ромбічних або шестикутних табличках. Травленням білковин витворений тріптофан є звичайно ліво-злука, але деколи рацемічна. При сильнім загріванню розкладається; твориться індоль і скатоль.

Тріптофоль, β-індоліль-етільалькоголь витворюється (анальогічно як тірозоль, стор. 386.) з тріптофану в розчинах цукрів діланням дріжджів. Кристалли т. таня = 59°.

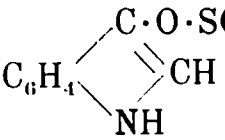


тріптофан

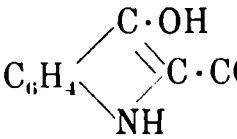
тріптофоль.

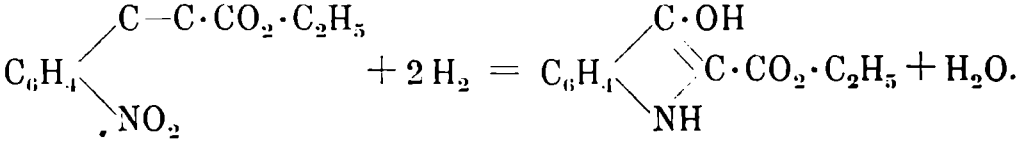
β-**оксіндоль, індоксіль**  , який деколи реагує як кетозлука  (псевдоіндоксіль), творить жовті

кристалли т. таня = 85°; в алькалічнім розчині оксідується легко (возд. киснем) на індіґо. При загріванню з каліумпіросульфатом витворюється каліова сіль

індоксільсульфатової кислоти  , яка находиться в мочи. Є це т. зв. **мочовий індікан.** Розщеплюється легко розрідженими кислотами на сульфатову кислоту і індоксіль, який в кислім розчині діланням оксідаторів (гіпохльорітів, ферріхльоріду) перемінюється на індіґо (індіканова реакція).

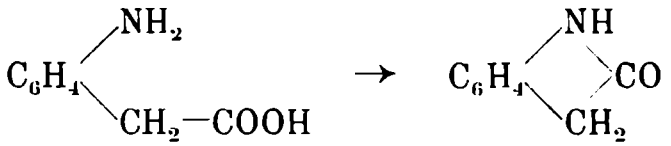
Анальоґічно виводиться від скатолю **скатоксіль** і **скатоксільсульфатова кислота.**

Індоксільова кислота  витворюється в подобі естеру редукцією о-нітрофенільпропіольестеру:



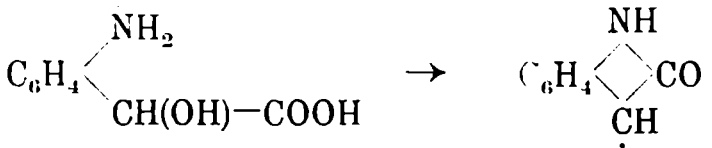
Розкладається легко на індоксіль і двоокис вугля. При оксідації дає індіґо; з сульфатовою кислотою індіґосульфокислоту.

Оксіндоль є нутрішним ангідрідом, ляктамом о-амінофенільоцтової кислоти:



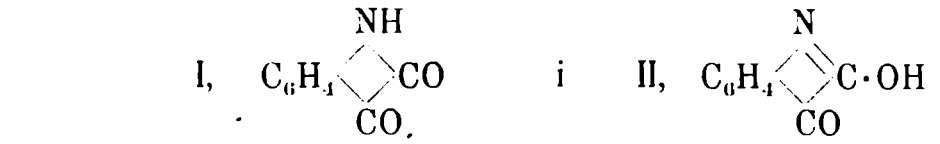
о-амінофенільоцтова кислота — оксіндоль.

Діоксіндоль є ляктамом о-аміномігдалової кислоти:

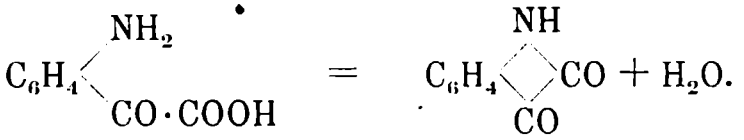


о-аміномігдалова кисл. — діоксіндоль.

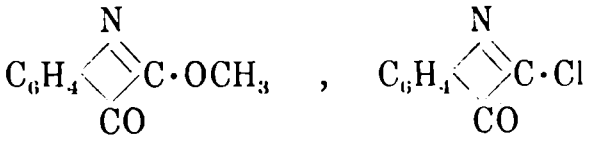
Ізатін; виступає в двох тавтомерних формах:



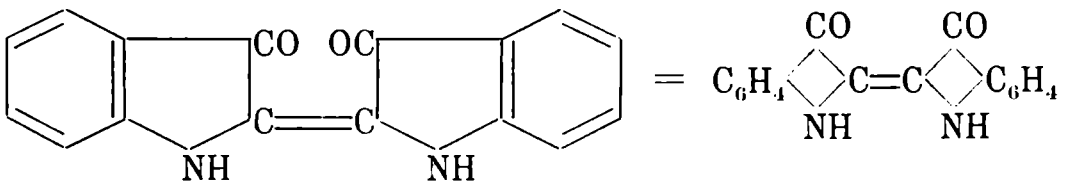
Перша істнує в стані тугім і в кислих розчинах, друга в алькалічних розчинах. Витворюється при оксідації (нітратовою, хроматовою кислотою) індіга, також при оксідації оксіндолю і діоксіндолю. Сінтетично вироблено єго ріжними методами, напр. з о-амідобензоільмуравинної кислоти, котрої ангідрідом є:



Творить помаранчевочервоні прізми т. таня = 200°, розпускається тяжко у воді, легко в алькоголю і етері. Тому що має кето-скуплення, реагує з натріумбісульфітом, фенільгідразіном, гідроксільаміном. Від формули (II) виводяться також ріжні дерівати, напр. метільетер ізатіну, ізатінхльорід і т.:



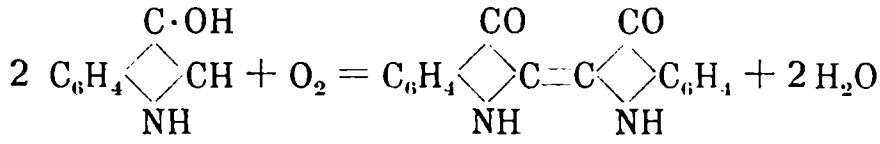
Індіґова синь(ка), індіґо, індіґотін, калія:



є прекрасний, синій, дуже постійний барвник, знаний від давендавна, який добувається з деяких ростин, особливо з індіґофер (Сх. Індія, Хіни, Центр. Америка і и.).

Особливо в листю цих ростин находиться глюкозід індікан, який діланням означених ферментів як також розріджених кислот розкладається на глюкозу і індоксіль, з котрого воздушним киснем витворюється індіґова синь:

$$\underset{\text{індікан}}{C_{14}H_{17}NO_6} + H_2O = \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{індоксіль,}}{C_8H_7NO}$$

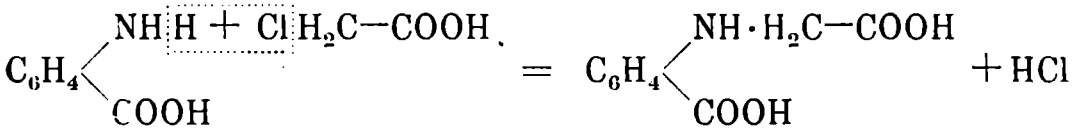


2 мол. індоксілю — індіґотін.

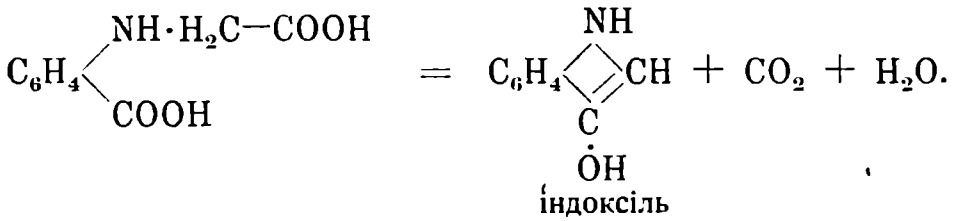
Індігові ростини дають до цістерн з водою темпер. 25°—30°. Діланням ензіму розкладається індікан, і індоксіль переходить до розчину, в котрім є також аммоніак. По 10—12 годинах стягають розчин і сильним колоченням приводять до стику з воздухом, який оксідує індоксіль на індіґотін, котрий вилучається в подобі синього осаду, який вимивають, прасують і сушать. Індіго торговлі (калія) не є чисте, і напр. індіго з Яви містить лише 60—80% індіґотіну. Побіч цего находяться там ще инші барвники: червоний і бурий і матерія подібна до каруку.

З огляду на розмірно високу ціну індіга пробовано виробляти індіго сінтетично. Ці спроби дали уже перед більше як 50 літами (Baeyer) позітівний вислід, але фабричний виріб єго міг зачати аж тоді, як найдено відповідно дешеві методи. На цім місци не є можливо всі сінтетичні методи хоть лише навести — можна згадати лише о прінціпах 2. метод, якими індіґотін виробляється фабрично.

Одна така метода залежить на тім, що з о-амідобензоової, антранільової кислоти (виробляється з фталевої кислоти, згл. з нафталіну, стор. 378.) і монохльороцтової кислоти виробляється фенільґліцін-о-карбонова кислота, яка при стопленню з ґідроксідом каліовим дає індоксільову кислоту; з цеї повстає зараз індоксіль, з котрого твориться оксідацією індіготін:



антранільова кисл. — хльороцтова кисл. — фенільґліцін-о-карбонова кисл.

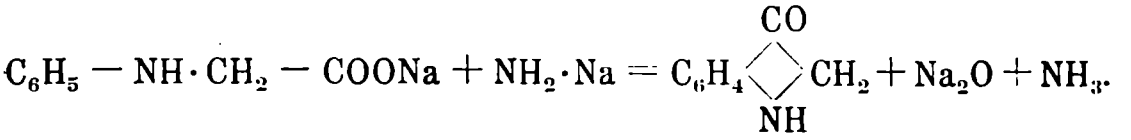


індоксіль

Фази виробу є такі: нафталін → фталева кисл. → антранільова кисл. → фенільґліцін-о-карбонова кисл. → індоксільова кисл. → індоксіль → індіготін.

При иншій методі уживається замість антранільової кислоти і з неї виробленої фенільґліцін-о-карбонової кислоти лише фе-

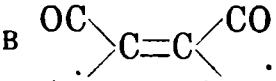
нільгліцину а до витворення індольового кругу служить як кондензатор натріумамід:



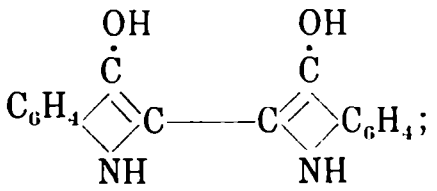
$$C_6H_5 - NH \cdot CH_2 - COONa + NH_2 \cdot Na = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diamond \\ NH \end{matrix} CH_2 + Na_2O + NH_3.$$

Фенільгліцін виробляється з аніліну і хльороцтової кислоти (анальоґічно як єго карбонова кислота; гл. нагорі).

Фази виробу є такі: бензоль → нітробензоль → анілін → фенільгліцін → індоксіль → індіґотін.

Індіґова синь є темносиній порошок. Хромофорним скупленням є комплекс атомів  Не розпускається ані у воді, ані в алкоголю, етері, алькаліях і розріджених кислотах. Концентрована сульфатова кислота розпускає єго і витворює при загріванню сульфокислоти. Гальоґени витворюють за присутности води субстітуовані продукти оксідації, але при бромуванню за неприсутности води повстають субстітуційні продукти: моно і діброміндіго і тетраброміндіго. Ці бромовані барвники мають гарні нюанси і значну силу барвлення.

При редукції перемінюється індіґова синь на безбарву злуку **індіґову біль** (дііндоксіль), яка має 2 атоми водня більше:



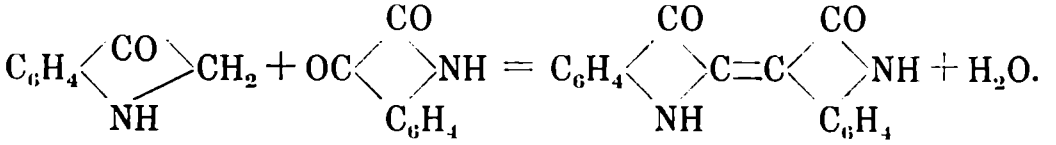
має прикмети фенолю і розпускається легко в алькаліях. Цей алькалічний розчин оксідується скоро воздухом і вилучує нерозпустну індіґову синь.

Ця власність індіґа є дуже важна: на ній є основане добування індіґа з сирих ростин (470.) і особливий спосіб барвлення тканин:

Індіґо суспендоване у воді редукується або квашенням або редукторами (ферросульфат, станнохльорід, грозновий цукор, цинковий порошок, гідросульфіти). Індіго перемінене на індігову біль розпускається в алькалічній течи, до котрої намочують тканини а опісля дають їх на воздух. Індіґова біль оксідується і перемінюєся на індіґову синь, яка вилучається на волокнах.

При фарбуванню вовни уживають також натріової соли індіґодісульфокислоти, яка є в торговлі під назвою індіґокармін. Оба сульфо-скуплення находяться по одному в однім і другім ядрі бензольовім в поставі пара против NH.

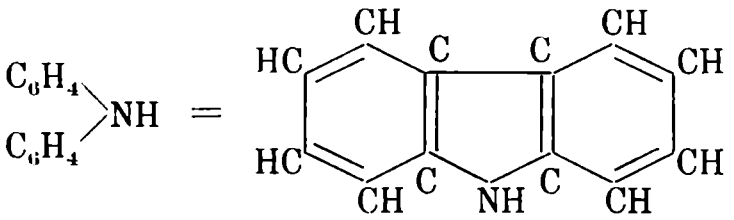
Індірубін, індіґова червень находиться в природнім індігу і є ізомером сині. Витворюється сінтетично при змішанню слабо алькалічних розчинів ізатіну і індоксілю:



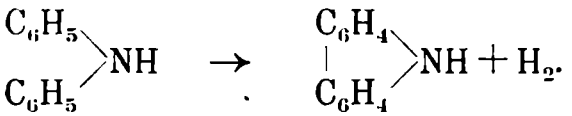
індоксіль ізатін індірубін.

Карбазоль,

дібензопірроль, діфенілєнімід:



Карбазоль находиться в сирім антрацені і добувається з него каліумгідроксідом в подобі карбазоль-калія $C_{12}H_8KN$. У карбазолю, подібно як у пірролю, заступається водень NH-скуплення металлями. Карбазоль витворюється сінтетично при ріжних реакціях напр. при проводженню діфенільаміну розпаленими рурами:



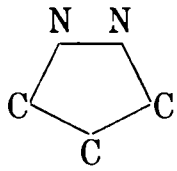
Карбазоль є тяжко розпустний майже в усіх розчинниках і творить листочки або таблички т. таня = 238° і т. вару = 355°. Є лише дуже слабою засадою. Сосьнову тріску звохчену сільною кислотою забарвлює червоно. Є дуже постійною злукою: можна єго над цинковим порошком дестіллювати, з конц. сільною кислотою або з алькоголічним лугом загрівати на 300° без розкладу.

III. Азолі.

Азолями називаються ріжні пятичленні кругові сістеми, яких круги складаються, або лише з атомів C і N, або з C, N і O, або з C, N і S. Вони ріжняться отже від злук пірролю, фурану і тіофену цим, що метінові скуплення CH є заступлені атомами N. Сюди належать численні ряди злук, з котрих будуть лише важнійші наведені.

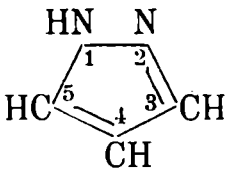
1. Піразолі.

Піразолі мають ядро зложене з 3 атомів С і з 2. атомів N

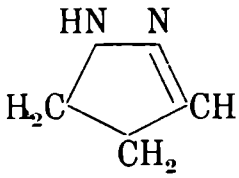


Основною злукою піразолів є піразоль, т. є. пірроль, в котрім одно метінове скуплення є заступлене азотом.

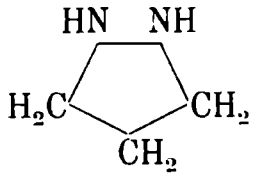
Для означування субстітуційних деріватів піразолю уживається (після Knorr-a) анальогічної номенклятури як у пірролю. Пять атомів кругу означується числами 1—5 а саме імідоазот = 1, другий атом азоту = 2, дальше 3 атоми вугля числами 3—5. Дігідродеріват піразолю називаються (анальогічно як пірроліни) піразолінами, тетрагідродеріват (анальог. пірролідінам) піразолідінами:



піразоль

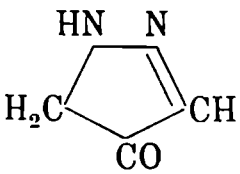


піразолін

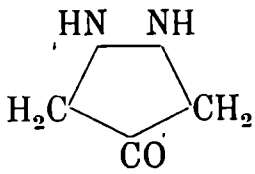


піразолідін.

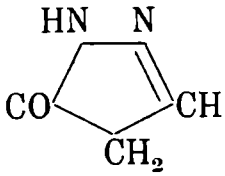
Кисневі злуки піразоліну і піразолідіну з киснем в поставі 4 є типічні кетони, в поставах 3 і 5 ціклічні аміди кислот:



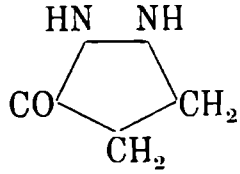
кетопіразолін



кетопіразолідін



піразольон

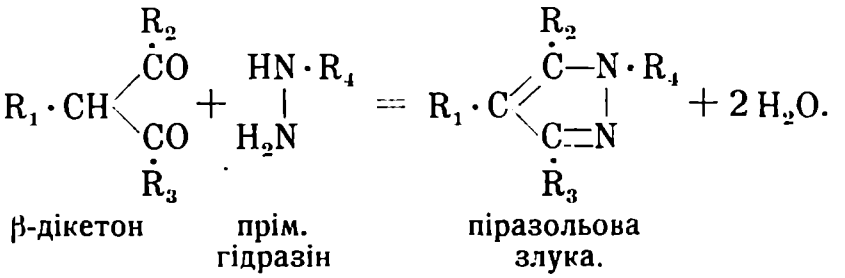


піразолідон

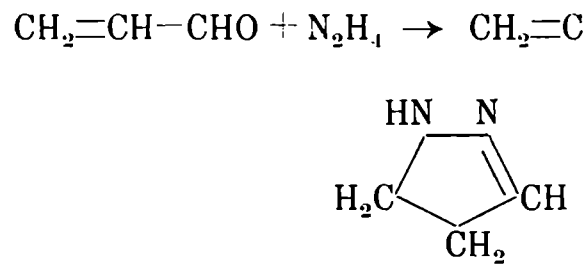
Сінтетичні методи виробу піразольових злук є дуже численні. Напр.:

β-кетокислоти, згл. їх естери кондензуються з гідразінами на піразольові дерівати. Насамперед твориться гідразон естеру, з котрого по відщепленню алькоголю повстає піразольон (стор. (179.).

Найвидатнійшою методою є ділання гідразінів на β-дікетозлуки (β-дікетони і β-кетональдегіди). Загально представляється ця реакція так:

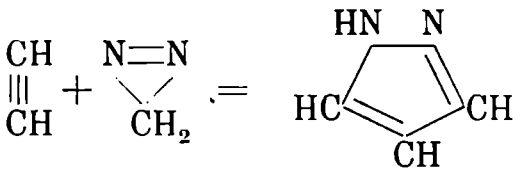


Кондензацією гідразінів з ненасиченими кетонами і альдегідами витворюються піразолі і піразоліни. Напр. піразолін витворюється з акролеїну і гідразінгідрату. Насамперед повстає акрільгідразін, який перемінюється на цікльозлуку піразолін:



Загалом усі злуки, які мають в β-поставі 2 CO-скуплення або CO і COOH або 2 атоми вугля подвійно вявані, побіч CO або COOH, витворюють з гідразінами піразольові дерівати.

З инших сінтез є найпростійша сінтеза піразолю з ацетілену і діазометану:



Піразолі витворюються з піразолькарбонових кислот відщепленням карбоксілів (загріванням над точку таня).

З піразольонів і піразолідонів повстають піразолі дестілляцією з цинковим порошком або діланням фосфорпентасульфіду, або фосфортріброміду і и.

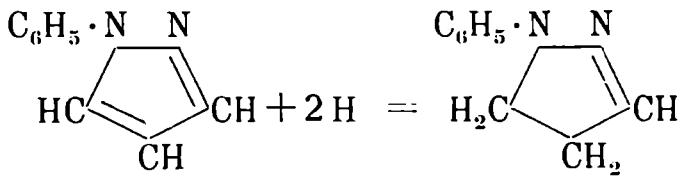
Загальні власности.

Піразолі. Хемічними прикметами є піразоль подібний до бензолю і піридіну, має „ароматичну“ ціху: сульфонується, нітрується, в его гальозлуках є гальогени ще міцнійше вязані як в галідах бензолю, амідопіразолі мають прикмети ароматичних засад, піразолєн (5-оксіпіразоль) має власности фенолю, при оксідації і редукції є піразоль дуже постійний, так як бензоль,

гомольоґи піразолю оксідуються так як гомольоґи бензолю на карбонові кислоти. До піріджну є піразоль ще більш подібний як до бензолю; він є слабою секундарною засадою.

З йодалкілями сполучуються піразолі на-аммоніові злуки, які добре кристаллізують. З цих алкілятів витворюються при загріванню гомольоґи піразолів, тому що алкілі переходять до ядра як субстітуенти.

При редукції є піразоль і єґо гомольоґи постійні; супротив цего 1-фенільпіразоль і єґо гомольоґи редукуються на піразоліни:



1-фенільпіразоль 1-фенільпіразолін.

Ці фенільпіразолінові засади забарвлюються діланням оксідаторів (HNO_2, $FeCl_3$, H_2O_2) червоно аж синьо (піразолінова реакція).

Піразоль кристаллізує в довгих, безбарвих голках т. таня 70°, т. вару 185°.

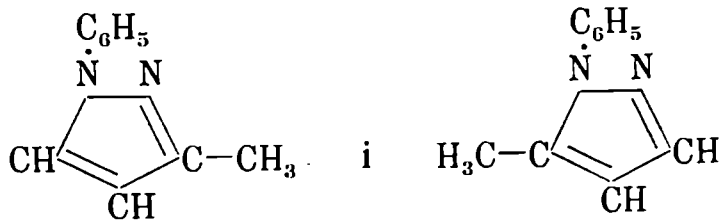
Піразоліни мають зовсім инші прикмети як піразолі: не є постійні і мають прикмети аліфатичних злук, розкладаються при оксідації (каліумперманґанатом), мінеральними кислотами і и. Є слабшими засадами.

Піразолін є олій, який кипить при 144° без розкладу.

Піразолідіни є дуже непостійні: пускають легко водень і перемінюються на піразоліни; з цеї причини є сильними редукторами.

Тавтомерії у піразолів.

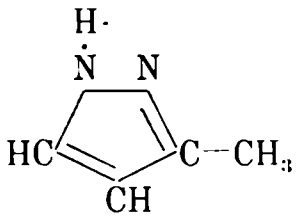
Від довшого часу є знані 2 ізомерні злуки:



1-феніль-3-метільпіразоль і 1-феніль-5-метільпіразоль.

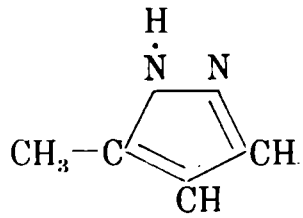
Обі злуки є ріжні: перша творить кристалли т. таня = 37°, друга олій, т. тужавіння низше —20°. При оксідації одної і другої злуки витворюється метільпіразоль, який є лише один (т. вару

= 204°), так що не є можливо добути 2 ізомерні метільпіразолі, які відповідалиб обом згаданим злукам:



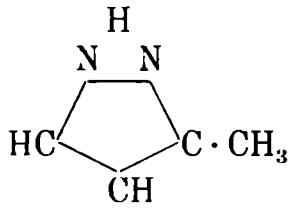
3-метільпіразоль

і



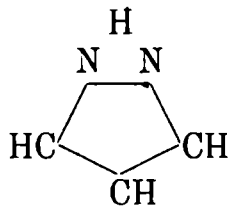
5-метільпіразоль.

Метільпіразоль є один і мусить отже бути аллельотропною мішаниною обох десмотропних форм: 3-метіль- і 5-метіль-піразолю. З цеї причини називається 3-(5)-метільпіразольом і зясовується формулою:



Що справді так є, виходить з обставини, що згаданий метільпіразоль реагує рівночасно в обох формах: як 3-метільпіразоль і як 5-метільпіразоль.

На основі фактів помічених у метільпіразолю виникла думка, що також в піразолю самім 1-водень (іміду) не є постійно вязаний на тім самім атомі азоту і що може бути вязаний раз на однім, другий раз на другім атомі N, при чім 2 подвійні вязання в молекулі мусять пересуватися. „Подвійні вязання пливуть", каже Knorr і зясовує це такою формулою:

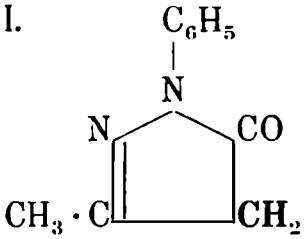


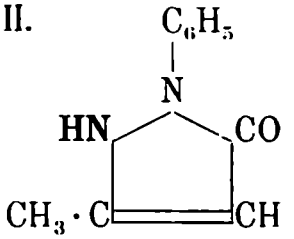
Ці поміченння і пояснення можна перенести також на структурну формулу бензолю, в котрій подвійні вязання можуть також „плисти", значить зміняти своє місце, а то тим лекше, що в цім випадку навіть атоми водня не зміняють свої постави. Так можна легко пояснити ідентичність 1, 2- і 1, 6-деріватів бензолю (пор. стор. 313.).

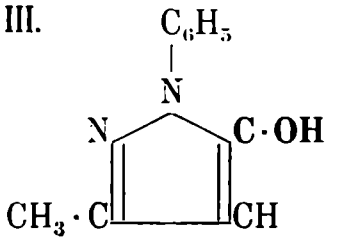
Окрім цего випадку таутомерії у 3-(5)-метільпіразолю є знаний ще инший випадок особливої таутомерії у 1-феніль-3-метіль-5-піразольону (з котрого виробляється антіпірін). Ця злука

добувається фабрично кондензацією ацетоцтового естеру з фенільгідразіном (стор. 179.).

Вона є дуже реактивна і може реагувати в 3. десмотропних формах:

I. 
метілєнова форма

II. 
імінова форма

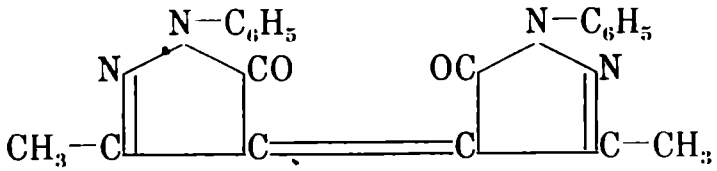
III. 
фенольова форма.

Є це дуже комплікований випадок тавтомерії, яку Knorr називає „подвійною тавтомерією".

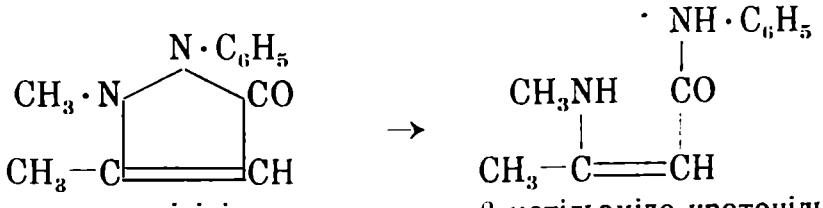
Сама злука 1-феніль-3-метіль-5-піразольон є знана лише в одній формі, в подобі білих прізматичних кристаллів т. таня 127°. Котра з наведених 3 формул відповідає цій злуці, не можна на певно порішити, але є знані дерівати, котрі виводяться від кожної з цих 3. форм.

Від метілєнової форми виводяться:

1-феніль-3-метіль-4-діметілпіразольон, дальше т. зв. **піразольова синька,** яка відповідає індіґови піразольового ряду:

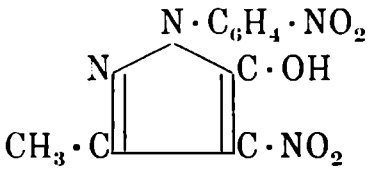

піразольова синь.

Від імінової форми виводяться антіпіріни, в яких є імінова форма злуки, бо антіпірін розщеплюється на β-метіль-амідокротонільанілід:


антіпірін — β-метільамідо-кротонільанілід.

Від фенольової форми виводяться: фенольетери, естери кислот і соли фенілметілпіразольону.

Сюди належить також т. зв. пікрольонова кислота, 4-нітро-1-р-нітрофеніль-3-метіль-5-оксіпіразоль:

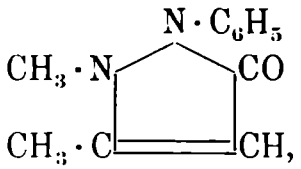


З усього виходить, що в фенільметільпіразольону постава кислого водня і подвійних вязань не є нерухома, що цей водень є дуже рухливий і що його рухливість спричинює легко тавтомерні переміщення в молекулі.

Подібні пересовування вязань при аддиційних реакціях виказує також антіпірін, але це питання не є можливо ту близше розглядати.

Практично найважнійшою злукою з піразольового ряду є:

Антіпірін, 1-феніль-2,3-діметіль-5-піразольон



котрого уживається дуже богато як антіпіретичного ліку. Виробляється фабрично з 1-феніль-3-метіль-5-піразольону загріванням з йодметільом і метільалькогольом під тиском на 100°. Витворений антіпірінйодід дає (лугом) вільний антіпірін. Можна виробляти його також конденсацією сімметричного метільфенільгідразіну з ацетоцтовим естером.

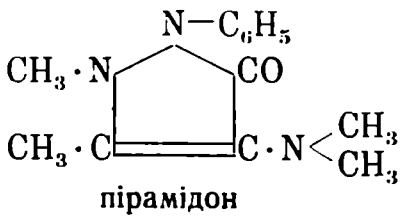
Крісталлізує в табличках, гірького смаку, т. тання = 113°, розпускається легко у воді, алькоголю і хльороформі, тяжше в етері. Водний розчин забарвлюється ферріхльорідом червоно, нітр товою кислотою зелено (ізонітрозоантіпірін).

Як ліків уживається ріжних злук антіпіріну, напр.:

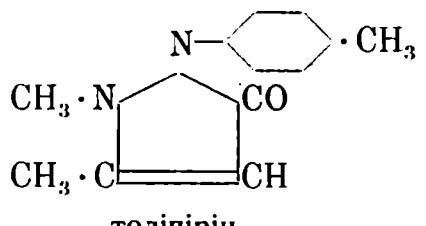
Саліпірін, т. є. антіпірінсаліцілят,

Пірамідон, 4-діметільаміноантіпірін,

Толіпірін, р-толільдіметільпіразольон:



пірамідон

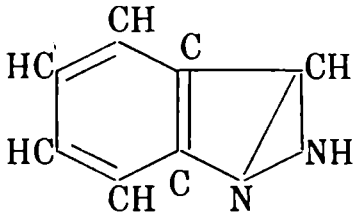


толіпірін.

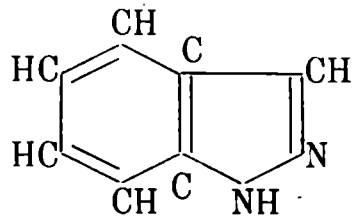
і и.

Бензопіразолі або **індазолі.**

В цих злуках є ядро бензолю злите з ядром піразолю так, що оба мають 2 спільні атоми С— анальогічно як в індолях є бензоль зкондензований з піррольом:



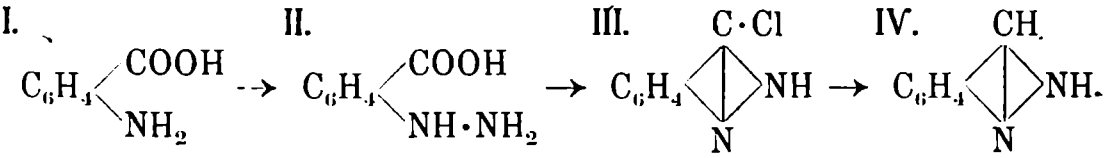
індазоль



ізіндазоль.

В молєкулі є також водень, який змінює місце і деривати виводяться від індазолю, в котрім приймається метавязання між CH і N, або від гіпотетичного ізіндазолю.

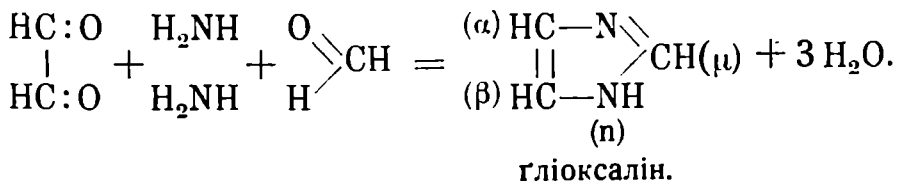
Індазоль творить крісталли т. таня 146°, т. вару 270° і виробляється найліпше з антранільової кислоти (I), переміною на о-гідразінбензоову кислоту (II), з цеї фосфороксіхльорідом на хльоріндазоль (III), який (цинковим порошком) дає індазоль (IV):



2. Імідазолі або ґліоксаліни.

У цих злук є круги зложені також з 3. атомів С і 2. атомів N, але атоми N є відділені від себе атомом С. Основною злукою є:

Імідазоль або **ґліоксалін** $C_3H_4N_2$, який витворюється діланням аммоніаку на ґліоксаль (з відси назва ґліоксалін). Ця реакція (пор. стор. 168.) висвітлюється так, що часть гліоксалю розщеплюється на муравинну кислоту і формальдегід, котрий бере уділ на реакції:

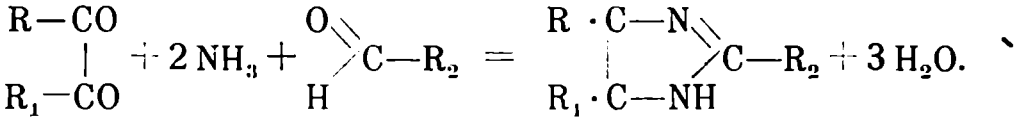


ґліоксалін.

Ліпше добувати єго діланням формальдегіду і аммоніаку на дінітровинну кислоту, при чім витворюється ґліоксаліндікарбонова кислота, яка при 300° розкладається на CO_2 і ґліоксалін.

Ґліоксалін творить прізми, слабого рибяного запаху, т. таня 89°, т. вару 255°. Є слабою засадою.

Субстітуовані ґліоксаліни повстають анальогічно як ґліоксалін: діланням аммоніаку і альдегідів на ґліоксаль або инші о-дікетозлуки:



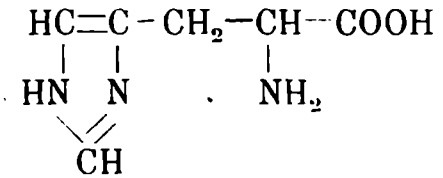
Ґліоксаліни є сильнійшими засадами як піразолі. Алкілюванням на азоті збільшується засадність лише мало, тимчасом коли μ-субстітуційні продукти є далеко сильнійшими засадами як ґліоксалін.

Супротив алькаліїв є ці засади постійні, але їх гальогеналькіляти розкладаються легко.

В природі грають дерівати ґліоксаліну важну ролю. Показалося, що алькальоід пільокарпін є деріватом n-метільґліоксаліну (гл. пільокарпін).

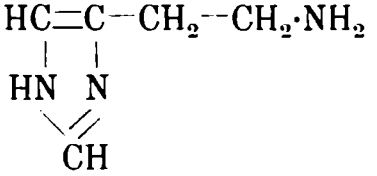
Дальше можна вважати пуріни, особливо метільдерівати ксантіну (коффеін, теобромін і теофіллін) за ґліоксаліни. Також протеіни містять ядро ґліоксалінове в подобі т. зв.:

Гістідіну $C_6H_9N_3O_2$, який був уже давніще знаний, але аж новійші досліди показали, що є це α-аміно-β-імідазольпропіонова кислота:



(Пор. стор. 213.).

Гістамін, β-імідазільетільамін $C_3H_3N_2—CH_2—CH_2·NH_2$:



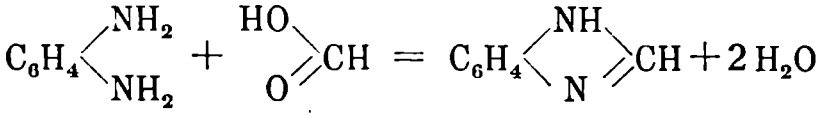
витворюється при гниттю гістідіну і з цеї причини находиться між продуктами гниття білковин.

Лізідін, μ-метільдігідроґліоксалін, виробляється з етілєндіамінхльоргідрату і натріумацетату осторожною дестілляцією:

$$C_2H_4(NH_2HCl)_2 + 2\,CH_3\cdot COONa =$$

$$= \begin{matrix} CH_2{-}NH \\ | \\ CH_2{-}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3 + 2\,NaCl + C_2H_4O_2 + 2\,H_2O.$$

Істнують теж бензімідазолі або бензогліоксаліни, які містять круг бензолю і гліоксаліну з 2. спільними атомами С. Напр. бензімідазоль твориться кондензацією:

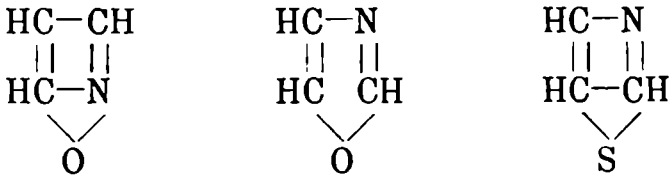


о-фенілєн-діаміну — муравинної кисл. — бензімідазоль.

Загалом кондензуються так бензольові ортодіаміни і карбонові кислоти.

3. Ізоксазолі, оксазолі, тіазолі.

Молєкули ізоксазолів і оксазолів складаються з кругів витворених з 3. атомів С, 1. атому N і 1. атому О. Як що О і N є побіч себе, називаються ізоксазолями, як що є відділені атомом С оксазолями; у тіазолів є замість О атом S:

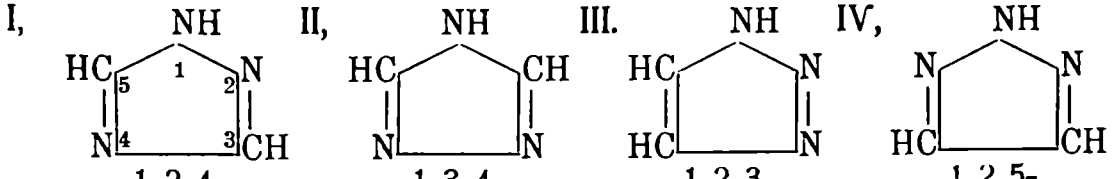


ізоксазоль — оксазоль — тіазоль.

Слабі засади, від котрих виводяться численні дерівати.

4. Пірродіазолі або тріазолі.

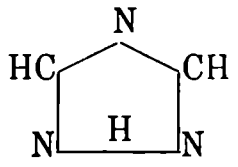
Як що в пірролю заступити 2 CH- скуплення двома атомами N, повстають круги, які можуть являтися в 4. ріжних формах:



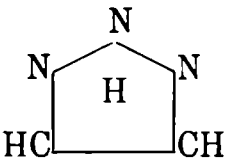
I, 1, 2, 4- — II, 1, 3, 4- — III. 1, 2, 3- — IV, 1, 2, 5- тріазоль.

Від усіх цих 4. форм тріазолю виводяться численні тавтомерні дерівати азото-алькільові і азото-арільові подібно як у пі-

разолю (стор. 475.), але перші дві основні злуки I і II а дальше обі злуки III і IV є мабуть однакові. Ці 2 типи, можна зясовувати так зв. „осцілляторними“ формулами, в котрих постава рухомого водня не є означена, так що одержиться 2 основні злуки: сімметричний тріазоль і осотріазоль або віціналь-ний тр·азоль, з такими формулами:



сімм. тріазоль

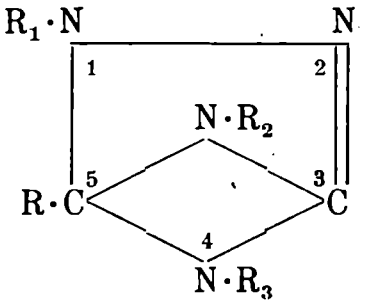


осотріазоль,
віцін. тріазоль,

в котрих постава водня не є незмінно постійна: він „осціллює“.

Особливий рід тріазолів є т. зв.

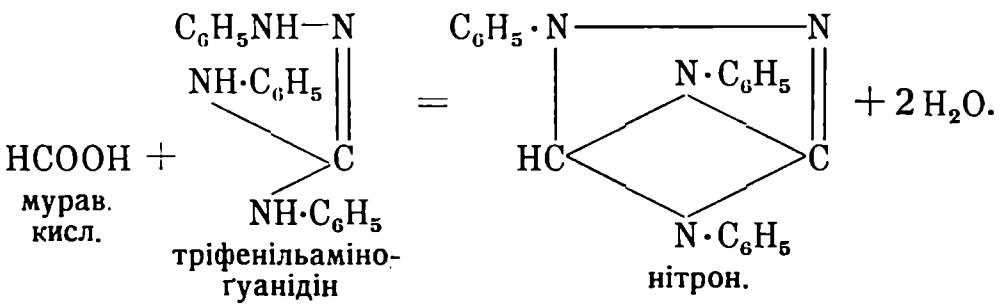
Ендіміно-тріазолі, котрі мають посеред кругу іміновий азот, який творить „міст“ між 2. ат. С. і називається „мостовим азотом“:



Ендіміно-тріазолі кристалізують добре і мають прикмети сильних засад. Вони мають практичне значіннє, тому що їх нітрати є так нерозпустні, що засад уживається до доказування нітратових іонів.

Найліпше надається до цего 1, 4-діфеніль-енданілідо-дігідротріазоль або **нітрон** (гл. дальше), якого уживається до доказування і квантітативного визначування нітратової кислоти (з цеї причини назва нітрон).

Нітрон виробляється з тріфенільаміногуанідіну і муравинної кислоти:



мурав. кисл.

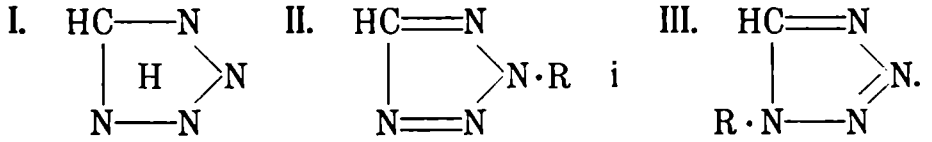
тріфенільаміно-гуанідін

нітрон.

Засада кристаллізує в жовтих листочках або табличках т. таня 189°. Реагенсом на нітратову кислоту є 10%-ий розчин нітрону в 5%-ій — оцтовій кислоті. Коло 5 cm^3 досліджуваної течи треба окислити каплею розрідженої сульфатової кислоти і придати 5—6 капель розчину нітрону. Як що є присутна нітратова кислота, витвориться зараз об'ємистий білий осад. Навіть при великім розрідженню нітратової кислоти (1:60.000) є реакція позітівна. Також можна нітрону ужити до квантітативного визначування нітратової кислоти і доказування нітратів побіч нітрітів.

5. Тетразолі.

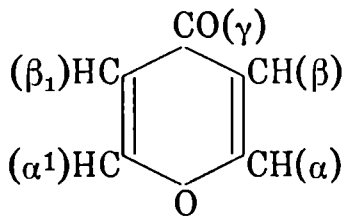
Їх круги складаються з одного атому C і чотирох атомів N. І в цім випадку можуть, як у піразолю і тріазолю творитися з основної злуки (I), два ряди тавтомерних злук (II і III).



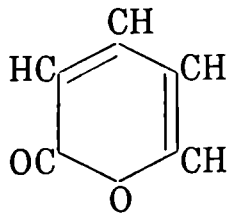
Тетразоль творить безбарві кристалли т. таня 156°; розпускається у воді на кислий розчин; не має засадних прикмет.

IV. Пірони.

Круги піронів складаються з 5. атомів C і 1. атому O. Один з атомів вугля творить з ще другим атомом O молєк. пірону карбоніль CO. Відріжняються α- і γ- пірони відповідно до постави карбонілю в крузі:

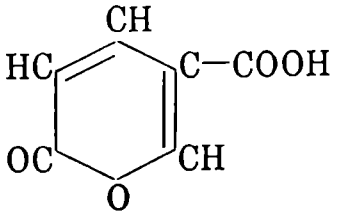


γ-пірон
кристалли т. таня 32°, т. в. 315°



α-пірон = кумалін
т. вару 206°—209°.

Кумалінова кислота, α-пірон-3-карбонова кислота витворюється кондензацією яблочної кислоти сірчаною кислотою і має формулу:



Бензо-α-пірони є т. зв. **кумаріни,** γ-ляктони ненасичених ароматичних о-оксікислот, о котрих була уже бесіда (стор. 387).

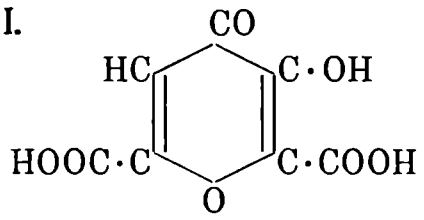
γ-Пірони

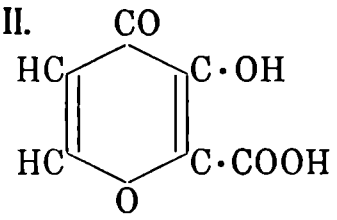
означуються звичайно просто як пірони. Від них виводяться ріжні злуки, котрі находяться в ростинах, а саме:

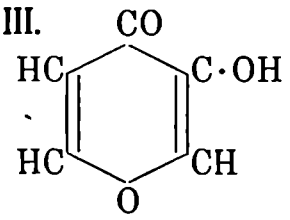
Меконова кислота $C_7H_4O_7$, яка находиться в опію; є це β-оксіпірон-α-α¹-дікарбонова кислота (I). При загріванню відщеплює насамперед 1. мол. двоокису вугля і перемінюється на:

Коменову кислоту, β-оксіпірон-α-карбонову кислоту (II), опісля відщеплює другу мол. двоокису вугля і перемінюється на

Піромеконову, (пірокоменову) кислоту, т. є. β-оксі-γ-пірон (III):

I. 

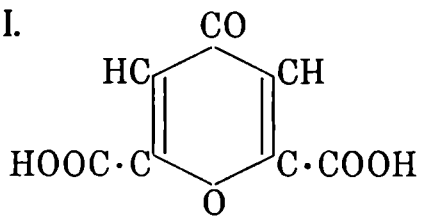
II. 

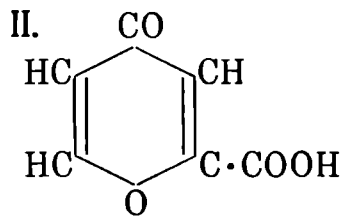
III. 

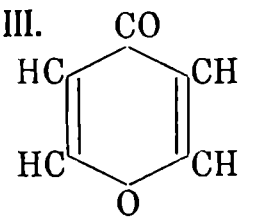
Дальше належить сюди:

Хелідонова кислота $C_7H_4O_6$, яка находиться в зелемозни звичайнім (Chelidonium majus) і в білій чемериці. Є це пірон-α-, α_1-дікарбонова кислота (I), яка при загріваню відщеплює насамперед 1. мол. двоокису вугля і перемінюється на

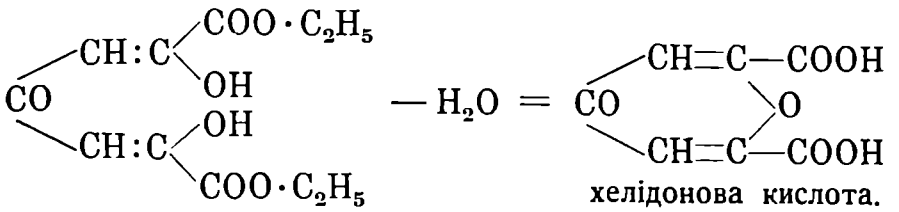
Команову кислоту, пірон-α-карбонову кислоту (II), з котрої витворюється дальше пірон (III):

I. 

II. 

III. 

Хелідонову кислоту вироблено сінтетично з ацетондіоксалььестеру (витвореного кондензацією ацетону з 2. мол. оксалььестеру), який легко відщеплює 1. мол. води і перемінюється на хелідонестер, котрий змиленням дає побіч алькоголю хелідонову кислоту:

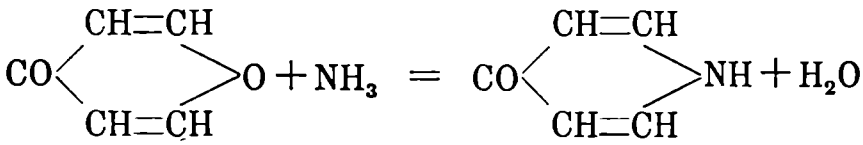


діенольова форма ацетондіоксальєстеру. хелідонова кислота.

З хелідонової кислоти витворюється легко пірон (гл. на горі). На відворот розкладається хелідонова кислота легко (варенням з алькаліями) на ацетон і 2. мол. оксалевої кислоти:

$$C_7H_4O_6 + 3\,H_2O = 2\,HO_2C{-}CO_2H + CH_3{-}CO{-}CH_3.$$

Піронові злуки перемінюються легко на піридінові злуки діланням аммоніаку: круговий кисень заступається NH:

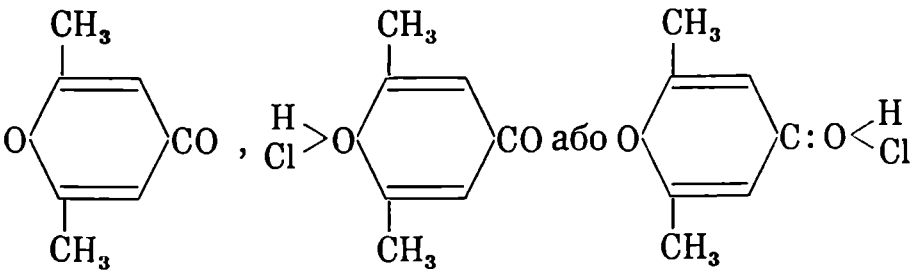


γ-пірон γ-піридон.

З деріватів пірону заслугує на більшу увагу

діметільпірон з цеї причини, що на основі докладних дослідів єго злук виникла думка, що кисень може бути також чотировартісним первнем і що може виступати як засадний первень. Показалося, що діметільпірон сполучується з ріжними кислотами: гальо однями, плятінхльороводнем, винною кислотою і и. аддіцією (без вилучення води) на постійні соли, так що виказує тут прикмети засади, а то з цеї причини, що має кисень чотировартісний, який подібно як азот в аммоніових злуках витворює анальогічні *оксоніові соли*, котрі можна виводити подібно як аммоніові від аммоніумгідроксіду $NH_4 \cdot OH$, від гіпотетичної засади оксоніумгідроксіду $H_3O \cdot OH$.

Структура солий діметільпірону може бути така:



діметільпірон діметільпірон-хльоргідрати.

Численні досліди з послідних літ показали, що є дуже ріжні аддіційні злуки, які можна вважати за оксоніові соли. Напр. пор. аддіційні продукти етерів (стор. 73.) і фенантренхінону (стор. 449.). З деріватів пірону є важні:

Бензо-, і дібензо-γ-пірони,

від котрих виводяться численні жовті барвники, які находяться в природі.

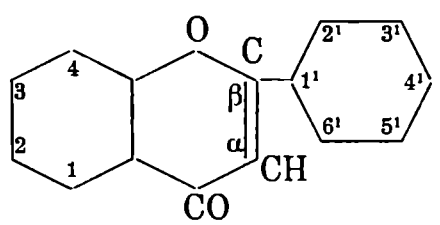
Хромон, бензо-γ-пірон $C_6H_4\langle{}^{O-CH}_{CO-CH}$ творить білі голчасті крісталли т. таня 59°. Хромони можна виробити сінтетично з о-оксіацетофенонів і оксальестерів діланням натрія. З витворених о-оксібензоільпірогрознових естерів (I) відщеплюється вода (алькогол. HCl) і повстають хромонкарбонові кислоти (II), з котрих дестілляцією творяться хромони:

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{CO-CH_3} + \begin{matrix} C_2H_5\cdot OCO \\ | \\ C_2H_5\cdot OCO \end{matrix} \rightarrow \text{I.}\ C_6H_4\langle{}^{OH}_{CO-CH_2}\ \begin{matrix} OC-COO\cdot C_2H_5 \\ | \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{II.}\ C_6H_4\langle{}^{O-C-COOH}_{CO-CH.}$$

Флявон, феніль-бензо-γ-пірон:

$$C_6H_4\langle{}^{O-C-C_6H_5}_{CO-CH} =$$



можна ріжними методами сінтетично виробити, напр. з о-оксіацетофенону кондензацією з бензальдегідом. Витворений оксіхалькон перемінюється ацетілюванням, бромуванням і відщепленням брому альког. лугом на флявон:

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{CO-CH_3} + \begin{matrix} HC-C_6H_5 \\ \| \\ O \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{OH}_{CO-CH}\ \begin{matrix} HC-C_6H_5 \\ | \end{matrix} \rightarrow \text{флявон.}$$

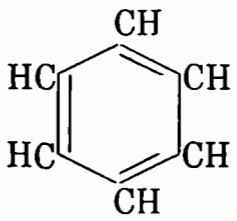
оксіацетофенон бензальдегід оксіхалькон.

Ріжні жовті барвники, які находяться в природі є гідроксізлуками: **хрізін,** 1,3— діоксіфлявон; **лютеолін** $1,3,3^1,4^1$ — тетраоксіфлявон; **фізетін** $3,3^1,4^1$ — тріоксіфлявоноль; **кверцетін** $1,3,3^1,4^1$ — тетраоксіфлявоноль; рамнетін, монометількверцітін; **морін** ізомер кверцетіну; **апіґенін** $1,3,4^1$ — тріоксіфлявон.

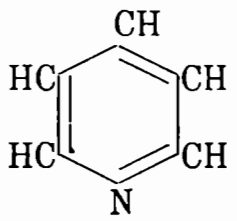
Ксантон, дібензо-γ-пірон діфенілєнкетоноксід витворюється сінтетично з фенільсаліцільової кислоти гл. стор. 414. Барвник евксантон також там.

V. Пірідін.

Круг піридіну і єго деріватів складається з 5. атомів C і 1. атому N. Пірідін можна отже виводити від бензолю заступленням одного скуплення CH атомом N:



бензоль



пірідін

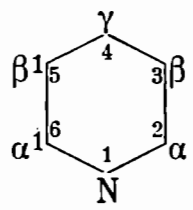


схема.

Ізомерії. Дерівати піридіну виступають в дуже численних ізомерних формах, більше численних як дерівати бензолю. Уже монодерівати виступають в 3. ізомерних формах: α-, β- і γ-, тому що субстітуція воднів: 2 = 6, дальше 3 = 5 а накінець 4 мусить дати ріжні ізомерні форми, як вказує схема. Бідеріватів мусить бути, як що субстітуенти є однакові 6, як що є ріжні 12 ітд.

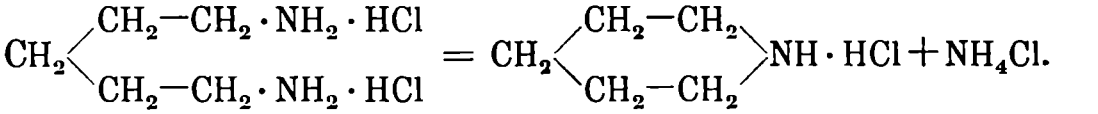
Добування. Пірідін і декотрі з єго гомольогів находяться в дьогтях і кістянім олію (кіст. дьогтю); він витворюється також при загріванню деяких алькальоідів.

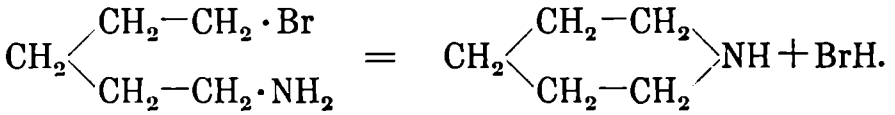
Добувається головно з камяновугільного дьогтю, з фракції, яка кипить між 80° і 170°, т. зв. легкого олію, який мішається з розрідженою сульфатовою кислотою. З розчину в кислоті сульфатовій увільняються засади вапном і чистять ректіфікацією. Одержана мішанина служить до денатурування спірту і розпускання сирого антрацену (стор. 441.).

Чистий пірідін є безбарва теча, проникливого, неприємного запаху, т. вару = 114·5°, густ. = 1·0033 при 0°; розпускається у воді, алькоголю і етері; з кислотами витворює соли.

Визначується великою постійністю: сильними оксідаторами не порушується, сульфатовою кислотою сульфунується аж при 300°, з гальоґенами лише тяжко витворює субстітуційні продукти. Є терціарною засадою і при редукції (Na + алькоголь) витворює піперідін.

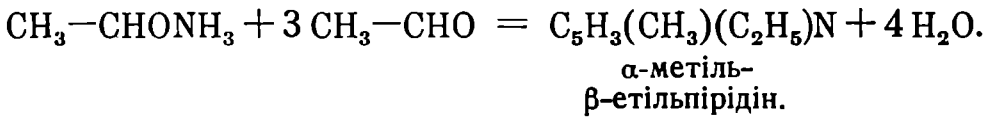
Сінтези. Пентаметілєндіамінхльоргідрат, або хльор- (бром-) амільамін витворюють (в другім випадку треба придати алькалі) при загріванню піперідін, з якого при оксідації повстає пірідін:





При проводженню мішанини ацетілєну і ціановодня розпаленими рурами витворюється (анальогічно як бензоль з самого ацетілєну) пірідін:

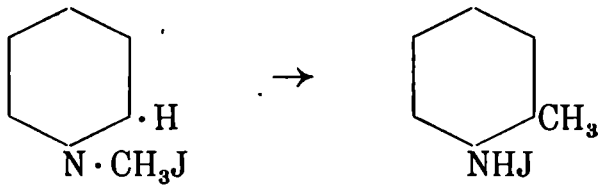
З пірролю твориться він розширенням кругу (стор. 454.); з альдегідів або кетонів загріванням з альдегідаммоніаком творяться алькільпірідіни:



α-метіль-
β-етільпірідін.

З піронів творяться аммоніаком пірідінові дерівати (стор. 485.).

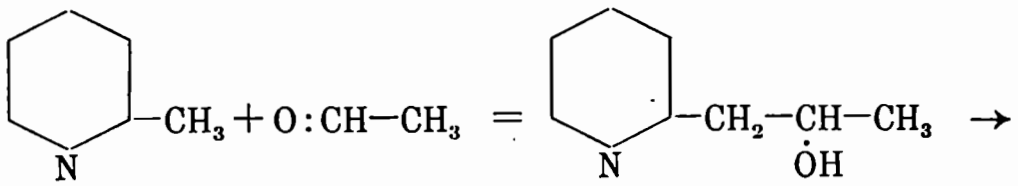
Гомольоґи пірідіну творяться нутрішним переміщенням з йодалькілятів подібно як у анілінів, пірролів і піразолів, напр.:



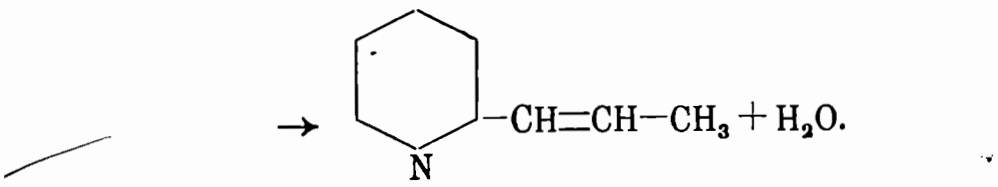
Є ще і инші сінтетичні методи.

З загальних власностий пірідінових злук слід зазначити, що вони є терціарними засадами, які витворюють з одним еквівалєнтом кислоти соли і що сполучуються з неорґанічними солями (напр. $HgCl_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ і и.) на подвійні соли як (пірідін)($HgCl_2$), (пірідін)$_2$($HgCl_2$)$_3$ і и; є супротив оксідаторів, (так як бензоль) постійні, але каліумперманґанат оксідує гомольоґи пірідіну на пірідінкарбонові кислоти. Сульфонування пірідінів є тяжше як сульфонування бензолів; сульфокислоти дають при стопленню з гідроксідом каліовим фенольові злуки а при стоп-

ленню з ціанкалієм ціаніди. Нітрування пірідінового ядра настає аж тоді, як є субстітуване NH_2- і OH-скупленнями; α- і γ- хльорпірідіни є дуже реактівні і витворюють з аммоніаком амінопірідіни, з гідразіном пірідінгідразіни, з каліумсульфгідратом меркаптани. Також α- і γ-метільдерівати є дуже реактівні: кондензуються з альдегідами на альдольові злуки, алькіни або по вилученню води з цих, на ненасичені засади (стільб-азолі):



α-гідроксіпропільпірідін, алькін.

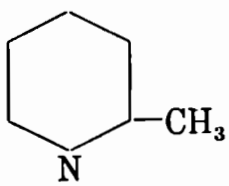


α-аллільпірідін.

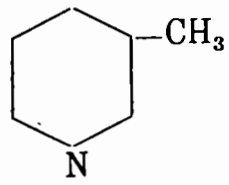
При мірній редукції (Na + алькоголь) дають пірідіни піперідіни, при сильній редукції (JH) параффіни (пірідін — пентан).

Гомольоги пірідіну, алькільпірідіни находяться також в камяновугільнім дьогтю і в кістянім олію.

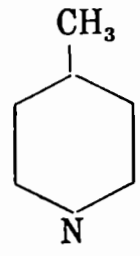
Піколіни або монометільпірідіни C_6H_7N є знані в 3 ізомерних формах:



α-піколін т. вару = 129°, при оксідації дає піколінову кисл.



β-піколін т. вару = 142·5°; дає при оксідації нікотінову кисл.



γ-піколін т. вару = 144°—145°; дає при оксід. ізонікотінову кисл.

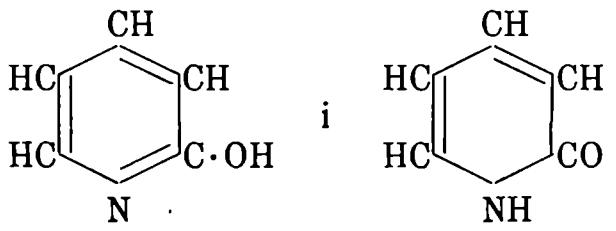
Лютідіни, діметілъпірідіни C_7H_9N. Можливих є 9 ізомерних злук цего складу. Знані є 3 етіль- і 5 діметіль-пірідінів. Шеста діметільзлука, яка мусить істнувати, є поки ще не знана.

Коллідіни, тріметільпірідіни $C_8H_{11}N$. Теоретично можливих таких злук є 22, з котрих не всі є знані. Зі знаних є напр. α-пропільпірідін або **конірін** (т. вару = 166°—168°), який

витворюється при дестілляції алькалоіду коніїну з цинковим порошком.

Оксіпірідіни є подібні до амідофенолів і сполучуються з кислотами і з засадами.

Моноксіпірідіни є три: α-, β-, і γ; витворюються найліпше з моноксікарбонових кислот відщепленням двоокису вугля. α- і γ-оксіпірідіни виказують прояви таутомерії: раз реагують як гідроксізлуки (фенолі), в инших випадках як кетони т. зв. пірідони, напр.:



α-оксіпірідін α-пірідон.

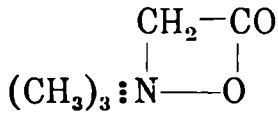
Вільні злуки істнують лише в одній формі, але алкільетери в двох: $C_5H_4(OR)N$ і $C_5H_4O(NR)$.

Пірідінкарбонові кислоти витворюються при оксідації деріватів піридіну з побічними ланцюгами. Є тугі злуки, які мають прикмети кислот і засад; у полікарбонових кислот меншає засадність значно. При загріванню з вапном відщеплюють двоокис вугля і перемінюються на пірідін.

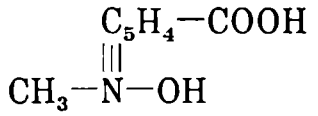
Пірідінмонокарбонові кислоти $C_5H_4N{\cdot}COOH$ є три: α-, β- і γ-кислоти: **піколінова, нікотінова** і **ізонікотінова.** Вони є наведені у піколінів, з котрих при оксідації витворюються. Повстають при оксідації ріжних алькальоідів.

Пірідіндікарбонові кислоти $C_5H_3N(COOH)_2$. Теоретично можливих є 6 і усі є знані: **хінолінова** (α-, β-); **цінхомеронова** (β-, γ-); **лютідінова** (α-, γ-); **дінікотінова** (β-, β^1-); **ізоцінхомеронова** (α-, β^1-); **дипіколінова** (α-, α^1-) піридіндікарбонова.

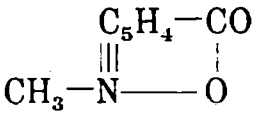
Істнують також висші пірід'нкарбонові кислоти. Слід запримітити, що метіль-гідроксізлуки пірідінкарбонових кислот є непостійні і витворюють ангідріди подібні до бетаінів:



бетаін



метільгідроксід пірідінмонокарбонових кисл.



метільбетаін пірідінмонокарбонових кисл.

Гідропірідіни.

Дігідропірідіни, мають о 2 атоми H більше,

тетрагідропірідіни або **піперідеіни** о 4 атоми H більше як пірідіни. Найважнійшою гідропірідіновою злукою є:

Гексагідропірідін або **піперідін** $H_2C\langle^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle NH$, який в перве найдено як продукт розщеплення алькальоіду піперіну, котрий находиться в перцю. О сінтезах піперідіну і виробі з пірідіну редукцією була уже згадка.

Безбарва теча, аммоніакального запаху, густ. = 0·88, т. вару = 105°, т. тужавіння = —17°; розпускається легко у воді, алькоголю, етері і бензолю. В порівнанню з пірідіном, який є слабою терціарною ароматичною засадою, є піперідін дуже сильною, секундарною засадою, яка має прикмети аліфатичних амінів. Заступленням імідоводня ріжними радикалами (алькілями, ацілями ітд.) витворює численні дерівати. Конц. сульфатовою кислотою (при 300°) або нітробензольом (при 250°) і и. оксідується піперідін на пірідін.

Круг піперідіну можна розірвати ріжними способами, напр.:

Оксідацією (напр. гідропероксідом) повстає δ-амінованалєрільальдегід:

$$CH_2\langle^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle NH + O = CH_2\langle^{CH_2-CHO}_{CH_2-CH_2\cdot NH_2}.$$

Фосфоргальоідами (PCl_5, PBr_5) розщеплюються ацільпіперідіни на 1,5- діхльор(дібром)пентани так гладко, що цим способом можна ці злуки вигідно виробляти:

$$CH_2\langle^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N\cdot COC_6H_5 + PBr_5 =$$

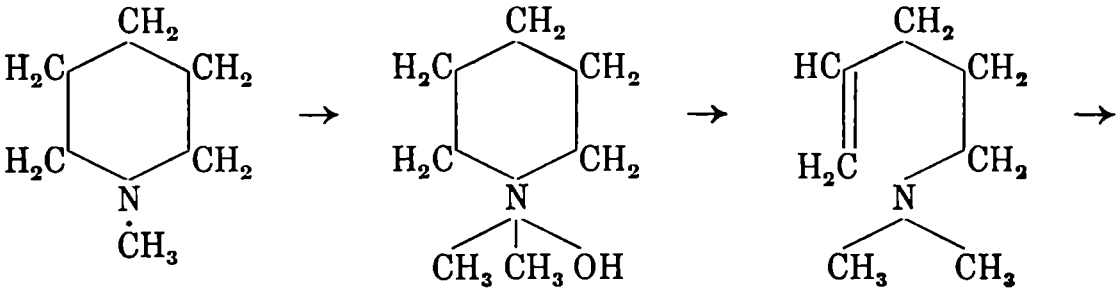
бензоільпіперідін

$$= CH_2\langle^{CH_2-CH_2\cdot Br}_{CH_2-CH_2\cdot Br} + NCC_6H_5 + POBr_3$$

1,5-дібромпентан бензонітріль.

„Виснажним метілюванням“. Суть цеї методи, о котрій була уже бесіда у піпролідіну (стор. 458.) є в тім, що піперідін йодметільом на атомі азоту метілюється; витворений монометільпіперідін сполучується знов з йодметільом на діме-

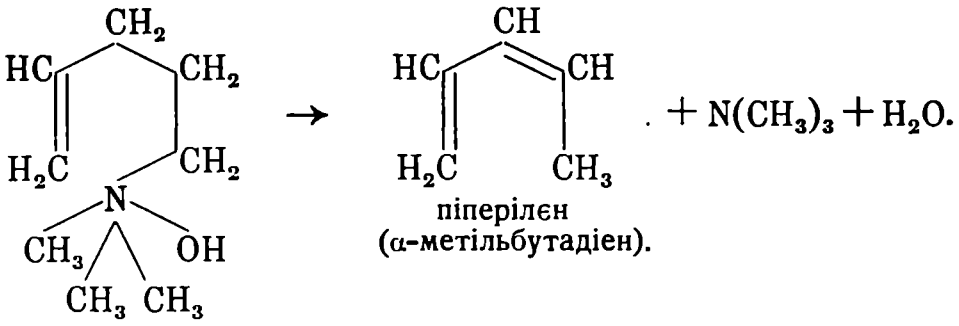
тільпіперідініумйодід, який з AgOH дає діметільпіперідініумгідроксід; цей дає при сухій дестилляції Δ_4-пентенільдіметільамін; ця засада сполучується знов з йодметільом; з йодіду виробляється знов гідроксід, який при дестилляції розпадається на тріметільамін, воду і вугльоводень C_5H_8 зв. піперілєн:



метільпіперідін

діметільпіперідініумгідроксід

Δ_4-пентенільдіметільамін



Δ_4-пентенільтріметільаммоніумгідроксід.

піперілєн (α-метільбутадієн).

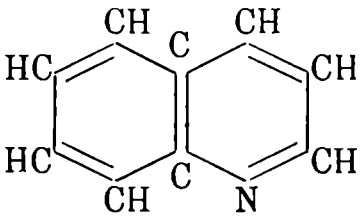
Ця метода є загальна і служить до досліду циклічних злук загалом.

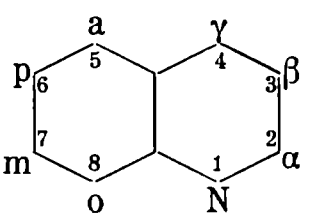
О переміні Δ_4-пентенільдіметільаміну на 1, 2-діметільпірролідін (піридінів на пірролідіни) була уже згадка (стор. 459.).

Редукцією йодоводнем (при 300°) витворюється з піперідіну n-пентан і аммоніак.

VI. Хінолін.

Хінолінове ядро складається з бензольового і пірідінового ядра, які є злиті так, що мають 2 спільні атоми C; є це отже бензо-α-, β-пірідін або нафталін, в котрім одно CH-скуплення в α-поставі є заступлене атомом азоту:



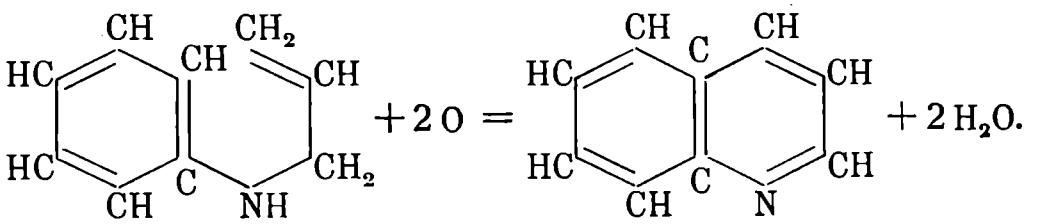


Ізомерії є у хінол ну дуже численні. Постава субстітуентів означується числами 1—8, в ядрі піридіновім також: α, β і γ, в ядрі бензольовім також: орто, мета, пара, ана (o, m, p, a), гл. схема.

Хінолін находиться в дьогтях, в кістянім олію (кіст. дьогтю) і витворюється при дестілляції декотрих алькальоідів, особливо хінових алькалоідів з каліовим гідроксідом.

Безбарва. оліяста теча, т. вару = 240°, т. тужавіння = −19·5°, густ. = 1·081, характеристичного запаху; не розпускається у воді, але легко розпускається в алькоголю і етері. Є терціарною засадою, яка творить з кислотами соли.

Сінтетично вироблено хінолін ріжними методами, напр.: з аллільаніліну (проводженням єго пари через розпалений ґлейт):



З аніліну (або субстітуованих анілінів) і ґліцеріну (з котрого витворюється мабуть акролєін стор. 105.) загріванням з конц. сульфатовою кислотою і оксідаторами (нітробензоль, арсенатова кислота).

Витворений акролєінанілін дає при оксідації хінолін:

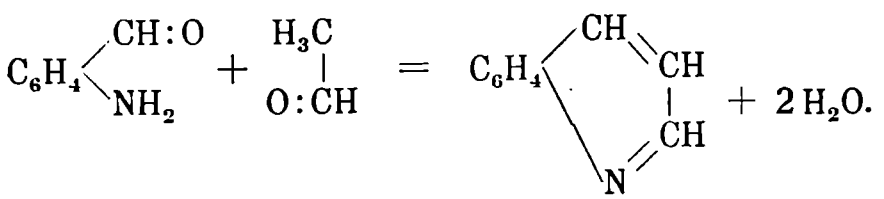
$$\underset{\text{акролєінанілін}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}NC_6H_5} + O = \underset{\text{хінолін.}}{C_9H_7N} + H_2O.$$

Субстітуовані аніліни витворюють хіноліни субстітуовані в бензольовім ядрі. Реакція є дуже видатна.

З аніліну (або субстітуованих анілінів) і ацетальдегіду (або инших альдегідів узору $R{-}CH_2{-}CHO$) загріванням з кислотою сульфатовою або сільною: Реакція є дуже загальна, але поки що не є єї перебіг достаточно вияснений:

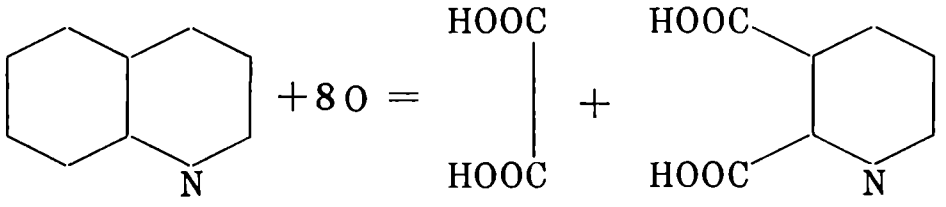
$$C_6H_5\cdot NH_2 + 2\,CH_3{-}CHO \rightarrow \underset{\substack{\alpha\text{-метільхінолін}\\(\text{хінальдін}).}}{C_9H_6(CH_3)N} + H_2O + H_2.$$

З о-амідобензальдегіду і ацетальдегіду:



З хемічних прикмет хіноліну слід зазначити:

При оксідації (каліумперманґанатом) дає хінол'н **хінолінову кислоту** побіч оксалевої кислоти:



хінолін оксаль. кисл хінолінова кисл.

Цей розклад доказує так само як сінтези наведену структуру хіноліну. При оксідації є отже пірідінове ядро міцнійше як бензольове в молєкулі хіноліну. Гомольоґи хіноліну оксідуються (хроматовою кислотою) так, що побічні ланцюги оксідуються: хінолінове ядро лишається ціле і витворюються хінолінкарбонові кислоти.

Хінолін нітрується лише тяжко, подібно як пірідін. При сульфонуванню вступає сульфоскуплення до бензольового ядра. В ядрі пірідіновім сульфонувані хіноліни виробляються оксідацією тіохінолінів.

α- і γ- гомольоґи хіноліну реаґують з альдегідами подібно як анальоґічні дерівати пірідіну (стор. 489.).

При гідруванню входить водень дуже легко до пірідінового ядра хіноліну.

З гомольоґів хіноліну є 7 метільхінолінів теоретично можливих і усі є знані.

Хінальдін, α-метільхінолін $C_9H_6(CH_3)N$ находиться в дьогтю; теча т. вару = 247°. Натріова сіль дісульфокислоти є барвник **хінолінова жовтка.**

Лепідін, γ-метільхінолін, находиться також в дьогтю; витворюється з цінхоніну при дестілляції з каліумгідроксідом. Теча т. вару = 257°.

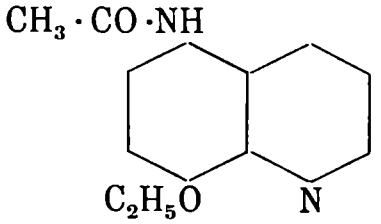
Діланням алькаліїв на мішанину йодалькільзлук хіноліну, хінальдіну або лєпідіну витворюються **ціаніни**, сильні засади, які забарвлюють волокно синьо. Є чутливі на кислоти і світло і уживаються в фотохемії, особливо при фотографії в природних красках.

Оксіхіноліни

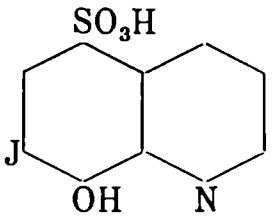
мають побіч засадних прикмет хіноліну, кислі прикмети фенолів. Як що гідроксіль є в бензольовім ядрі, називаються **хінофенолями.**

З оксіхінолінів уживаються в терапії:

Анальґен, о-етоксі-р-ацетамінохінолін:

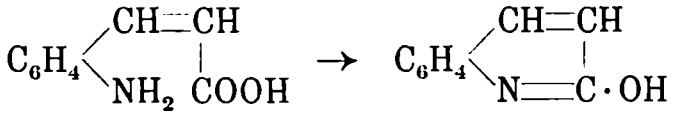


Льоретін, m-йод-о-оксіхінолін-а-сульфокислота $C_6HJ(OH)(SO_3H):(C_3H_3N)$:



уживається замість йодоформу.

α-оксіхінолін, карбостіріль витворюється при редукції о-нітроцинамонової кислоти і є нутрішним ангідрідом (ляктамом або ляктімом) о-аміноцинамонової кислоти.



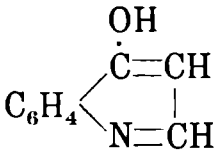
о-аміноцинамонова кисл. карбостіріль..

Ця α-оксізлука а таксамо і γ-оксізлуки виступають в дериватах, подібно як оксі-піридіни (стор. 490.), в тавтомерних формах: як гідроксі- і як кето-злуки (хінольони):

α-алькільоксіхінолін N-алькіль-α-оксіхінольон.

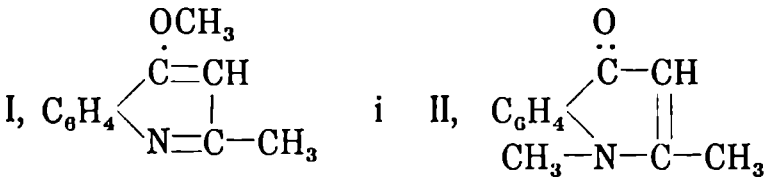
Карбостіріль можна виробити з хіноліну загріванням з хльоровим вапном. Кристаллізує з 1. мол. води. Безводий тане при 201°.

Кінурін, γ-оксіхінолін, витворюється при загріванню кінуренової кислоти, з котрої відщеплюється CO_2 (гл. хінолінкарбон. кислоти) і при оксідації цінхоніну; формула:



Крісталли т. таня = 201°:

γ-оксі-α-метільхінолін витворює два ізомерні метіль-етери: γ-метоксіхінальдін (I) і n-метіль-γ-хінальдон (II):

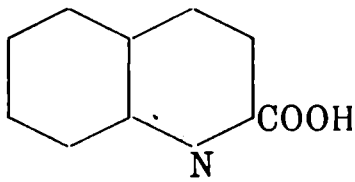


Оба дають з йодметільом той самий йодметілят.

Хінолінкарбонові кислоти.

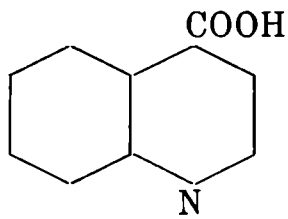
Монокарбонові кислоти, які відповідають сімом монометіль-хінолінам є знані. 4 з них мають карбоксілі в ядрі бензольовім і називаються хінолінбензкарбоновими кислотами.

Хінальдінова кислота, α-хінолінкарбонова кислота,



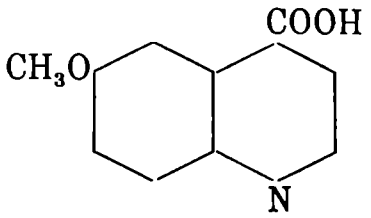
витворюється при оксідації хінальдіну, кристаллізує з 2. мол. води і тане при 156°.

Цінхонінова кислота, γ-хінолінкарбонова кислота,



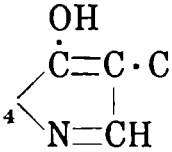
була одержана при оксідації цінхоніну і витворюється при оксідації також инших хінових алькальоідів. Крісталли т. таня = 259°.

Хінінова кислота, р-метоксіхінолін-γ-карбонова,



є метоксізлукою цінхонінової кислоти; була одержана при оксідації хініну хроматовою кислотою. Творить прізми т. таня 280°. При оксідації каліумперманганатом перемінюється на α-, β, γ- піридінтрікарбонову кислоту.

Кінуренова кислота або γ-оксіхінолін-β-карбонова



була найдена в мочи псів і твориться з трі-птофану (стор. 467.).

Крісталлізує з 1. мол. води. При загріванню розкладається на кінурін (гл. стор. 495.) і CO_2.

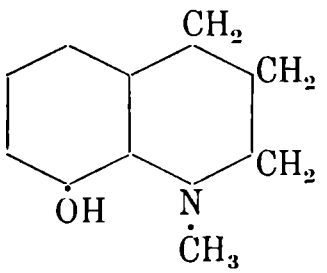
Гідрохіноліни

витворюються гідруванням хіноліну і його деріватів. Учинком цинку і сільної кислоти або алькоголю + натрія входять 4 атоми водня до пірідінового ядра хіноліну і витворюються тетрагідрохіноліни, які мають прикмети секундарних амінів.

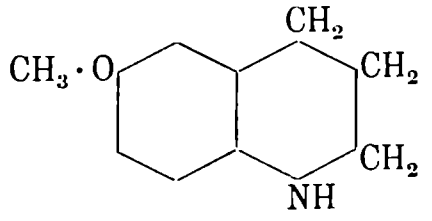
Тетрагідрохінолін є теча, яка кипить при 245° і при оксідації перемінюється на хінолін. Має подібні прикмети як метільанілін.

о-**оксі**-п-**метіль-** (або **-етіль**) **тетрагідрохінолін** служить в подобі хльориду як антіпіретичний лік під назвою **каірін;**

р-**метоксітетрагідрохінолін** служить також як антіпіретичний лік в подобі сульфату під назвою **таллін:**



каірін

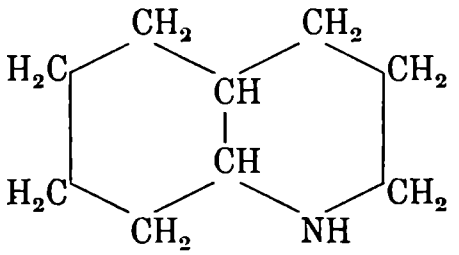


таллін.

Енергічними редукторами (JH + P) перемінюється хінолін і тетрагідрохінолін на:

Гексагідрохінолін, течу т. вару = 226° і

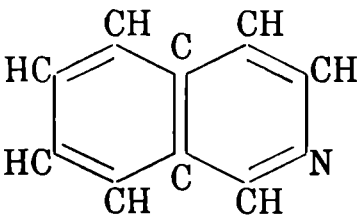
Декагідрохінолін:



голчасті крісталли т. таня. = 48·5°, т. вару = 204°. Є сильною секундарною засадою, яка має прикмети піперідіну.

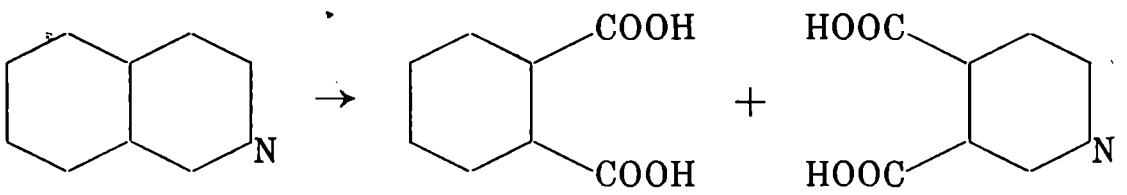
VII. Ізохінолін

ріжниться від хінолiну тим, що ядра: бензольове і піридінове є злиті не в поставі α, β, лише β, γ, або ізохінолін є нафталіном, в котрім одно CH-скуплення постави β є заступлене атомом азоту:



ізохінолін.

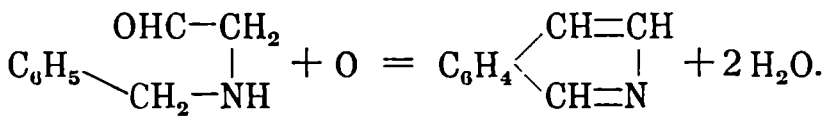
При оксідації (каліумперманґанатом) розривається або одно або друге ядро, з котрих складається ізохінолін, і витворюється мішанина фталевої і цінхомеронової кислоти:



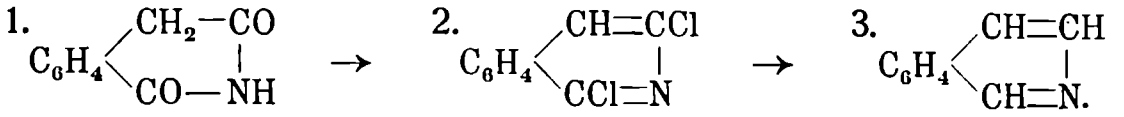
ізохінолін фталева кисл. цінхомеронова кисл.

Сінтетично вироблено ізохінолін ріжними методами, напр.:

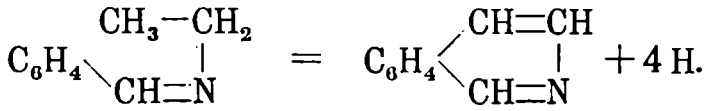
з бензільамідоацетальдегіду димучою сульфатовою кислотою



З гомофтальіміду (1) витворюється фосфороксіхльорідом діхльорізохінолін (2), з котрого редукцією (JH + P) твориться ізохінолін (3):



З бензіліденетільаміну проводженням через розпалену руру:

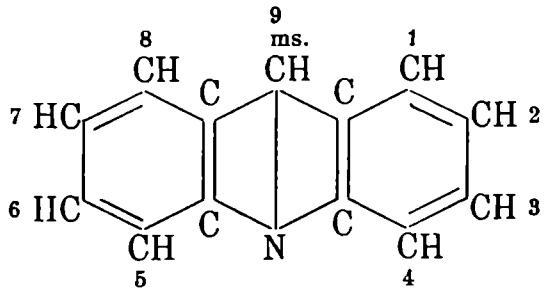


Ізохінолін находиться в малій кількости побіч хіноліну в дьогтю. Безбарва тече т. вару = 240°. Запахом і іншими прикметами є подібний до хіноліну.

Від него виводяться важні алькальоіди, як папаверін, лявданозін, наркотін, гідрастін.

VIII. Акрідін.

Акрідін $C_{13}H_9N$ має анальоґічну структуру як антрацен, від котрого ріжниться тим, що має замість одного CH-скуплення один атом азоту; можна єго зясувати як дібензопірідін:

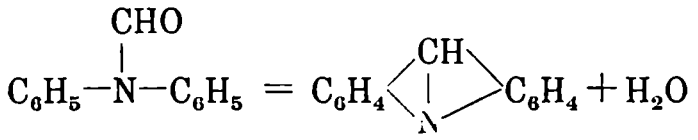


Акрідін находиться в сирім антрацені, як добувається з дьогтю. Творить безбарві голчасті крісталли, тане при 110° і легко сублімує. Розчини акріду і акрідінових засад флюорескують синьо особливо розчини етеричні.

Акріди є слабшими засадами як пірідіни і хіноліни і є дуже постійні.

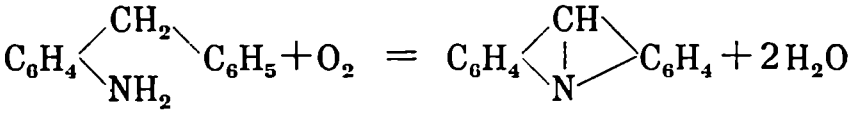
Сінтетично витворюються акріди ріжними реакціями напр.:

з формільдіфенільаміну при загріванню з цинкхльорідом повстає акрідін:

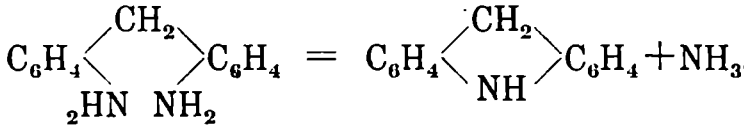


акрідін;

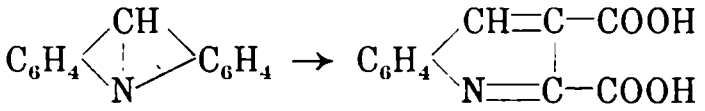
з о-амінодіфенільметану повстає при оксідації акрідін:



з о-діамінодіфенільметану повстає відщепленням аммоніаку гідроакрідін:

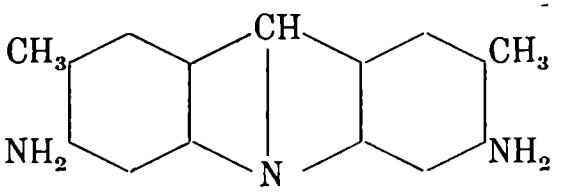


При оксідації каліумперманганатом витворюється з акрідіну хінолін-α,β-дікарбонова кислота, **акрідінова кислота:**

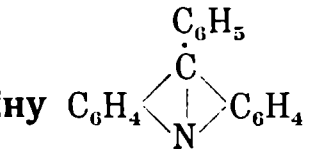


Пірідіновий круг акрідіну є хромофором і як що до молєкули увійдуть аміноскуплення (авксохроми) повстають барвники.

Акрідінова жовтка 2,7-діметіль-3,6-діаміноакрідін:

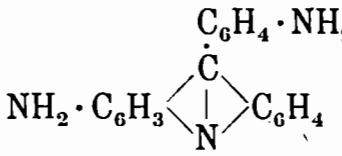


Виробляється кондензацією m-толюілєндіаміну з формальдегідом, відщепленням аммоніаку з витвореного тетрамінодітолільметану повстає 2,7-діметіль-3,6-діаміногідроакрідін, котрий при оксідації дає барвник.

Від **фенільакрідіну**  виводяться бензофлявіни і хрізаніліни.

Бензофлявін, 3, 6-діамінофенільакрідін, є жовтий барвник, який виробляється анальогічно як акрідінова жовтка — лише замість формальдегіду кондензується бензальдегід з m-фенілєндіаміном.

Хрізанілін, ms-p-амідофеніль-3-амідоакрідін:



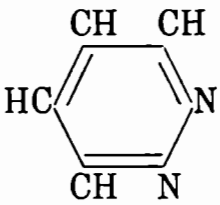
Хрізанілін-нітрат або -гідрохльорід находиться в торговлі під назвою **фосфін.** Забарвлює вовну і шовк безпосередно, бавовну з танніновою байцою жовто.

Азіни.

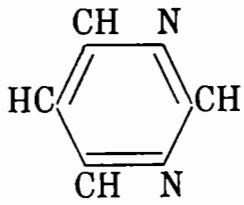
Так називаються ріжні роди злук, котрих молєкули складаються з шестичленних кругів витворених з атомів вугля і двох, трьох, або чотирох атомів азоту. Як що в крузі є кисень називаються оксазінами, як що є сірка тіазінами. Відповідно до числа атомів азоту, які є в крузі, відріжняються діазіни, тріазіни і тетразіни.

I. Діазіни.

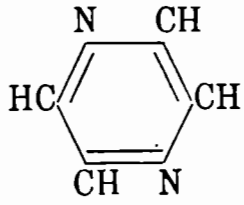
Шестичленні діазінові кругові злуки можуть творити 3 ряди ізомерів. Усі три є знані, а саме:



ортодіазіни, пірідазіни;

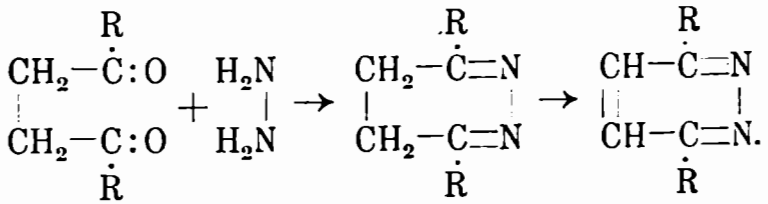


метадіазіни, пірімідіни:



парадіазіни, піразіни.

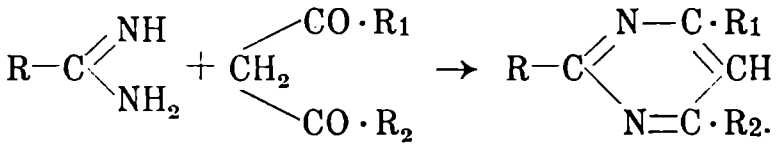
1. **Ортодіазіни, пірідазіни** витворюються напр. при оксідації дігідрозлук, котрі творяться кондензацією гідразінів з 1, 4-дікетонами:



Пірідазін, безбарва теча т. вару = 205° є засада, яка творить легко розпустні соли.

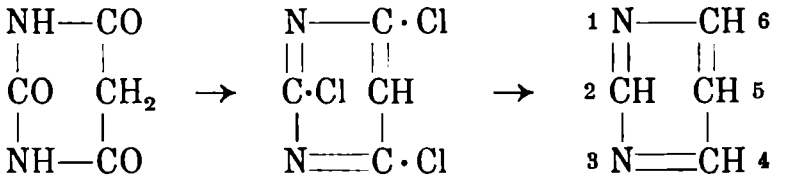
2. **Метадіазіни або пірімідіни** є біольоґічно дуже важні. Витворюються сінтетично при життєвих процесах і находяться особливо в ядрах клітинних. Від пірімідінів виводяться теж ціклічні уреіди і пуріни, о котрих була уже бесіда.

Сінтетично можна їх виробити кондензацією амідінів карбонових кислот з 1,3- дікетозлуками:



Основна злука:

Пірімідін, m-**діазін,** також **міазін** звана, виробляється з барбітурової кислоти: фосфороксіхльорідом твориться тріхльорзлука, яка при редукції дає пірімідін:



барбітурова кисл — 2, 4, 6- тріхльорпірімідін — пірімідін.

Пірімідін є крісталлічна маса т. таня = 21°, т. вару = 124°, особливого наркотичного запаху; є сильною засадою.

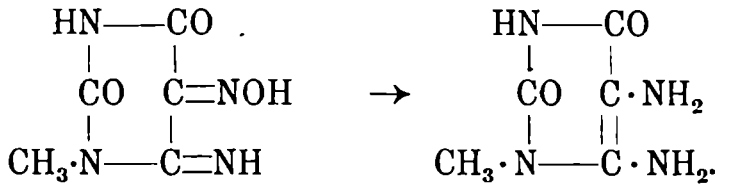
Кондензацією ціанооцтової кислоти з мочовинами і амідінами витворюються пірімідіни, субстітуовані в поставі 4 амідоскупленням. Вони є вигідним матеріялом до виробу ксантінових засад. Напр:

з ціанооцтової кислоти і метільмочовини витворюється (за присутности $POCl_3$) ціанацетільметільмочовина

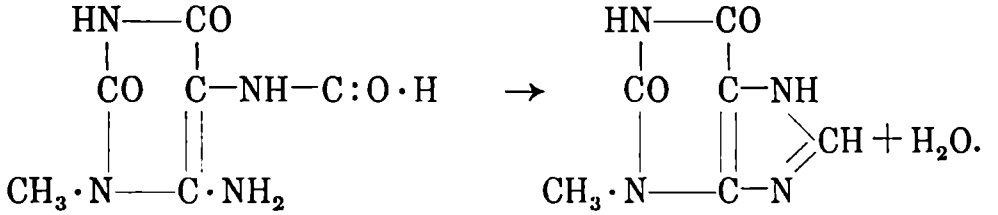
$$CN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH\,CH_3,$$

яка діланням алькаліїв перемінюється на ізомер: 3- метіль- 4- аміно- 2, 6- діоксіпірімідін:

Нітрітовою кислотою витворюється ізонітрозозлука, яка при редукції дає 3-метіль-4,5-діаміно-2,6-діоксіпірімідін:

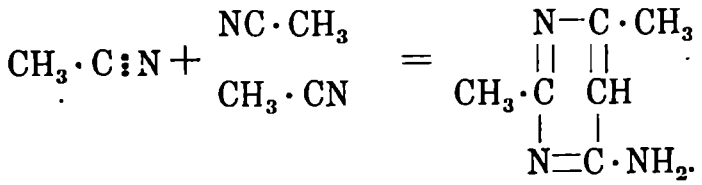


Діамінозлука дає з муравинною кислотою форміль, з котрого відщеплюється легко вода і повстає 3-метільксантін (3-метіль-2,6-діоксіпурін):



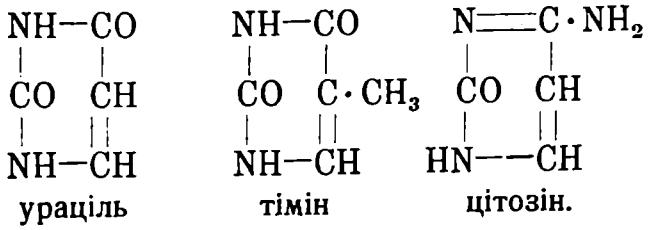
Кондензацією діціандіаміду або ґуанільмочовини з мальонестерами, ацетоацетестерами, ціанацетестерами і їх субстітуційними продуктами витворюються також пірімідіни.

Кіаналкіни, продукти полімерізації аліфатичних нітрілів є амінопірімідіни; напр. з 3 мол. ціанметілю повстає 2,6-діметіль-4-амінопірімідін:



Пірімідіни є сильні засади, оксіпірімідіни мають також прикмети фенолів.

Біольогічно цікаві пірімідіни, які витворюються при щепленню нуклєінових кислот, які також сінтетично вироблено, є: ураціль, тімін і цітозін:

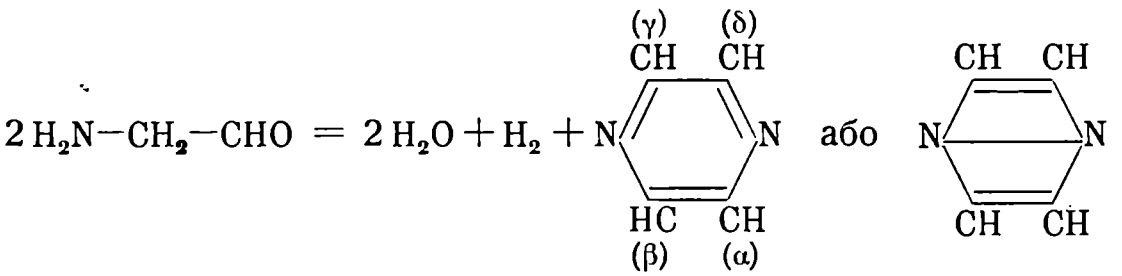


Ураціль $C_4H_4N_2O_2$ = 2,6-діоксіпірімідін творить голчасті кристалли зложені в розети, сублімує, розпускається легко в горячій воді, дає Weidel-a реакцію. З розчинів вилучується розчином срібла і аммоніаком, але осад розпускається в надвишці аммоніаку.

Тімін $C_5H_6N_2O_2$ = 5-метілураціль творить листочки, часом голочки, сублімує, розпускається легко в горячій воді, вилучується з розчину фосфоровольфрамовою кислотою, яка не вилучує урацілю. З розчином срібла реагує так як ураціль.

Цітозін $C_6H_5N_3O$ = 6-аміно-2-оксіпірімідін творить лискучі, тонкі листочки, тяжко у воді розпустні. З розчину вилучується фосфоровольфрамовою кислотою і розчином срібла. Дає реакцію Weidel-a.

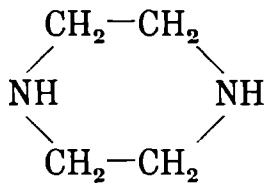
3. **Парадіазіни або піразіни** витворюються з α-аміноальдегідів або α-амінокетонів, при чім відщеплюється вода і вибавляється водень:



На цій основі називаються також **альдінами** або **кетінами.** Є слабими засадами, котрих соли з водою діссоціюють. При редукції натрієм і алькогольом витворюють піперазіни.

Піразін (формула на горі) творить кристалли, які тануть при 55° і кипять при 115°; пахнуть як геліотропін. При редукції дає:

Піперазін, гексагідропіразін, о котрім уже була бесіда (стор. 151.):



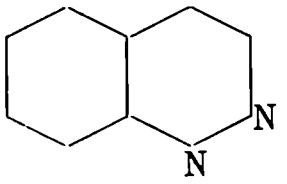
Ліцетоль є винан α, γ-діметілпіперазіну; служить як лік до розпускання мочової кислоти.

II. Бензо-діазіни.

Орто-, мета- і пара-діазіни, о котрих була бесіда, можуть бути кондензовані з одним або з двома ядрами бензольовими.

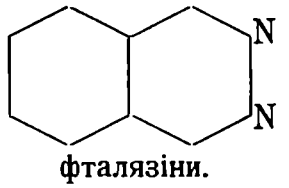
В першім випадку повстають монобензо-діазіни, в другім дібензо-діазіни.

Монобензодіазіни витворені з ортозлук: пірідазінів, є т. зв.: **ціннолiни** і **фталязіни:**



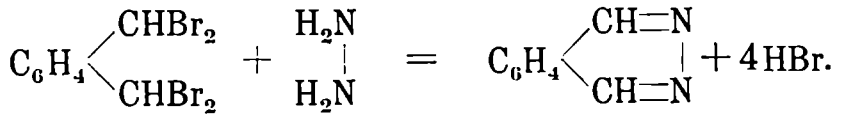
ціннолiни

і

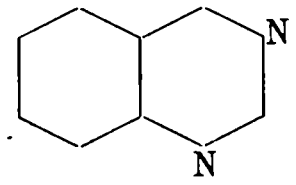


фталязіни.

Фталязіни витворюються гідразіном з ортодеріватів бензолю бромованих на бічних ланцюгах:

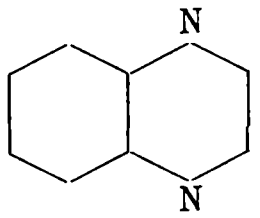


Від пірімідінів виводяться **хіназоліни;** від піразінів **хіноксаліни:**



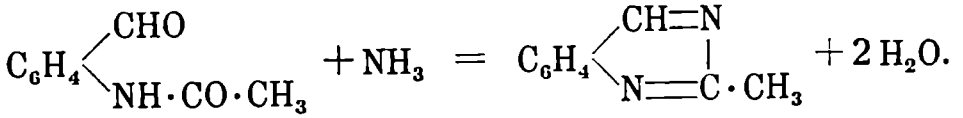
хіназоліни

;



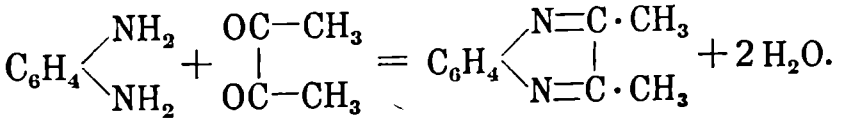
хіноксаліни.

Перші витворюються напр. з ацето-о-амідобензальдегіду аммоніаком:



Є сильні засади, які при редукції дають дігідрозасади.

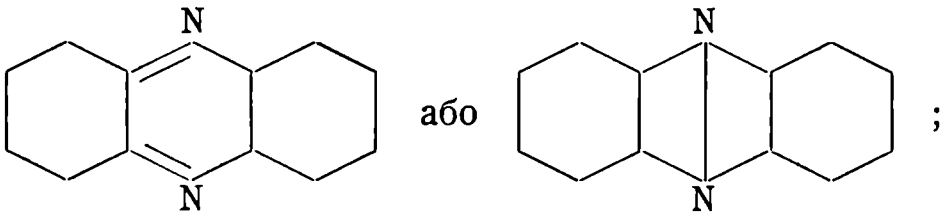
Хіноксаліни повстають при кондензації о-діамінів з 1, 2-дікетонами:



Дібензодіазіни. З цих злук є найважнійші:

Дібензопарадіазіни або **феназіни,** тому що сюди належать дуже важні роди барвників: евродіни, індуліни і сафраніни. Основною злукою є:

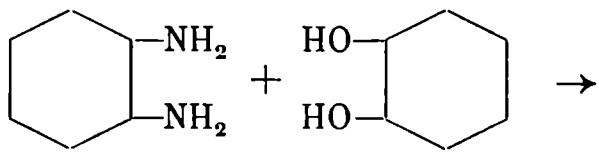
Феназін $C_{12}H_8N_2$, котрий має структуру:

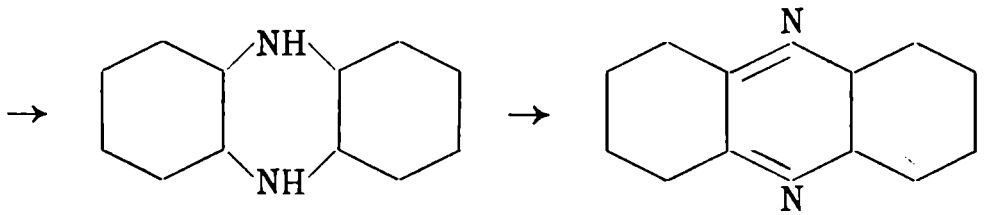


або

;

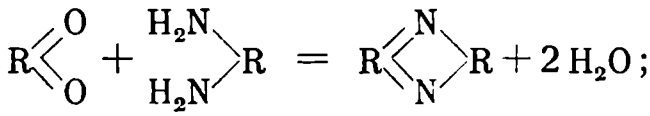
феназін кристаллізує в жовтих голках т. таня = 171° і легко сублімує. Витворюється з пірокатехіну і о-фенілєндіаміну:

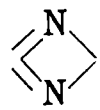


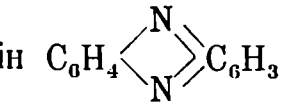
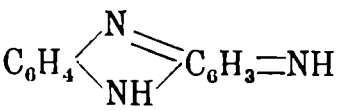


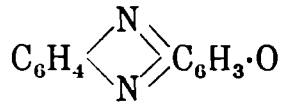
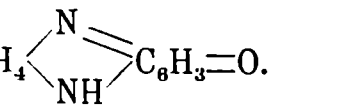
дігідрофеназін феназін.

Загально повстають феназіни з ортодіамінів діланням ортохінонів:



феназіни є жовтаві, слабо засадні злуки. Скуплення  є їх хромофором. Прості феназіни: феназін, толюфеназін $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4$, нафтофеназін $C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_4$, нафтазін $C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6$, фенантрофеназін $C_{14}H_8 \cdot N_2 \cdot C_6H_4$, антразін $C_{14}H_8 \cdot N_2 \cdot C_{14}H_8$ не є барвниками, але як що до молєкули увійдуть аміно- або гідроксільові скуплення — стають барвниками. Число барвників, які так витворюються, є дуже велике. Прототипи є:

амінофенацін  і тавтомер 

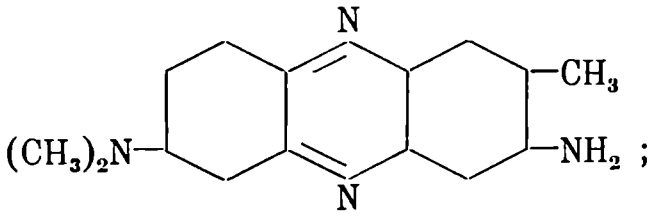
оксіфеназін  і тавтомер  .

Ці барвники не є можливо тут ані приблизно розглядати; буде звернено увагу лише на декілька головних типічних злук.

1. Евродіни, амінофенаціни.

Виробляються ріжними сінтетичними методами, напр. конденсацією хінонів з тріамінами, які мають 2 аміноскуплення в ортопоставі, або конденсацією амінохінонів з ортодіамінами. Сюди належить напр.:

Толюіленова червень:



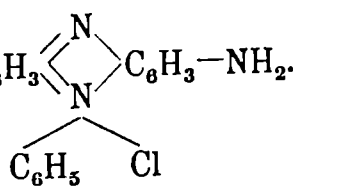
хльоргідрат барвника є в техніці під назвою *„неутральна червень“* в уживанню; забарвлює шовк і танніновану бавовну багрово.

2. Евродолі або оксіфенаціни

витворюються з евродінів загріванням з конц. сільною кислотою або стопленням феназінсульфокислот з гідроксідом каліовим. Є подібні до евродінів; мають прикмети засад і фенолів.

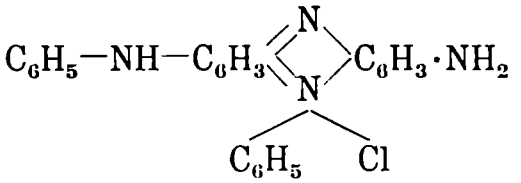
3. Сафраніни, апосафраніни і індуліни.

Сафраніни є діаміноазіни, які мають в молекулах найменше 3 вугльоводневі ядра. Кристаллічні, сильно засадні злуки, які барвлять жовточервоно аж фіолетово. Найпростійший сафранін є:

феносафранін; его хльорід є:  .

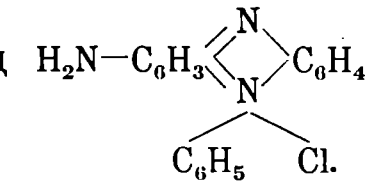
Найстарший технічно вироблений аніліновнй барвник є:

маввеін, мішанина, що містить фенільований сафранін

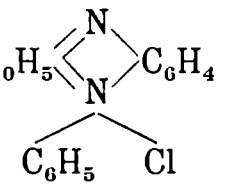


і єго гомольоґи.

Апосафраніни є сафраніни, з котрих є відсторонене одно аміноскуплення. Найпростійша така злука є:

апосафранінхльорід 

Сюди належать т. зв. розіндуліни і ізорозіндуліни, які були давніще вважані за індуліни, котрі складаються з нафталінового і бензольового ядра. У розіндулінів є аміноскуплення в ядрі нафталіну, у ізозлук в ядрі бензольовім.

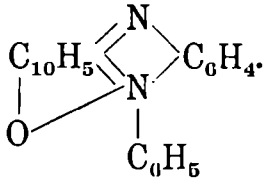
Розіндулін 

є червоний барвник.

Фенільрозіндулін є в аміноскупленю фенільований розіндулін.

Азокармін є єго дісульфокислота, червоний барвник.

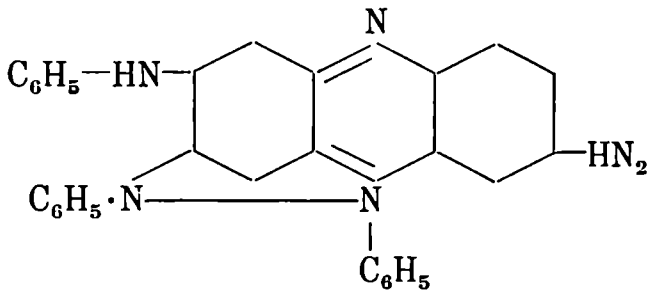
Заступленням аміноскуплень гідроксілями (діланням конц. кислот, алькаліїв) і переміщенням на парахіноідну форму або нутрішною ангідрізацією витворюються з сафранінів сафранолі, сафранони і розіндони. Напр.:

Розіндон: 

Єго сульфокислота є червоний барвник „розіндулін G".

Індуліни є від довшого часу знані барвники; забарвлюють синьо, подібно як індіго. Виробляються стопленням аміноазобензолю з хльорідами анілінів.

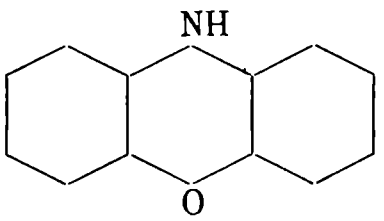
Бензольіндулін $C_{30}H_{23}N_5$ повстає стопленням аміноазобензолю з анілінхльоргідратом. Творить червонофіолєтові, у воді розпустні соли; єго уживається як таннінового барвника. Єго формула є така:



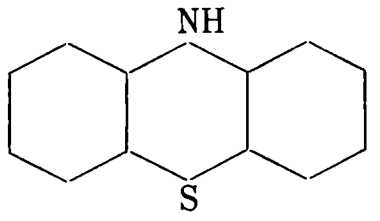
Загріванням з аніліном і єго хльорідом входять до молєкули бензольіндуліну дальші фенільові і амідофенільові скуплення і витворюються компліковані індуліни, яких уживають або в алкоголічних розчинах „спрітові індуліни“ або в подобі сульфокислот до барвлення вовни.

III. Оксазіни (азоксіни) і тіазіни (тіоніни).

В їх кругах находиться кисень згл. сірка. Основні злуки є:



феноксазін



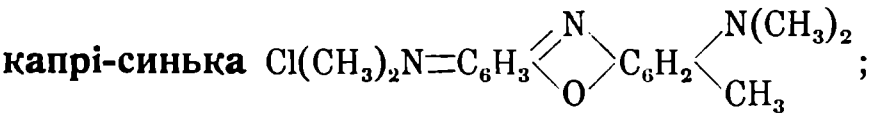
фентіазін (тіодіфенільамін).

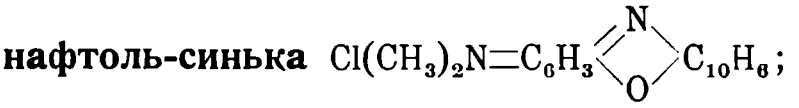
Феноксазін витворюється при загріванню о-амінофенолю з пірокатехіном, листочки, т. таня = 148°.

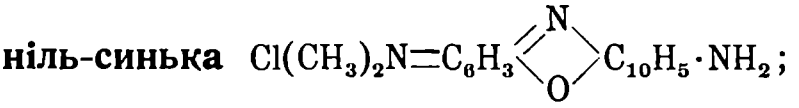
Фентіазін, тіодіфенільамін витворюється загріванням о-амінотіофенолю з пірокатехіном. Крісталли, т. таня = 150°, т. вару = 370°.

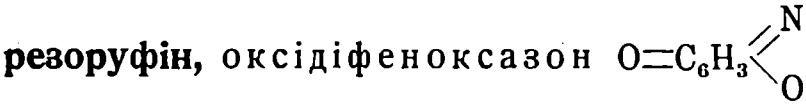
Аміно- і гідроксідерівати цих злук є лєвкозлуки, які перемінюються при оксідаці на барвники. Як що ці барвники мають хінонімідове скуплення — називаються *оксазімами*, як що мають натомість хіноновий кисень — *оксазонами*. Анальоґічні є *тіазіми* і *тіазони*.

Оксазіми і оксазони є напр.:

капрі-синька  ;

нафтоль-синька  ;

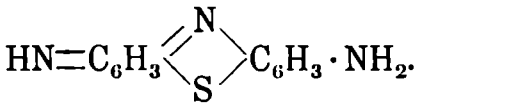
ніль-синька  ;

резоруфін, оксідіфеноксазон  ;

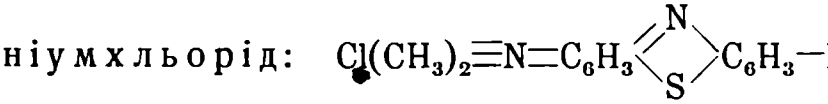
єго тетрабромдерівату уживається як синього барвника.

Тіазіми є напр.:

Лявтова фіолеть, тіонін, амінодіфентіазін:

 .

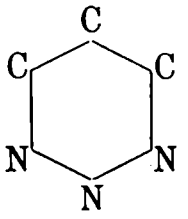
Сюди належить найважнійший синій засадний барвник:

Метіленова синька, тетраметільдіамінодіфентіазініумхльорід:  . Цю злуку вироблено уже давно оксідацією діметільпарафенілєндіаміну за присутности сірководня. З розчинів вилучується цинкхльорідом і натріумхльорідом; в торговлі є в подобі подвійної соли з цинкхльорідом; розпускається у воді. Уживається дуже богато до фарбування.

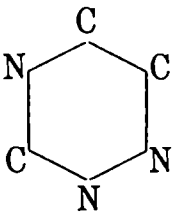
Метіленова блакить витворюється при оксідації метілєнової синьки; при реакції відщеплюються по части метільові скуплення а на їх місце вступають водні.

IV. Тріазіни.

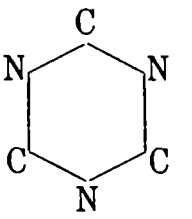
Їх круги складаються з 3. атомів вугля і 3. атомів азоту Теоретично є можливі 3 ізомери і дерівати всіх трох є знані.



віцінальні тріазіни (β-тріазіни)



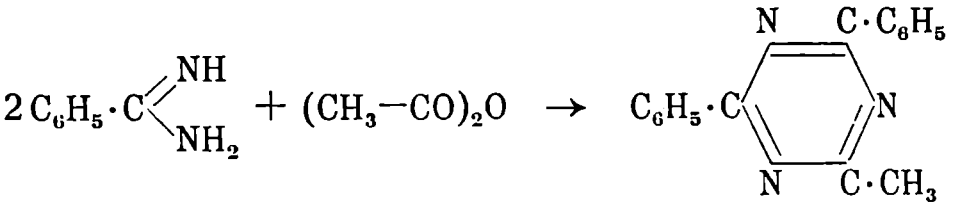
асім. тріазіни (α-тріазіни)



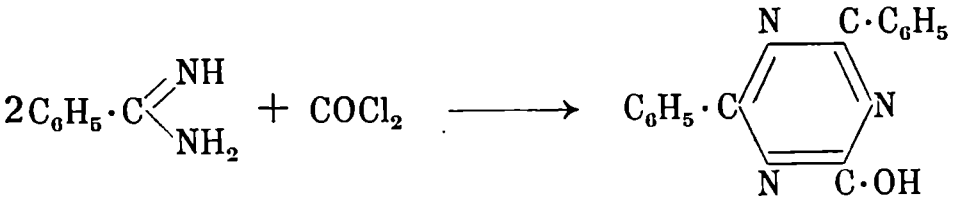
сім. тріазіни (кіанідіни).

З цих злук є найбільше цікаві дерівати сімметричного тріазіну або кіанідіну; є це полімерні злуки ціану, ціанурова кислота, ціамелід, мелямін і и. (стор. 275.).

Сінтетично повстають ці дерівати з ароматичних амідінів діланням ангідрідів кислот або карбонільхльориду:



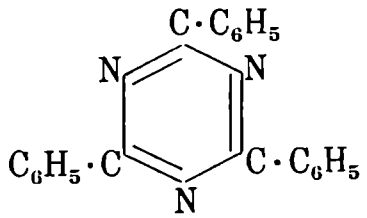
бензамідін ацетангідрід діфенільметілкіанідін.



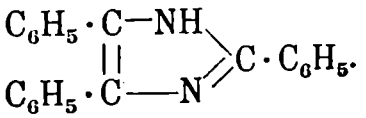
бензамідін карбоніль-хльорід діфенільоксікіанідін

Діланням алюміній мхльориду на мішанину бензонітрілю і бензоільхльориду (за присутности аммоніумхльориду) витворюється

кіафенін або тріфенількіанідін:

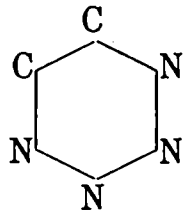


Голчасті крісталли, т. таня 233°, які сублімують. Не має засадних прикмет, воднем при зроді перемінюється на аммоніак і **льофін** (α-, β-, μ-тріфенільґліоксалін; пор. стор. 479.):

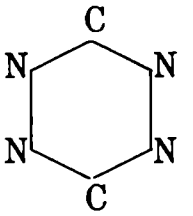


V. Тетразіни.

Тетразінові круги є зложені з 2. атомів вугля і 4. атомів азоту і можуть являтися в 2. ізомерних формах:

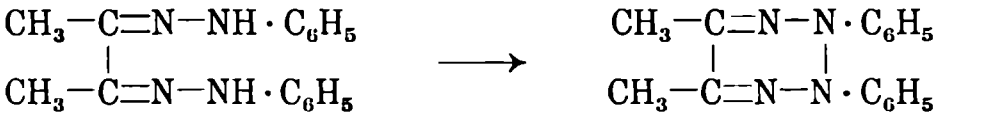


озо-тетразін



сімметр. тетразін.

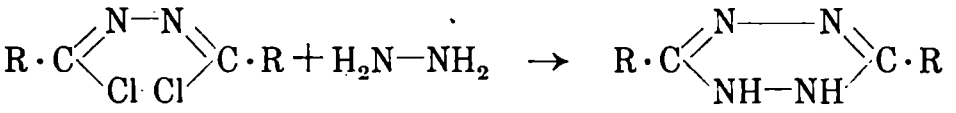
Озотетразіни витворюються при оксідації осазонів, які повстають з о-дікетонів і гідразінів:



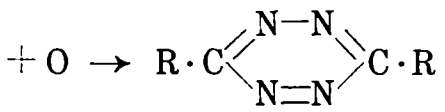
фенільосазон діацетілю — діметільдіфенільозотетразін.

Озотетразіни є червоні, крісталлічні неутральні тіла. При редукції перемінюються назад на осазони, при варенню з мінер. кислотами на осотріазолі (стор. 482.).

Сімметричні тетразіни витворюються легко при оксідації дігідротетразінів, які повстають з дігідразідхльорідів кислот і гідразіну:



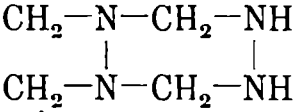
дігіразідхльорід — дігідротетразін



сімм. тетразін.

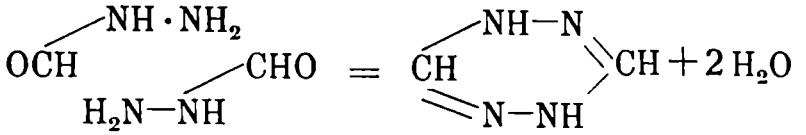
Сімметр. тетразіни є інтензівно червоні, не порушуються кислотами але алькаліями розкладаються.

Біс-гексагідротетразін, тетраформаль-трісазін:



витворюється з розчину формальдегіду і гідразінгідрату; служить як редуктор в аналітичній хемії.

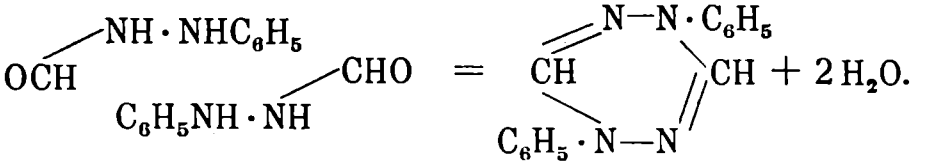
N, s-**Дігідротетразін,** ізогідротетразін витворюється при загріванню формільгідразіну (150°—200°):



2 мол. формільгідразіну N, s-дігідротетразін;

є слабою односитною засадою, від котрої виводяться численні дерівати, які називаються також ізодігідротетразінами.

n-**Діфенільдігідротетразін** витворюється анальогічно при загріванню формільфенільгідразіну:



Алькальоіди.

Алькальоідами названо вже давно засадні злуки, які находяться в ростинах. Тогді не була ще знана їх констітуція і за алькальоіди вважано найріжнійші засадні злуки, які належать до ріжних типів органічних злук. Опісля з розвоєм органічної хемії показалося, що деякі з цих злук є аліфатичними засадами, напр. бетаін, мускарін, холін, дальше, що деякі належать до т. зв. пурінових злук, напр. коффеін, теобромін, а новійші досліди показали, що найбільша часть алькальоідів виводиться від пірідіну, хіноліну і ізохіноліну і и. гетероціклічних і кондензованих ядер ароматичних.

Алькальоіди є звичайно терціарними амінами, які сполучуються з кислотами безпосередно на соли — анальогічно як аммоніак і аміни — без вилучення води. Хемічну констітуцію богатьох алькальоідів досліджено щойно недавно, але є ще богато алькальоідів, котрих структура не є ще висвітлена, і з цеї причини не є можливо подати зовсім відповідну клясіфікацію їх.

Алькальоіди є по найбільшій части отруйливі і їх означені фармакодінамічні ділання виужитковує терапія. З цеї причини були вже давно пороблені спроби вияснити їх структуру, але ці праці мали більший успіх аж допіро по відкриттю пірідіну і хіноліну.

Загальні власности алькальоідів. Лише деякі алькальоіди, напр. коніін, нікотін, не містять кисня і є леткими течами — найбільша часть їх містить кисень; вони не є леткі, є тугі, кристаллічні злуки. По найбільшій части є вони оптично

активні а саме звичайно ліво-злуки; лише зрідка бувають і право-злуки; всі реагують алькалічно і мають гіркий смак.

Найбільша часть алкальоідів не розпускається у воді, але всі розпускаються в окисленій воді і в окисленім алькоголю (отже в подобі солий). Їх розпустність в ріжних розчинниках, як етер, хльороформ, бензоль і и. є ріжна і за помочю цих розчинників можна ріжні алькальоіди від себе відділити.

З розчинів вилучуються алькальоіди т. зв. алькальоідовими реактівами: танніном, кислотами пікріновою, фосфоровольфрамовою, фосфоромолібденовою, йодйодкалієм, йодідом ртутьовокаліовим, і візмутовокаліовим і и. Ці реакції а також барвові реакції: з конц. сульфатовою кислотою, з ванадін-сульфатовою, хроматовою, нітратовою, і з иншими кислотами, з ферріхльорідом і и. служать до доказування їх.

Число до тепер знаних алькальоідів є дуже велике, але на цім місци не є можливо всі розглядати, особливо такі, котрих констітуція не є ще вияснена.

Найбільше уживана і раціональна клясіфікація алькальоідів є тепер така:

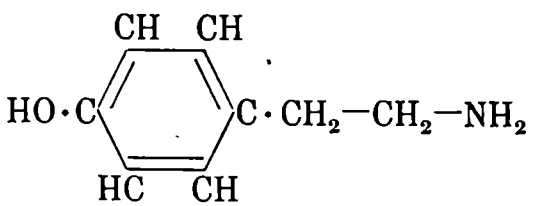
1. Алькальоіди пурінові;
2. Оксіфенільалькільамінові і фенільоксіалькільамінові засади;
3. Алькальоіди ґліоксільові;
4. Алькальоіди піридінові;
5. Алькальоіди пірролідінові;
6. Алькальоіди хінолінові;
7. Алькальоіди ізохінолінові;
8. Алькальоіди фенантренові.

1. Алькальоіди пурінові.

Сюди належать пурінові засади, особливо метільдерівати ксантіну. Пуріни гл. стор. 285.

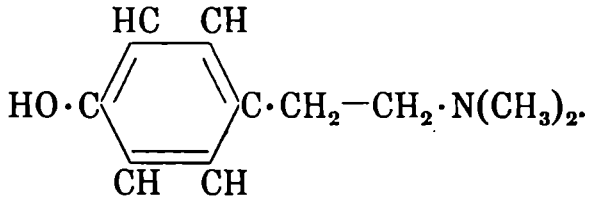
2. Оксіфенільалькільамінові і фенільоксіалькільамінові засади.

p-Оксіфеніль-етільамін:



находиться 0·1—1% в спорцю (намелю) (Secale cornutum), котрого фармакодинамічний учинок головно спричинює. Білі кристалли т. таня 160°. Збільшує сильно кровний тиск.

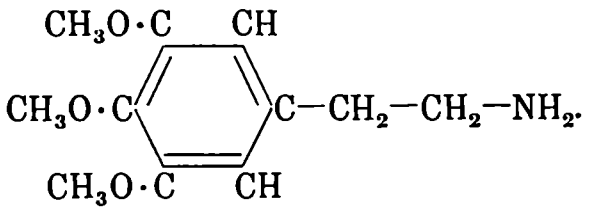
Горденін, р-оксіфеніль-діметільетільамін, діметільаміно-етіль-р-оксібензоль:



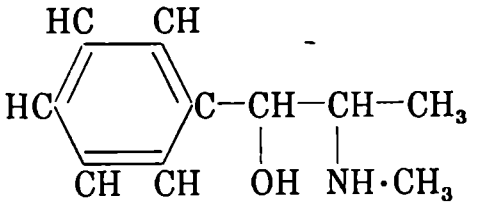
Находиться в кільчиках ячменю. Білі крісталли т. таня 117·5°. Збільшує кровний тиск. Служить як лік; виробляється з ячмінного солоду.

Ангалін і мезкалін. З кактеів (роду Anhalonium) з Півн. Америки було вироблено 8 алькальоідів, з котрих ангалін є мабуть ідентичний з горденіном, тим часом коли

мезкалін, як виходить з розкладових реакцій і зі сінтези, має структуру:



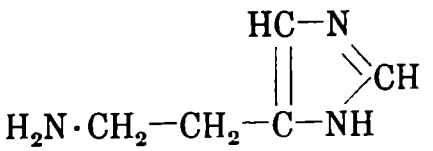
Ефедрін і **псевдоефедрін,** 1-феніль-2-метільаміно-пропан-1-оль:



є 2 алькальоіди, які находяться в Ephedra vulgaris і є оптичними ізомерами. Мають учинок мідріатичний (поширюють зіницю). Ефедрін є біла кристаллічна маса, яка кипить при 225°; при загріваню перемінюється на псевдоефедрін. Мідрін є мішанина ефедріну з гоматропіном (гл. цей), яка скоро розширює зіницю.

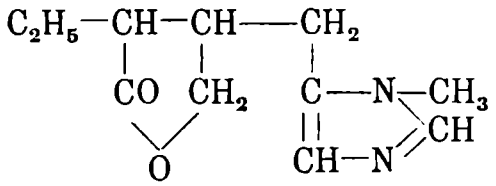
3. Алькальоіди ґліоксільові.

4-β-аміноетільґліоксалін, β-імідазіль-етільамін:



находиться в спорцю (Secale cornutum) побіч p-оксіфенільетільаміну (стор. 514.).

Пільокарпін $C_{11}H_{16}O_2N_2$, мабуть:



находиться в листю яборанді (Pilocarpus pennatifolius); єго хльорід (Pilocarpinum hydrochloricum) творить білі, гігроскопічні кристалли; є оффіціальним ліком, який викликує потіння і слинотік.

В яборанді є ще 2 алькальоіди споріднені з пільокарпіном:

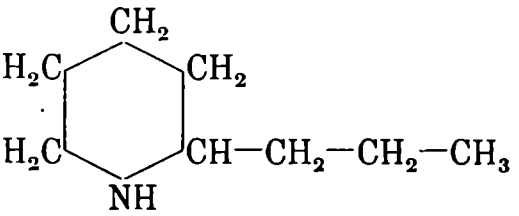
Яборін $C_{11}H_{16}O_2N_2$ і

пільокарпідін $C_{10}H_{14}O_2N_2$.

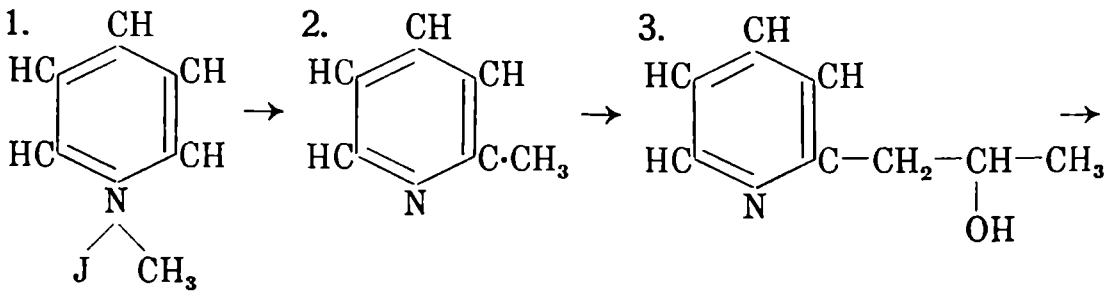
4. Алькальоіди пірідінові.

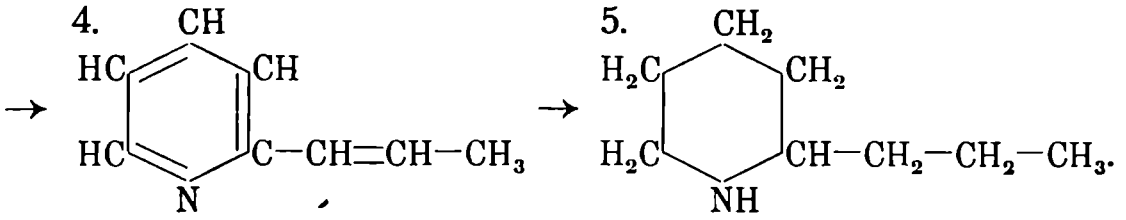
З численних алькальоідів, які містять пірідінове ядро, будуть на цім місці зясувані лише коніін, конгідрін, псевдоконгідрін, γ-коніцеін, піперін і пеллєтіерін.

α-коніін, d- α-, n-**пропільпіперідін:**



Коніін був першим алькальоідом, якого сінтеза повелася (Ladenburg 1886 р.). З пірідіну повстає йодметільом пірідінйодметілят (1), який нутрішним переміщенням перемінюється на α-метільпірідін (2), цей витворює з ацетальдегідом α-гідроксіпропільпірідін (3), з котрого відщепленням води повстає α-аллільпірідін (4) (стор. 489.), котрий при редукції (натрієм + алькогольом) дає рацемічний коніін (5):

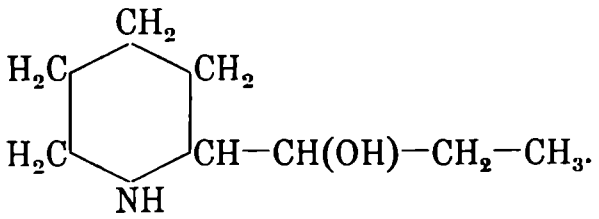




Сінтетичний рацемічний коніін розпущений у воді вилучує з d-винною кислотою d-винан-d-коніїну, який є ізомером природного коніїну (відхилює рівень полярізованого світла трошечки більше як цей і називається тому ізоконіїном). Загріванням ізоконіїну одержиться α-коніін, який є ідентичний з природним коніїном.

Коніін находиться в болиголові (Conium maculatum) з γ-коніцеіном, конгідріном і псевдоконгідріном. Є безбарва, дуже отруйлива теча, т. вару 167°, дуже відпорного, характеристичного запаху.

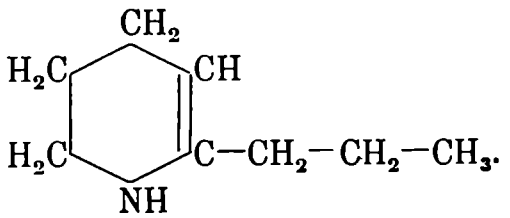
Конгідрін є коніін з гідроксільом в побічнім ланцюгу:



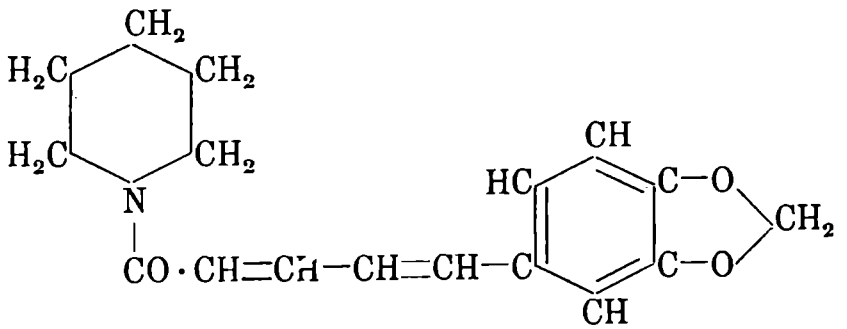
Крісталли, т. тання 118°.

Псевдоконгідрін є оксіконіін, який має гідроксіль в крузі. Кристаллічний, гігроскопічний порошок т. таня 101°—102°.

γ-Коніцеін має 2 атоми водня менше (в крузі) як коніін:



Піперін:



Находиться (7—9%) в ріжних родах перцю. Крісталли т. таня 128°. Варенням з алькоголічним розчином гідроксіду каліового розщеплюється на піперідін і піперінову кислоту:

$$\underset{\text{піперін}}{C_{17}H_{19}NO_3} + H_2O = \underset{\text{піперідін}}{C_5H_{11}N} + \underset{\text{піперінова кисл.,}}{C_{12}H_{10}O_4}$$

є отже амідовою злукою піперідіну і піперінової кислоти. Піперідін гл. стор. 491.

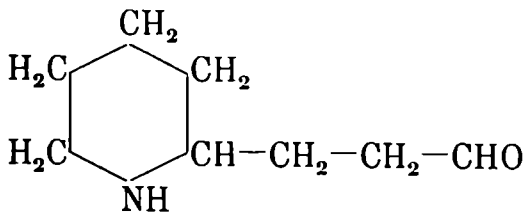
Піперінова кислота є метілєндіоксі-бензаль-кротонова кислота $C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH_2$ $CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$.

Пеллетіерін $C_8H_{15}NO$,

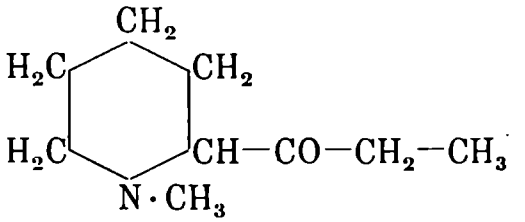
Метільпеллетіерін і метільізопеллетіерін $C_9H_{17}NO$ і

Псевдопеллетіерін $C_9H_{15}NO$

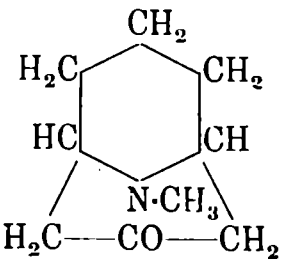
находяться в корі ґранатового яблока (Punica Granatum). Цеї кори уживається в терапії до виганяння паразітів (хробаків) з проводу травлення. Фармокольоґічний учинок кори залежить від присутности згаданих алькальоідів. Їх, в найновійшім часі вияснена структура, є така:



пеллєтіерін



метільізопеллєтіерін



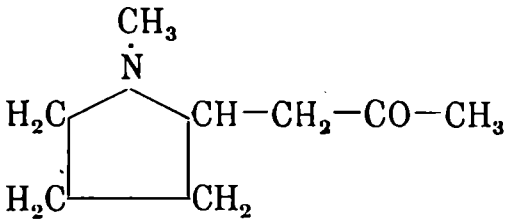
псевдопеллєтіерін.

5. Алькальоіди пірролідінові і тропанові.

До алькальоідів пірролідінових належать т. зв. Гіґріни.

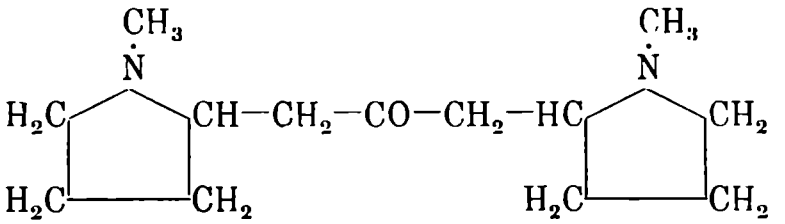
В Полуднево-американській ростині кока, а саме в листю труксілльо і куско найдено 2 пірролідінові алькальоіди гіґрін і кускгіґрін:

Гіґрін, 1-метіль-2-ацетоніль-пірролідін:



Теча, яка буріє на воздусі, кипить при 92—94° при тиску низше 20 мм.

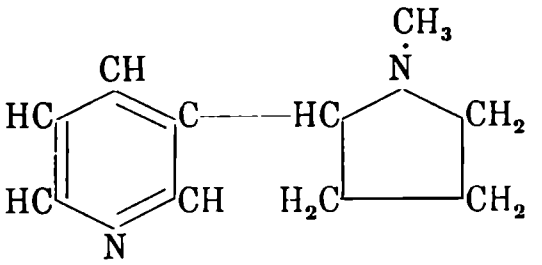
Кускгіґрін виводиться від гіґріну так, що 1. водень єго є заступлений одновартісним 1-метільпірролідіновим скупленням:



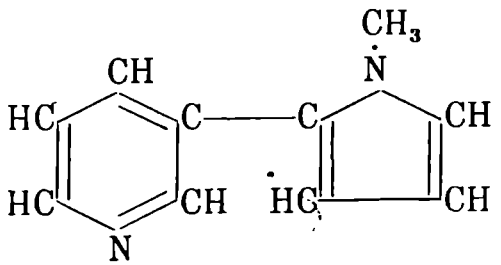
є безбарва оліяста теча, яка кипить при 185° при тиску низше 32 мм.

До алькальоідів піроллідін-піридінових належать нікотіни.

Нікотін, 1-метіль-2-β-піридільпірролідін:



находиться в листю тютюну (Nicotiana Tabacum). Є дітерціарною засадою; при оксідації хроматовою кислотою дає нікотінову, або β-піридінкарбонову кислоту, при оксідації ферріціанкаліем витворюється з него **нікотірін,** 1-метіль-2-β-пірідільпірроль:



Нікотін вироблено сінтетично з β-амінопіридіну дестілляцією з слюзовою кислотою; з витвореного пірідільпірролю одержано метілюванням нікотірін а з цего і-нікотін.

l-нікотін находиться в тютюні і може бути відділений зі сінтетичного, рацемічного нікотіну винною кислотою. Ріжні роди тютюнового листя містять 0·6—8·0% нікотіну.

Безбарвий олій, розпустний у воді; є значно отруйливий, неприємного тютюнового запаху, який отуманює, палючого смаку; на воздусі скоро буріє і перемінюється на живичну материю. Як двоситна засада витворює соли, які є легко розпустні.

При загріванню розчинів монохльоргідрату або сульфату на 180°—250°, перемінюється l-нікотін на і-нікотін.

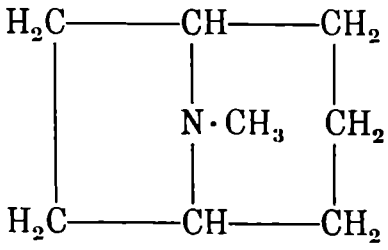
d-нікотін має цілком такі самі власности як l-нікотін, але єго ділання на орґанізм є відмінне, подібно як є ділання оптичних антіподів на орґанізовані ферменти і ензіми ріжне.

В тютюні було ще найдено: нікотеін, нікотімін і нікотеллін.

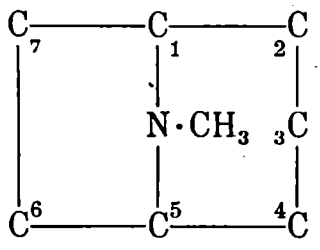
Тропанові злуки.

Деякі алькальоіди є тропановими деріватами, котрі виводяться від основної злуки тропану, (гідротропідіну). (В скобках є наведені давнійші терміни у всіх злук.).

Є це кругова злука, якої круг можна вважати за комбінацію гідрованого піррольового кругу і гідрованого пірідінового кругу. Круг складається з 7. атомів вугля і має в середині метільований азот, який сполучує 2 атоми вугля кругу:



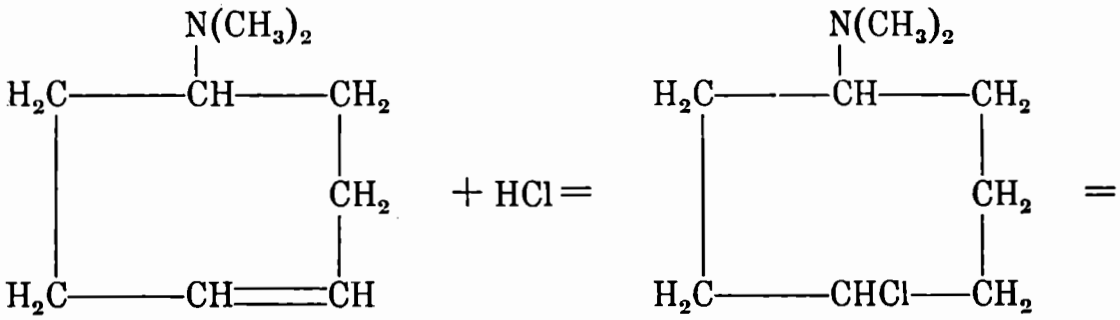
тропан.



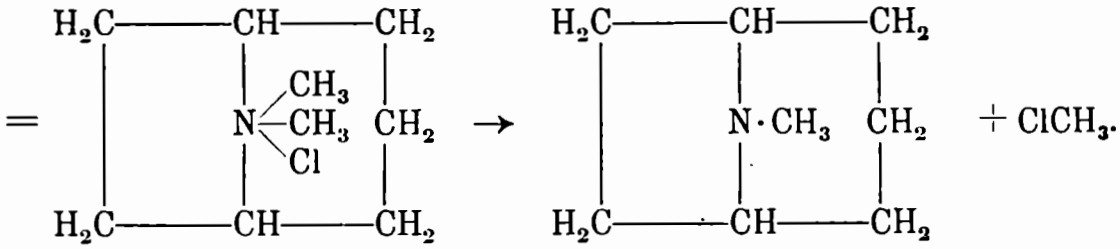
Ця формула висвітлює, чому з тропану творяться як деривати пірролідінові (з лівої половини), так і деривати піперідінові (з правої половини), а також деривати гептаметілєнові (з цілого вугльового кругу).

Тропан (гідротропідін) $C_8H_{15}N$ можна виробити сінтетично з Δ_1-діметільаміноцікльогептену, який з HCl витворює адціційний продукт. Цей продукт підлягає інтрамолєкулярному переміщенню атомів: діметільамінове-скуплення $-N(CH_3)_2$ переходить з периферії кругу до єго середини, сполучується з атомом

хльору (і протилежним атомом С) і витворює інтрамолєкулярну аммонову сіль: тропанхльорметілят мірним загріванням („інтрамолєкулярне алькілювання“). При сухій дестілляції цеї аммонової соли відщеплюється хльорметіль і повстає тропан:



Δ4-діметільаміноцікльогептен + HCl = аддіційний продукт з HCl. =

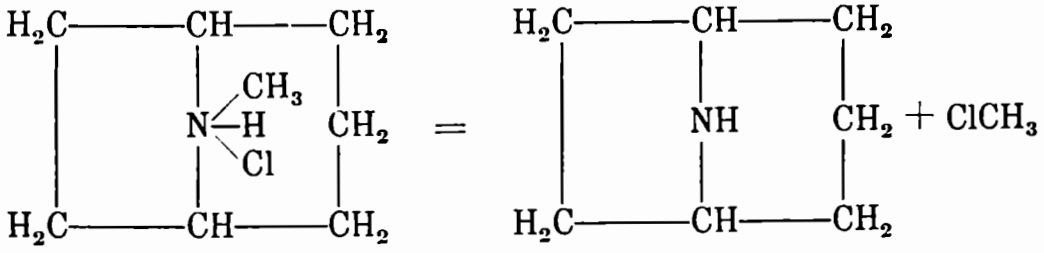


аммон. сіль: тропанхльорметілят тропан.

Згадана реакція: „інтрамолєкулярне алькілювання“ є загальна і служить до виробу циклічних засад, у котрих азот є в крузі (пор. сінтезу 1, 2-діметільпірролідіну стор. 458.). При сінтезі тропану витворюється біциклічна засада. Такий перебіг реакції є у циклічних злук з кругом зложеним з 7. атомів С, в котрих є гальоґен супротив N в поставі δ; т. є. на C_4 або C_5.

Тропан творить крісталли, т. вару = 167°; тяжко розпускається у воді.

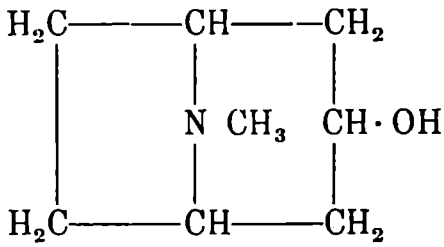
Нортропан (норгідротропідін) $C_7H_{13}N$ витворюється з тропану при сухій дестілляції в струї хльороводня: твориться тропанхльоргідрат, з котрого відщеплюється хльорметіль і повстає нортропан:



тропанхльоргідрат нортропан.

Нортропан творить крісталлічну масу, яка тане коло 60°.

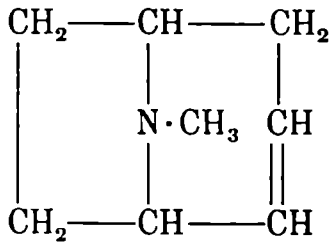
Тропаноль (тропін) $C_8H_{14}(OH)N$:



витворюється при розщепленню атропіну, гіосціаміну, при редукції тропінону. Є оптично неактівний, кристаллізує в великих табличках, які тануть при 63° і кипять при 229°. Розпускається дуже легко у воді і в алькоголю; розчини є сильно алькалічні; α-тропін (з кока) є єго ґеометричний ізомер.

Сінтетично витворюється тропаноль з ненасиченої засади:

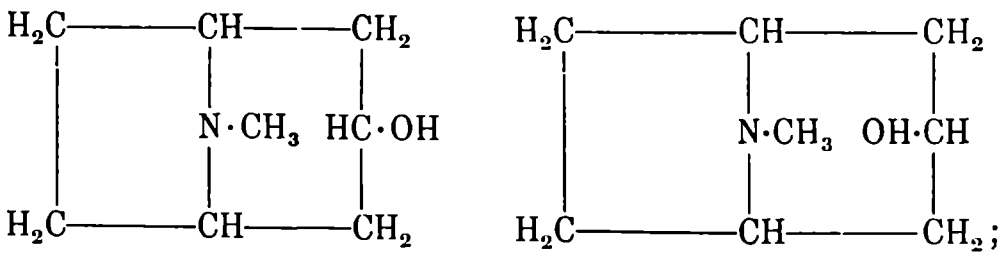
Тропену (тропідіну) $C_8H_{13}N$:



Тропен є теча відпорного запаху, яка кипить при 162°—163° і є в гарячій воді менше розпустна як в студеній.

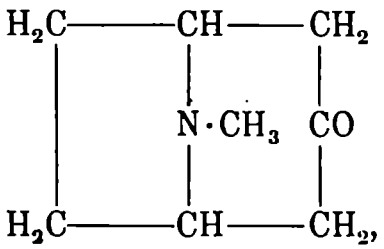
Адділією сполучується тропен з бромоводнем на 3-бромтропан, з котрого при загріванню з сірчаною кислотою (заступленням Br гідроксільом) витворюється:

ψ-тропаноль (ψ-тропін) $C_8H_{14}N(OH)$, який є ізомерний з пропанольом. Обі злуки мають ту саму структуру і є лише ціс-транс-ізомерами, як це зясовують узори:



ψ-тропін кристаллізує з бензолю в голчастих кристаллах скуплених на звізди, які тануть при 108° і кипять при 241°. Засада є неактівна і розпускається дуже легко у воді і алькоголю. ψ-Тропін перемінюється на тропін (тропаноль) цим способом, що при оксідації витворює кетозлуку:

тропанон (тропінон) $C_8H_{13}ON$:



який при редукції (Zn + JH) дає тропаноль і лише маленько ψ-тропанолю.

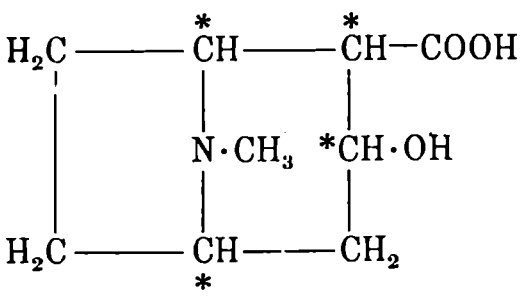
При редукції натрієм в етеричнім або алькоголічнім розчині або натріовим амальгамом витворюється ψ-тропін. Творить довгі, списисті крісталли, які тануть при 41°—42° і кипять при 224°—225°. Є сильною засадою, яка з HCl витворює дим і виганяє аммоніак зі солий.

Тропанон витворюється також з екгоніну, який повстає при оксідації кокаіну. Таким чином є можливий перехід кокаіну через екгонін, тропінон, тропаноль на атропін.

Слід ще хоть коротко згадати про прінціп сінтези тропанону, згл. тропіну і ψ-тропіну, тому що таким робом є можлива цілкова сінтеза алькальоідів атропіну, атропаміну, беллядоніну, гіосціаміну, тропакокаіну і кокаіну.

Прінціп одної сінтези такий: коркова кислота дає суберон, з котрого виробляється цікльогептен, дальше цікльогептадіен і цікльогептатріен.. З цікльогептатріену вироблено діметільаміноцікльогептадіен, який при редукції перемінено на діметільаміноцікльогептен. Гальоводневий аддіційний продукт моноціклічної засади перемінено на тропанметільаммонату сіль, з котрої витворюється тропен (стор. 522.), котрий дальше витворює ψ-тропін дальше тропанон і тропаноль.

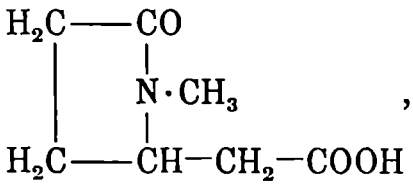
Екгоніни, 3-оксітропан-2-карбонові кислоти:



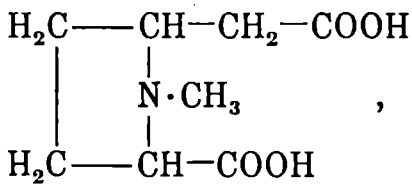
Екгонін має 4 асімметричні атоми вугля (*), мусить отже творити 16 ріжних актівних ізомерів, з котрих поки що є лише 2 знані: l-екгонін і d-екгонін, який витворюється з l-злуки ді-

ланням алькаліїв. Окрім того є ще знаний r-екґонін, який був сінтетично вироблений і є неактівний. l- і d- Екґонін відхилюють рівень полярізованого світла в супротивнім напрямі, але не однаково сильно і не є отже оптичними антіподами. Оба згадані екґоніни є супротив обох тропанолів мабуть в такім відношенню, що l-екґонін відповідає тропінови а d-екґонін ціс-транс-ізомерови ψ-тропінови. Так можна отже відріжняти d-екґонін або ψ-екґонін і l-екґонін або звичайний екґонін, згл. два ряди можливих екґонінів, відповідно до постави гідроксілю.

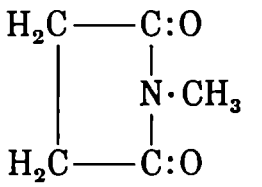
l-Екґонін $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$ є лівозлукою, від котрої виводиться алькальоід l-кокаін (бензоільекґонінметільестер). При осторожній оксідації хроматовою кислотою витворює тропанон; при більше енергічній оксідації екґонінову і тропінову кислоту і на кінець простий піррольовий деріват метільсукцінімід:



екґонінова кисл.

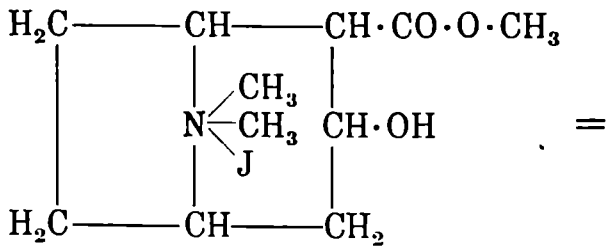


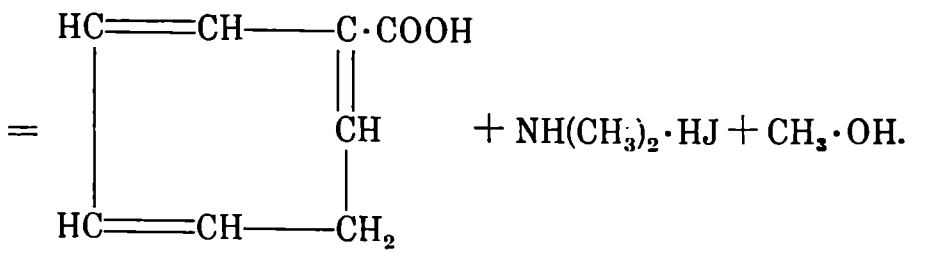
тропінова кисл.



N-метіль-сукцінімід.

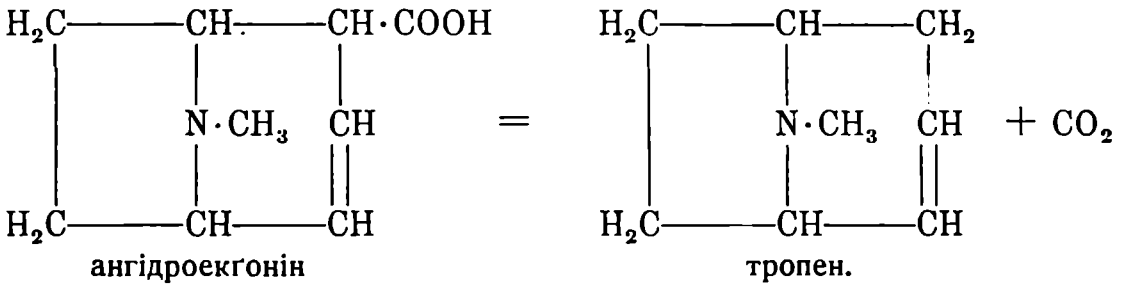
При загріванню з алькаліями дають- l-, d- і r-екґонінестерйодметіляти β-цікльогептатріен-карбонову кислоту:





Екґоніни мають прикмети амінокислот: сполучуються з засадами і з кислотами. Як злуки зі скупленням гідроксільовим витворюють естери діланням хльорідів і ангідрідів кислот і відщеплюють легко 1. мол. води, при чім твориться:

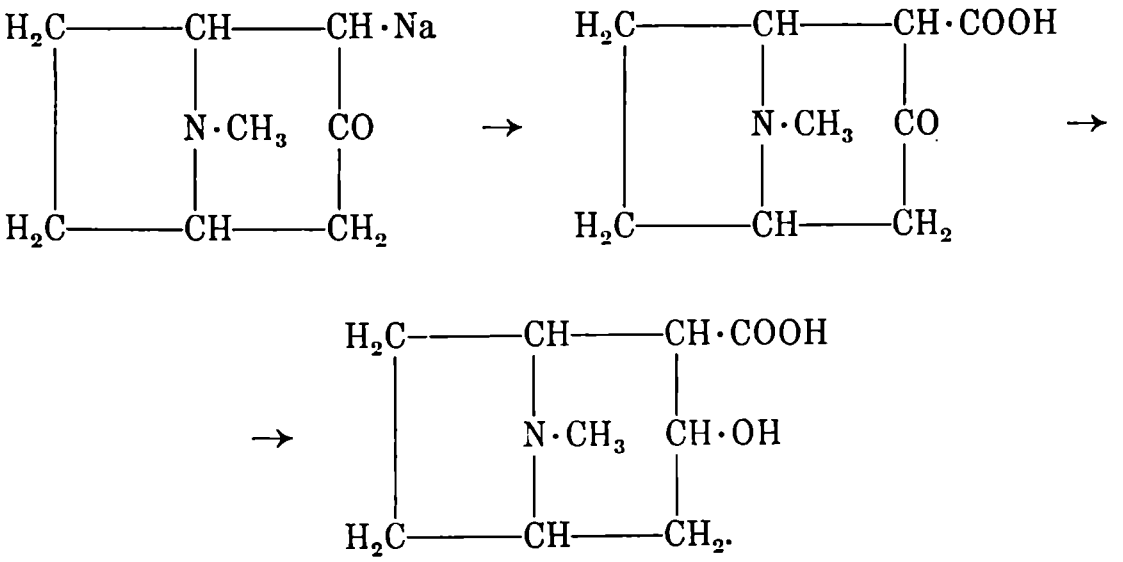
Ангідроекґонін (тропен-2-карбонова кислота) $C_8H_{12}(CO_2H)N$, з котрого загріванням з конц. сільною кислотою на 280° итворюється по відщепленю CO_2 тропен (стор. 522.):



l-Екґонін витворюється при щепленню l-кокаіну і добувається з мішанини засад, яка лишається при виробі кокаіну з листя кока. Кристаллізує в прізмах з 1. мол. води; тане при 198°.

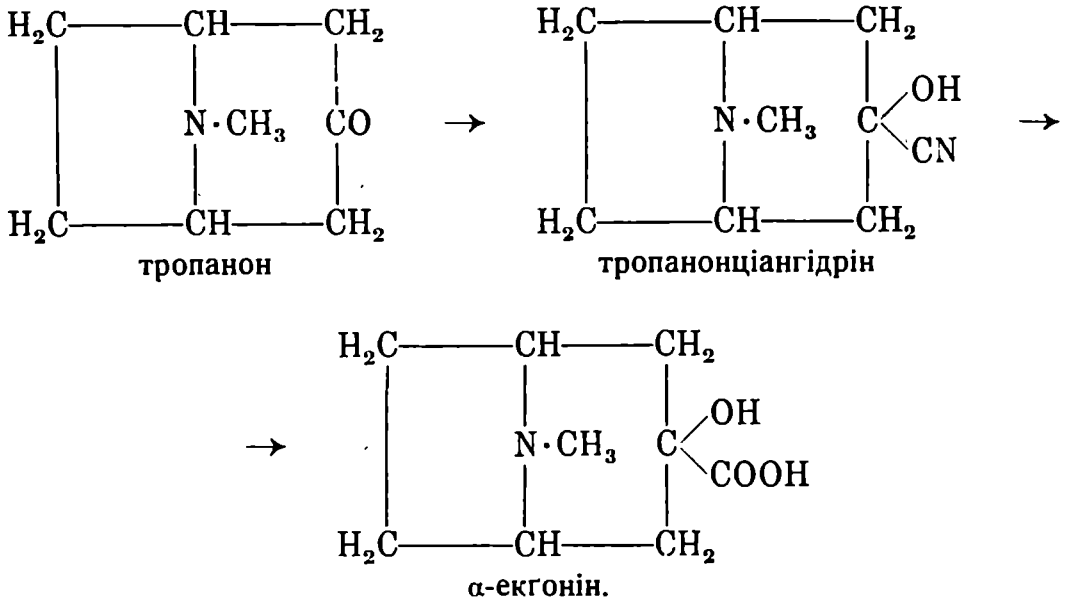
d-**Екґонін,** d-ψ-**екґонін** витворюється з l-екґоніну діланням конц. каліового лугу за тепла. Кристаллізує в прізмах, т. таня 264°.

r-**Екґонін,** рацемічний екґонін був сінтетично вироблений з тропіноннатрія діланням двоокису вугля (побіч иншого продукту); витворена тропінон-β-карбонова кислота дає при редукції r-екґонін:



r-Екґонін є оптично неактівний, є рацемічний, при діланню алькаліїв постійний. Кристалізує з 3. мол. води; тане при 251°.

α-**Екґонін,** 3-оксі-тропан-3-карбонова кислота. Цю злуку вироблено сінтетично з тропанону: аддіцією ціановодня твориться тропанонціангідрін, з котрого змиленням повстає α-екґонін:



Бензоілюванням α-екґонінметільестеру витворюється α-кокаін. Хемічно ріжниться α-екґонін від звичайних екгонінів: йодалкіляти єго є постійні. α-екгонін кристаллізує в білих голках з 1. мол. води; тане при 305°.

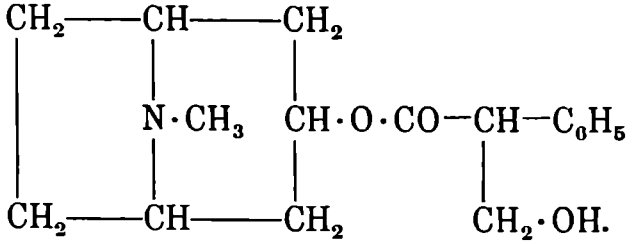
Тропанові алькальоіди.

Сюди належать алькальоіди солянацеів і кока-алькальоіди.

Алькальоіди солянацеїв.

Декотрі роди беленоватих (Solanum) як отровниця песя вишня, матриґан, (Atropa belladonna) див дерев, дурман, (Datura stramonium), німиця чорна, люляк (Hyoscyamus niger) містять споріднені алькальоіди, з котрих є найважнійші атропін і гіосціамін, які мають однаковий склад $C_{17}H_{23}NO_3$ і однакову структуру. Атропін є рацемічною відміною гіосціаміну, який є оптично актівний. Дальше належать сюди атропамін і беллядонін $C_{17}H_{21}NO_2$, гіосцін і скополямін $C_{17}H_{21}NO_4$.

Атропін, r-тропоіль-і-тропінестер:



Атропін кристаллізує з алькоголю і хльороформу в прізмах т. таня = 115°—116°. Єго розчин має острий, гіркий смак; є дуже

прудкою отрує; поширює зіницю (Mydriasis) і з цеї причини уживається єго богато в терапії.

Єго стереоізомер гіосціамін (гл. дальше) перемінюється на атропін при загріванню на 110° (без приступу воздуху), або як що алькоголічний єго розчин стоїть по приданню кількох капель лугу.

Діланням ангідріду оцтової або бензоової кослоти або фосфорпентоксіду (при 85°) віддає 1. мол. води і перемінюється на

апоатропін $C_{17}H_{21}NO_2$, який є ідентичний з

атропаміном, котрий находиться в природі. Прізми, які тануть при 60°—62°; не має мідріатичного учинку.

При загріванню на 130° віддає атропін також 1. мол. води, але трохи иншою реакцією і перемінюється на ізомерний з атропаміном

беллядоннін $C_{17}H_{21}NO_2$, аморфну масу.

Зі солий атропіну є сульфат $(C_{17}H_{13}NO_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ (Atropinum sulfuricum) офіціальним ліком.

Варенням з водою розкладається атропін на тропін (тропаноль) і тропову кислоту; є отже естером засадного алькоголю тропіну і тропової кислоти (стор. 389.):

$$\underset{\text{атропін}}{C_{17}H_{23}NO_2} + H_2O = \underset{\text{тропін}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\substack{\text{тропова}\\\text{кисл.}}}{C_9H_{10}O_3}$$

Ця констітуція атропіну є доказана також сінтезою єго з обох складових частий, з котрих кожну було також сінтетично вироблено. Обі вони є оптично неактівні, але повелося тропову кислоту, яка є рацемічна за помочю хініну розщепити на обі актівні компоненти, з котрих вироблено оптично актівні атропіни.

Також з иншими кислотами зестеріфіковано тропін і вироблено так штучні алькальоіди, які названо **тропеінами.** З цих злук є важний:

Гоматропін, фенільгліколільтропеін $C_{16}H_{22}NO_3$, який вироблено з тропіну і міґдалової кислоти (стор. 388). Прізматичні крісталли. які тануть при 95·5°—98·5°.

Гоматропінгідробромід $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HBr$ крісталлізує в ромбічних плитках і проявляє мідріатичний учинок так як атропін, але є менше отруйливим як цей.

Гіосціамін, l-тропоіль-і-тропінестер був найдений насамперед в чорній німиці, Hyoscyamus niger, і дістав з відси назву, але показалося, що находиться також в инших ростинах.

Є до атропіну дуже подібний. Крісталлізує в голчастих кристаллах, які тануть при 108·5°. Має такий самий острий смак як атропін і такий самий мідріатичний учинок. Від атропіну ріжниться головно оптичною активністю: є ліво-злукою. Переміна гіосціаміну на атропін (рацемізація) настає дуже легко: простим стопленням або як що до розчину гіосціаміну дати трошки алькалі, або тропіну. Показалося дальше, що гіосціамін в розчині воднім при звичайній температурі розкладається сам на неактівний тропін і l-тропову кислоту, що отже єго оптична активність залежить лише від тропової кислоти. Як що ця кислота зрацемізується, витвориться атропін. Переміна неактівного атропіну на активні d- і l-гіосціаміни показалася отже можливою і була переведена: атропін розщеплено на тропін і r-тропову кислоту; цю кислоту розщеплено (хініном) на d- і l-тропову кислоту і сполучено знов обі ці кислоти з тропіном на d- і l-гіосціамін. Сінтезу гіосціаміну переведено анальогічно як сінтезу атропіну.

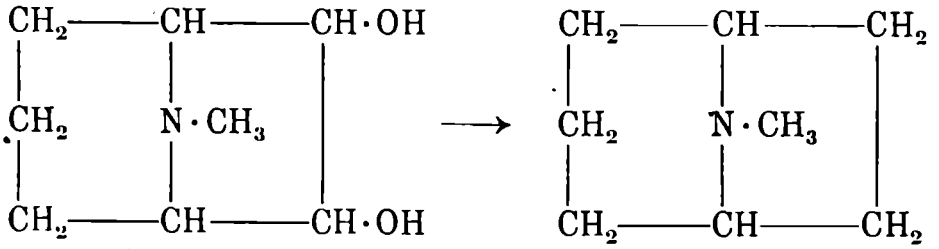
Також з гіосціаміну витворюються (відняттям 1. мол. води) анальогічно як з атропіну, атропамін і беллядонін.

В беленоватих (Solanaceae) найдено ще 2 алькальоіди:

Гіосцін $C_{17}H_{21}NO_4$ і

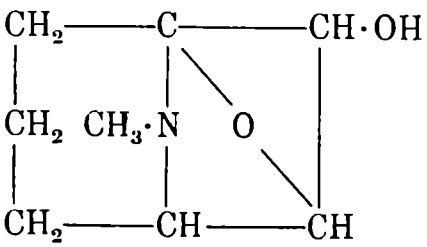
скополямін $C_{17}H_{21}NO_4$, які є оптичними ізомерами. Гіосцін можна перемінити на скополямін. При гідролізі розщеплюється він на тропову кислоту і

Скополін $C_8H_{13}NO_2$, який є подібний до тропіну і при редукції витворює дігідроскополін, який при дальшій редукції перемінюється на тропан:

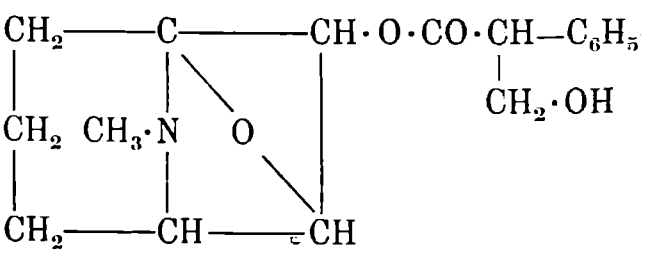


дігідроскополін тропан (скополян).

На основі найновійших дослідів відповідають скополінови і скополямінови такі формули:



скополін



скополямін.

Гіосцін і скополямін проявляють мідріатичний учинок ще видатнійший як атропін і ділають також як седа́тіва (успокоюють).

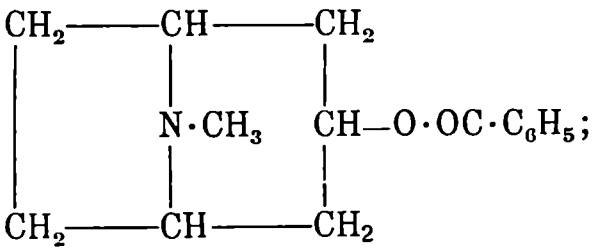
Кока-алькальоіди.

В листю ростини Erythroxylon Coca (в Півден. Америці) находиться більше алькальоідів. Окрім уже перед тим згаданих гігрінів (стор. 519) були там найдені:

Кокаін . . . . . $C_{17}H_{21}NO_4$
ціннамількокаін . . . . . $C_{19}H_{23}NO_4$
α-труксіллін . . . . . $(C_{19}H_{23}NO_4)_2$
β-труксіллін . . . . . $(C_{19}H_{23}NO_4)_2$
бензоільекґонін . . . . . $C_{16}H_{19}NO_4$
тропакокаін . . . . . $C_{15}H_{19}NO_2$.

Лише напослід наведений алькальоід

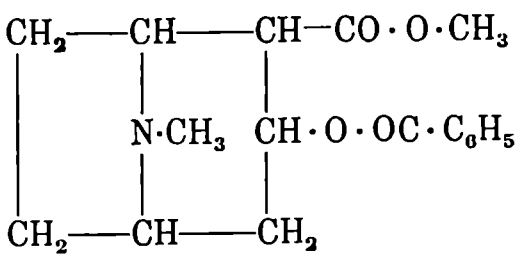
тропакокаін виводиться від ψ-тропіну (стор. 522.); є бензоіль-ψ-тропеіном:



він находиться в листю кока, що росте на Яві.

Усі инші наведені алькальоіди є деріватами екґоніну (стор. 523.). Найважнійший з цих алькальоідів є l-кокаін, якого уживається богато в терапії, але другі алькальоіди є також цінні — хоть не мають фізіольоґічного учинку — тому що з них добувається l-екґонін, який служить до виробу l-кокаіну.

Кокаіни, бензоільекґонінметільестери:



існують в 3. ріжних стереоізомерних формах: l-кокаін, d-кокаін, (d-ψ-кокаін) і r-кокаін, тому що існують 3 стереоізомерні екґоніни. Окрім того є ще структурноізомерний α-кокаін, який виводиться від α-екґоніну (стор. 525.).

Найважнійший і найціннійший є l-кокаін, якого уживається богато в терапії до викликання льокальної анестезії (знечулення), в подобі гідрохльоріду Cocainum hydrochloricum; безбарві, просвітлясті крісталли, які тануть при 183° і розпускаються у воді і алькоголю на неутральні розчини.

l-Кокаін розкладається уже при варенню з водою на метільалькоголь і бензоільекґонін:

$$\underset{\text{кокаін}}{C_{17}H_{21}NO_4} + H_2O = \underset{\substack{\text{бензоіль-}\\\text{екґонін}}}{C_{16}H_{19}NO_4} + CH_3 \cdot OH.$$

Енерґічною гідролізою (варенням з кислотами, алькаліями) розкладається дальше:

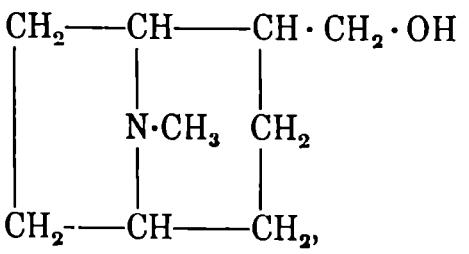
$$\underset{\text{кокаін}}{C_{17}H_{21}NO_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{екґонін}}{C_9H_{15}NO_3} + \underset{\substack{\text{бензоова}\\\text{кисл.}}}{C_7H_6O_2} + \underset{\substack{\text{метільаль-}\\\text{коголь}}}{CH_3 \cdot OH}.$$

Відворотною реакцією: загріванням екґоніну з бензоовою кислотою і з йодметільом, одержано штучно кокаін.

r-Кокаін вироблено штучно; він має зовсім подібні фармакодінамічні власности як l-кокаін; є у воді майже зовсім нерозпустний.

Гомотропеіни. З екґоніну, згл. ангідроекґоніну вироблено аміноалькоголь, званий:

Гомотропін:

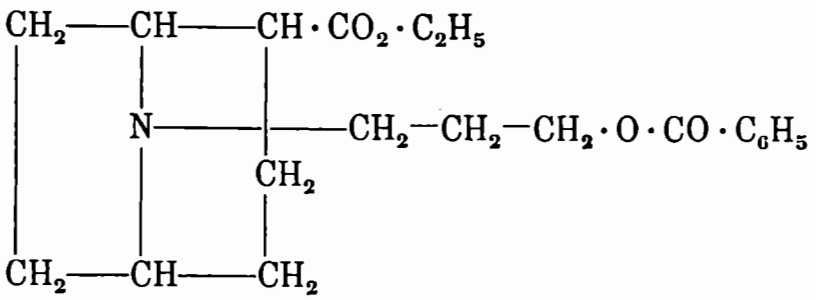


який можна з ріжними кислотами сполучити на естери, котрі названо гомотропеінами.

Мідріазін є естер з троповою кислотою і проявляє однаковий учинок мідріатичний як атропін.

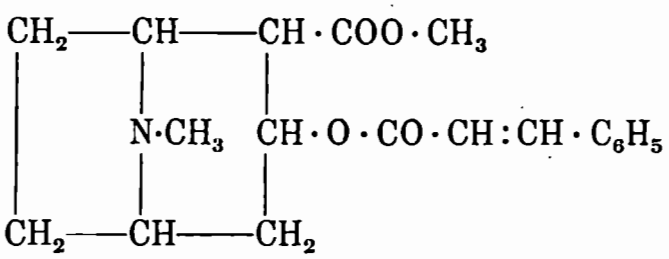
Препарат, вироблений штучно з кокаіну, який має ще сильнійший анестетичний учинок, як кокаін і не є так отруйливий, виводиться від нортропану (стор. 521.), згл. від норгідроекгонідінетільестеру, в котрім на секундарний азот є прилучений γ-бензоіль-оксіпропіль і називається:

Еккаін:



Творить олій; хльоргідрат тане при 117°.

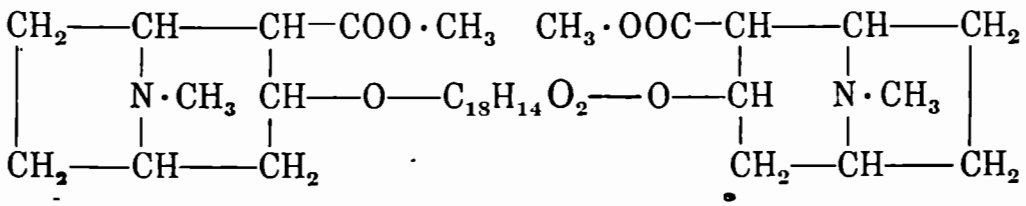
Ціннамількокаіни, ціннаміль-екгонінметільестери:



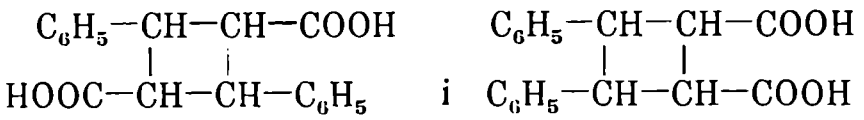
l-**ціннамількокаін** находиться в кока-листю особливо на Яві. Був сінтетично вироблений з l-екгоніну і ангідріду цинамонової кислоти і естеріфікацією з метільалькогольом і HCl цего ціннамільового дерівату.

Голки, т. таня 121°.

Труксілліни, труксіллільекгонінметільестери:



є кокаіни, в котрих замість бензоілів є труксіллілі. Тому що труксілльові кислоти є двоситні, є в молекулі труксілліну 1. молек. кислоти сполучена з двома молек. екгоніну. Так як труксілльові кислоти істнують також труксілліни в ріжних стереоізомерних формах. Згадані кислоти виводяться від тетраметілену і істнують у формах α-і β-:



α-труксілльова кисл. і β-труксілльова кисл.

Від обох кислот виводяться алькальоіди і називаються: α- і β-труксіллінами; находяться побіч кокаінових алькальоідів. Були також сінтетично вироблені.

Алькальоіди лубінів.

Констітуція цих алькальоідів не є ще напевно вияснена, але вони є споріднені з тропановими деріватами.

Люпінін $C_{10}H_{19}ON$ находиться в жовтім і чорнім лубінові (люпінові) (Lupinus luteus і L. niger);

Спартеін $C_{15}H_{26}N_2$ таксамо;

Люпанін $C_{15}H_{24}ON_2$ в Lupinus albus (кохві), L. angustifolius і L. perennis, а саме в рацемічній і ліво-відміні.

На основі розкладових реакцій люпініну виникла думка, що цей алькальоід є прімарним алькогольом і що має анальоґічну структуру як „друга половина“ молєкули хініну і цінхоніну гл. 535.).

6. Алькальоіді хінолінові.

Сюди належать хінові і стріхносові алькальоіди.

Хінові алькальоіди.

В корах дерев ріжних родів хінівців, цінхон (Cinchona) найдено більшу кількість алькальоідів, з котрих найважнійші є хінін і цінхонін, з котрими є споріднені инші хінові алькальоіди складом і хемічними прикметами:

Хінін . . . . . $C_{20}H_{24}N_2O_2$
Хінідін (сінон.: конхінін, β-хінін, β-хінідін, кріст. хіноідін, цінхотін, хінотін, піґайін) „ „ „
Діконхінін . . . . . $C_{40}H_{46}N_4O_3$
Цінхонін . . . . . $C_{19}H_{22}N_2O$
Цінхонідін (сінон.: α-хінідін, цінховатін) „ „ „
Гомоцінхонідін . . . . . „ „ „
Хінамін . . . . . $C_{19}H_{24}N_2O_2$
Конхінамін . . . . . „ „ „
Паріцін . . . . . $C_{16}H_{18}N_2O$
Пайітін . . . . . $C_{21}H_{24}N_2O \cdot H_2O$

Кусконін	$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot 2H_2O$
Конкусконін	$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2O$
Аріцін	$C_{23}H_{26}N_2O$
Кусконідін	„ „ „
Цінхамідін	$C_{19}H_{24}N_2O$
Гідрохінін	$C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2H_2O$
Гідрохінідін (гідроконхінін)	$C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2^1/_2H_2O$
Купреін	$C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2H_2O$
Цінхонамін	$C_{19}H_{22}N_2O$
Хаірамін	$C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2O$
Конхаірамін	„ „ „
Хаірамідін	„ „ „
Конхаірамідін	„ „ „

О головних алькальоідах хінінови і цінхонінови слід зазначити:

Хінін $H_{20}H_{24}N_2O_2$ вилучений алькаліями з водного розчину єго солий кристаллізує з 3. мол. H_2O; з алькоголю і етеру кристаллізує безводий в лискучих як шовк голочках, т. таня = 177°; розпустних в 1960 ч. води; в алькоголю розпускається далеко легше, в етері дуже легко. Як двоситна засада сполучується з одним або з двома еквівалєнтами кислоти. Перші соли означуються як неутральні, другі як кислі. Більша часть неутральних солий розпускається тяжко у воді; кислі соли розпускаються легко. Як що до водного або алькоголічного розчину хініну примішати мінеральної кислоти (сульфатової, фосфатової, нітратової), проявляє розчин, навіть дуже розріджений, аж 1 : 100.000, прекрасну синю флюоресценцію. Хінін є оптично актівною ліво-злукою, має дуже гіркий смак. Найважнійші соли є:

Хінінгідрохльорід, Chininum hydrochloricum

$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, білі, лискучі, голчасті кристалли; 1. ч. розпускається в 3. ч. алькоголю і 34. ч. води. Розчини не флюорескують.

Хінінсульфат, Chininum sulfuricum

$(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, білі тоненькі голочки, розпустні в 800 ч. студеної і 25 ч. кипячої води. Водний розчин є неутральний і не флюорескує, але по приданню каплі розрідженої сірчаної кислоти виступає синя флюоресценція.

„Кислий“ хінінсульфат, Chininum bisulfuricum

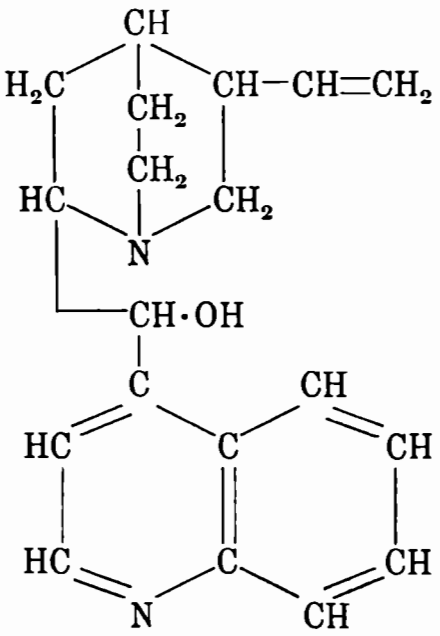
$C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ безбарві, лискучі прізми; розпускається добре у воді.

Хінінових препаратів уживається дуже богато як ліків против пропасниці, інфлюенци і и. заразливих хороб, нервоз і и.

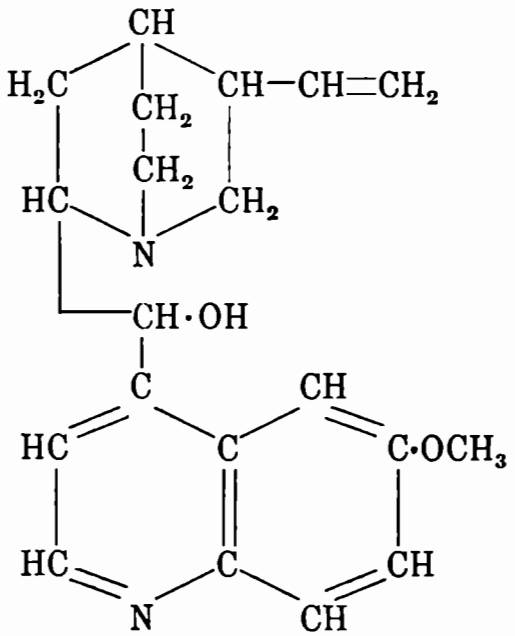
Цінхонін $C_{19}H_{22}N_2O$ кристаллізує з алькоголю в проглядних прізматичних кристаллах, які при 220° (в струї водня) сублімують і при 255° тануть. Розчини цінхоніну не флюорескують і відхилюють рівень полярізованого світла в право. Цінхонін є ще тяжше розпустний у воді як хінін, має гіркий смак так як хінін і ділає також против гарячок, але слабше як хінін.

Констітуція хініну і цінхоніну, які є однаково збудовані, була по кількадесятилітніх, дуже пильних і затяжних дослідах цілком вияснена. На цім місці не є можливо це питання близше розбирати і буде вказано лише на головний вислід цих праць.

Структуру обох алькальоідів зясовують такі формули:



цінхонін



хінін.

Формула цінхоніну $C_{19}H_{22}N_2O$ ріжниться від формули хініну $C_{20}H_{24}N_2O_2$ цим, що хінін має о 1 ат. C, 1 ат. O і 2 ат. H більше. Показалося, що хінін має метоксіскуплення, якого присутність і постава в мол. хініну була доказана, більше (зам. H $O\cdot CH_3$), так що хінін треба вважати за метоксіцінхонін.

З двох киснів, які є в молєкулі хініну, приналежить один згаданому метоксі-скупленню, другий гідроксільовому скупленню, якого присутність в молєкулі хініну і цінхоніну була реактівно доказана.

При стопленню з KOH витворюється з цінхоніну хінолін згл. лєпідін (стор. 494.) з хініну p-метоксілєпідін. Однаковий вислід дала також оксідація обох алькальоідів, при котрій витворюються γ-карбонові кислоти хіноліну згл. p-метоксіхіноліну. З цих реакцій виходить, що алькальоіди цінхонін і хінін складаються з ядра хінолінового, „хінолінова половина“ (долішна часть формул). Побіч хіноліну витворюються з обох алькальоідів та-

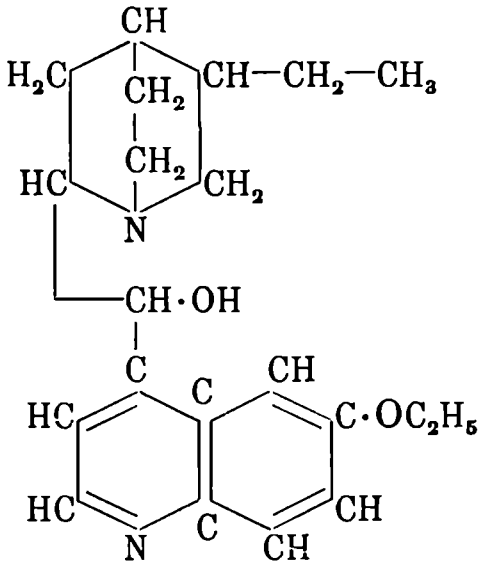
кож дерівати піридіну. Констітуції цеї „другої половини“ (горішної части формули молекули) їх не можна було дуже довго достаточно вияснити і що йно недавно вдалося перомогти ці великі труднощі. Ця друга половина молекули складається отже з гідрованого піридіну (піперідінового ядра) субстітуованого вінільовим скупленням — $CH{=}CH_2$ в означеній поставі і з атомом вугля (CH_3 — скуплення лепідіну), який має також гідроксіль і сполучує ядро хінолінове з піперідіновим. В цім ядрі треба дальше прийняти присутність „вугльового мосту“ — $CH_2 - CH_2$ — між азотом піперідіну і его р-атомом С. І ці труднощі поборено сінтетичним виробом піперідіну зі згаданим „вугльовим мостом.“

Структурні формули цінхоніну і хініну виказують по 3. асімметричних атомах вугля — отже кожний зі згаданих алькалоідів може виступати в 8. стереоізомерних і ще 4. рацемічних формах.

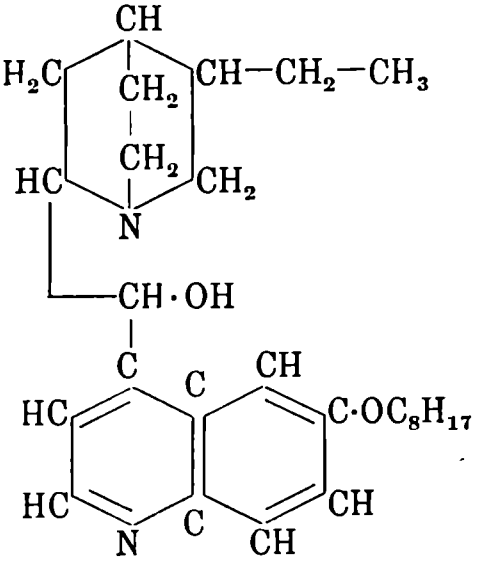
Такими стереоізомерами є: цінхонідін (з цінхоніном) і конхінін (з хініном).

Хінові алькальоіди гідрохінін (дігідрохінін) і цінхотін (дігідроцінхонін) мають замість вінільового скуплення етільове і гідруванням хініну згл. цінхоніну можна іх виробити.

З дігідрохініну вироблено 3 препарати, яких уживається з великим успіхом в терапії. В гідрований хінін вставлено замість метоксіскуплення окс-етільове згл. окс-ізо-октільове скуплення. Перший препарат називається **оптохін**, другий **вуцін**:



оптохін.



вуцін.

Третий анальоґічний препарат **евкупін** має окс-ізоамільове скуплення.

Купреін $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2H_2O$ находиться в Chiна cuprea. Ріжниться від хініну тим, що має в хіноліновім ядрі замість метоксі-

скуплення $O \cdot CH_3$ хініну, гідроксіль. Метілюванням купреїну повстає метількупреін, який є ідентичний з хініном. Купреін творить прізми т. таня = 198°.

Гідруванням витворюється з купреїну дігідрокупреін $C_{19}H_{24}N_2O_2$, голочки т. таня = 204°.

Перед тим згадані препарати: оптохін, вуцін і евкупін є етеричними злуками дігідрокупреїну: оптохін = етільдігідрокупреін, вуцін = ізооктільдігідрокупреін, евкупін = ізоаміль-дігідрокупреін. Вони виробляються відповідним алкілюванням дігідрокупреїну.

Стріхносові алькальоіди.

Ріжні роди стріхнос (Strychnos nux vomica, Strychnos Ignatii і п.) містять дуже трійливі алькальоіди стріхнін і бруцін. Південно-американські роди стріхнос містять алькальоіди курарін і курін, котрі находяться в кураре (стрільнім трійлі); є це екстракт з цих родів стріхнос, яким затроюють стріли.

Ці алькальоіди мають анальоґічний хемічний склад і фармакодінамічний учинок, і є хемічно споріднені.

Стріхнін $C_{21}H_{22}N_2O_2$ кристаллізує в безбарвих стовпцях, т. таня = 265°; є у воді майже зовсім нерозпустний, але розпускається досить добре в алькоголю і дуже легко в хльороформі; має дуже гіркий, металлічний смак і належить до найпрудших отрут. Хоть має 2 атоми азоту, єсть лише односитною терціарною засадою, яка витворює соли лише з одним еквівалентом кислоти.

Стріхніннітрат, Strychninum nitricum $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$ творить безбарві голки, розп. в 90 ч. студ. води. Є оффіціальним ліком.

Бруцін $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot 4H_2O$ кристаллізує в моноклінних табличках, т. таня = 178°. Розпускається у воді тяжко, в алькоголю і в хльороформі легко. Є також лише односитною засадою. Розчин бруціну в конц. сірчаній кислоті забарвлюється найменшими слідами нітратової кислоти кровавочервоно (дуже чутлива реакція на нітрати, напр. у воді).

Формула бруціну має $C_2H_4O_2$ більше як стріхнінова, так що бруцін вважається за діметоксістріхнін. Єго фармакодінамічний учинок є зовсім подібний до учинку стріхніну, але менше прудкий.

Курін з „тубокураре“ $C_{18}H_{19}NO_3$ творить ромбічні таблички, т. таня 212°; є терціарною засадою.

Тубокурарін $C_{19}H_{21}NO_4$ є аморфний; від куріну відріжняється тим, що має в молекулі CH_2O більше.

Инші роди кураре містять відмінні алькальоіди.

Усі наведені алькальоіди відхилюють рівень полярізованого світла в ліво.

Алькальоіди з кураре були до тепер лише дуже мало досліджувані хемічно. Стріхнін і бруцін були предметом досить численних дослідів, але їх констітуція не є ще вияснена; покищо можна з деяких реакцій лише виводити, що вони є деріватами хіноліну або індолю.

7. Ізохінолінові алькальоіди.

Ізохінолінове ядро мають 4 опійові алькальоіди: папаверін, лявдонозін, наркотін і нарцеін. Окрім того виводяться від ізохіноліну також 2 алькальоіди, які находяться в коріню Hydrastis canadensis, а саме гідрастін і берберін. Їх емпіричні формули є такі:

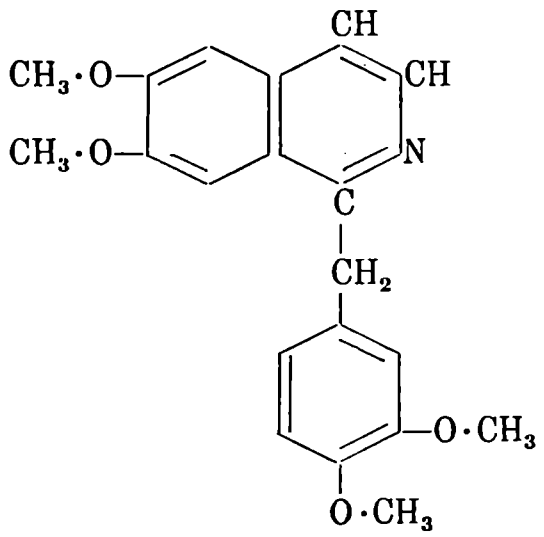
Папаверін. $C_{20}H_{21}NO_4$ лявданозін . $C_{21}H_{27}NO_4$
Наркотін . $C_{22}H_{23}NO_7$ гідрастін . . $C_{21}H_{21}NO_6$
Нарцеін . . $C_{23}H_{27}NO_8$ берберін . . $C_{20}H_{19}NO_5$.

Усі ці алькальоіди кристаллізують і находяться в фармацевтичних препаратах, уживаних в терапії. Гідрастін і берберін находяться в Extractum Hydrastidis fluidum, який є оффіцінальний, инші 4 є в препаратах опійових. Головні алькальоіди опія не належать до цего гуртка, лише до гуртка фенантренових алькальоідів (гл. цей).

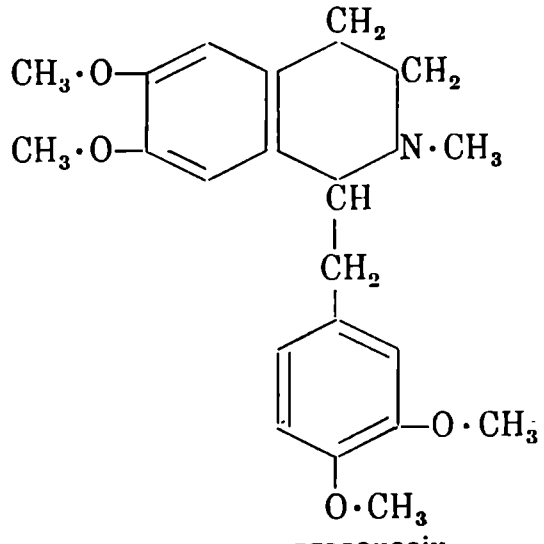
Папаверін є в опію лише в малій кількости (0·8—1·0%); творить прізми т. таня = 147°, у воді і в алькаліях майже нерозпустні; має слабі наркотичні власности.

Лявданозін є в опію також в малій кількости; власностий наркотичних не має.

Структура папаверіну зясовується формулою тетраметоксібензілізохіноліну; лявданозін є d-N-метілтетрагідропапаверін:

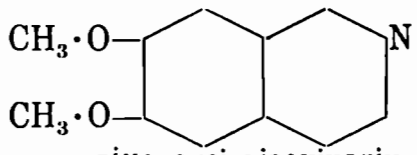


папаверін

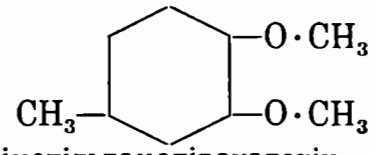


лявданозін.

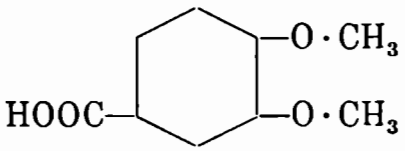
Йодоводень відщеплює з папаверіну 4 молєкули йодметілю — в папаверіні є отже 4 метоксіскуплення. При стопленню з каліумгідроксідом витворюється діметоксільізохінолін побіч діметільгомопірокатехіну, який при оксідації дає вератрумову кислоту.



діметоксільізохінолін



діметільгомопірокатехін



вератрумова кислота.

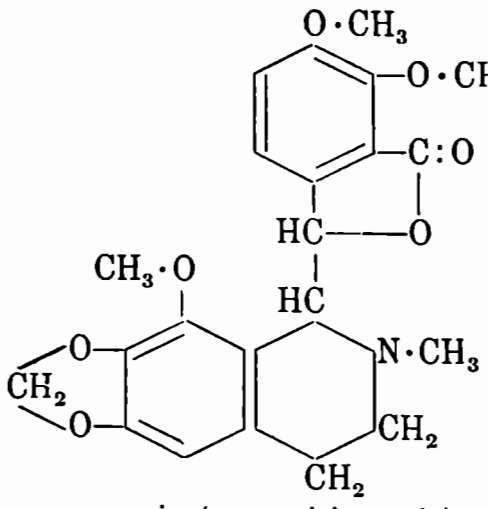
Ці реакції висвітлюють структуру папаверіну. Лявданозін витворюється при редукції (Sn + HCl) папаверінхльорметіляту і є N-метільтетрагідропапаверіном а саме єго d-формою.

Оба алькальоіди були вироблені сінтетично.

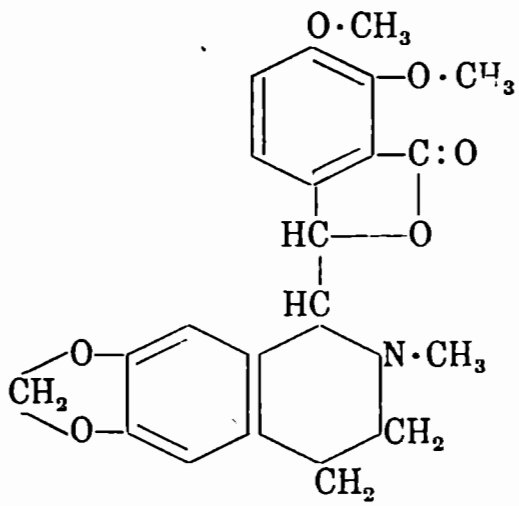
Наркотін находиться в опію (0·75—9%), крісталлізує в ромбічних прізмах т. таня 176°; є нерозпустний у воді і в алькаліях.

Гідрастін витворює стовпці т. таня 135°; уживається в терапії при маточних кровотечах.

Оба алькальоіди мають таку структуру:



наркотін (метоксігідрастін)



гідрастін.

До освітлення цеї структури можуть служити такі реакції: в молєкулі наркотіну находяться 3 метоксілі (з HCl дає 3 молєк.

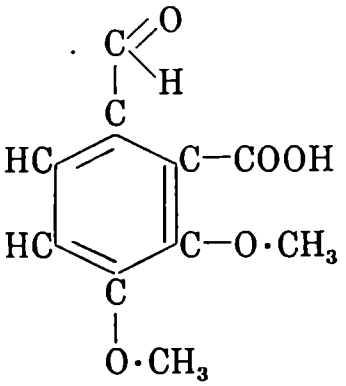
метільхльоріду). При ріжних реакціях розщеплюється наркотін так:

$$\underset{\text{наркотін}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2O = \underset{\text{меконін}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{котарнін}}{C_{12}H_{15}NO_4}$$

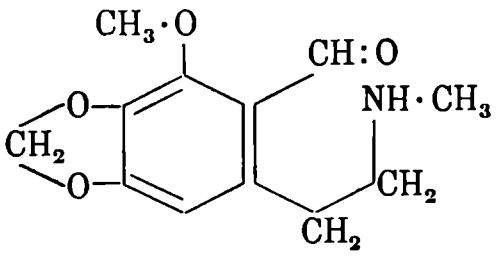
$$\underset{\text{наркотін}}{C_{22}H_{23}NO_7} + O + H_2O = \underset{\substack{\text{опіанова}\\ \text{кисл.}}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{котарнін}}{C_{12}H_{15}NO_4}$$

$$\underset{\text{наркотін}}{C_{22}H_{23}NO_7} + 2H = \underset{\text{меконін}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\substack{\text{гідроко-}\\ \text{тарнін.}}}{C_{12}H_{15}NO_3}.$$

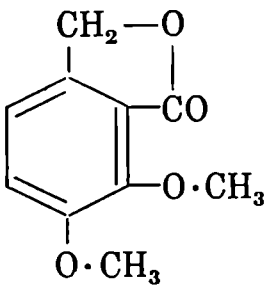
Структура цих продуктів розкладу є така:



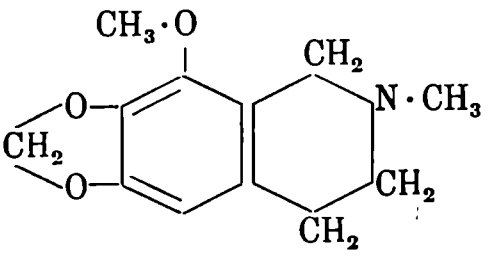
опіанова кисл.



котарнін



меконін



гідрокотарнін

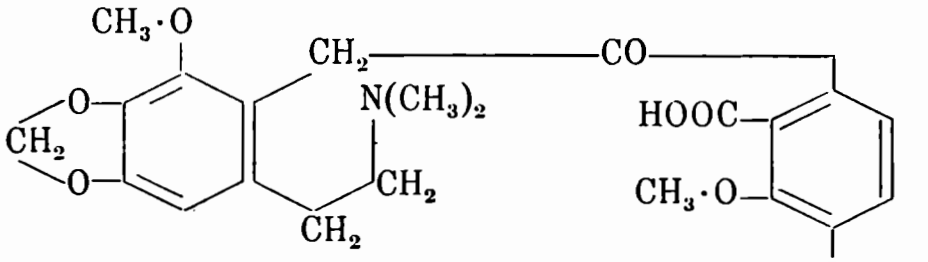
Опіанова кислота є карбоксільований діметільпрокатехуальдегід; меконін є ляктоном алькоголю, котрий відповідає опіановій кислоті.

Гідрокотарнін твориться редукцією котарніну (скуплення альдегідового на алькоголічне), відщепленням 1. мол. води з цего скуплення ($—CH_2 \cdot OH$) і з сусідного $—NH \cdot CH_3$, так що таким робом витвориться ізохіноліновий круг, який у котарніну є отворений. Гідрокотарнін є також в опію.

Згадані злуки і опісля теж наркотін вироблено сінтетично.

Гідрастін є близько споріднений з наркотіном: він не має метоксіскуплення, яке у наркотіну находиться в ізохіліновім крузі, так що наркотін є метоксігідрастіном.

Нарцеін находиться в опію в маленькій кількости (0·1%); творить крісталли т. таня 171° і витворюється з наркотіну так, що розривається пірідіновий і ляктоновий круг. Ця переміна настає учинком алькаліїв на наркотінйодметілят і нарцеін має таку структуру:



нарцеін.

При оксідації гідрастіну розрідженою нітратовою кислотою витворюється побіч опіанової кислоти (гл. на горі) алькальоід:

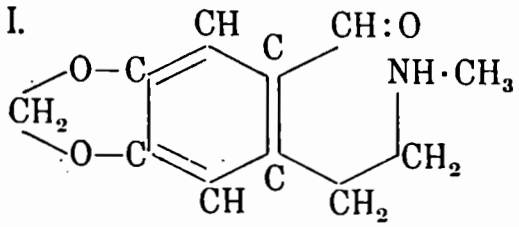
Гідрастінін $C_{11}H_{13}NO_3$:

$$\underset{\text{гідрастін}}{C_{21}H_{21}NO_6} + H_2O + O = \underset{\substack{\text{опіанова}\\ \text{кисл.}}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{гідрастінін.}}{C_{11}H_{13}NO_3}$$

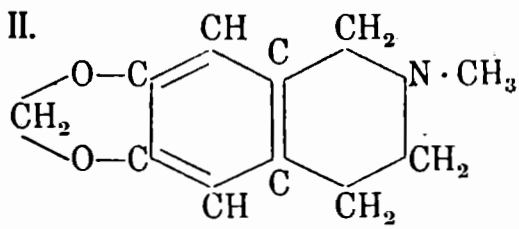
Гідрастініну уживається подібно як гідрастіну в терапії. Гідрастінін ріжниться від котарніну (гл. на горі) о CH_2O і показалося, що котарнін є справді метоксігідрастінін, так що гідрастінін має структуру: I. (з незапертим ізохіноліновим кругом).

Гідрогідрастінін, який витворюється редукцією з гідрастініну, має структуру анальоґічну гідрокотарнінови II.:

I.



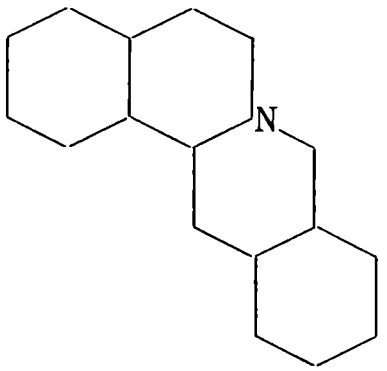
II.



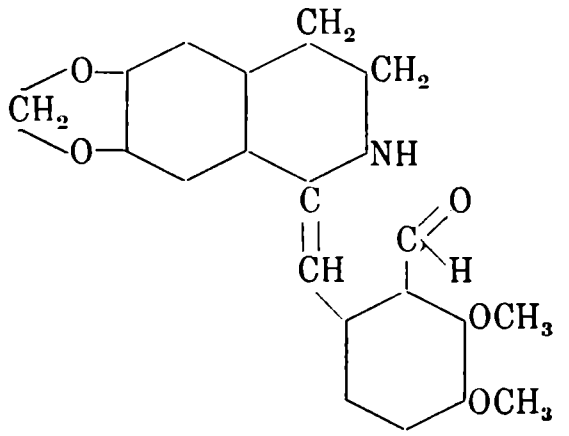
Берберін находиться в звичайнім кисличі (Berberis vulgaris) і в Hydrastis canadensis. Творить жовті голки з 5. мол. H_2O, які тануть при 145° за розкладу. Він виводиться від діізохіноліну

(I) і має мабуть низше наведену структуру (II). Формула зясовує альдегідову або „берберінальову“ форму берберіну:

I.



II.



8. Фенантренові алькальоіди.

До цего гуртка належать алькальоіди, які находяться в маковатих ростинах (Papaveraceae). Відріжняються 2 громадки: корідалісові і морфінові алькальоіди.

а) Корідалісові алькальоіди

находяться в корняках маковатої ростини Corydalis cava. До тепер найдено там кільканайцять цих алькальоідів, які є хемічними індівідуами і розділяються на 3 підряди: алькальоіди **корідалінові, бульбокапнінові і корікавінові.** Перші є близко споріднені з гідроберберіном, бульбокапнінові з апоморфіном, корікавінові алькальоіди не є ще поки що структурно достаточно досліджені. Усі є дер|ватами фенантрену.

Найбільша часть цих алькальоідів проявляє подібний учинок як морфін, але ділає також прудко на серце і з цеї причини не уживається іх в терапії. На цім місці не є можливо близше розглядати їх констітуцію і будуть наведені лише їх емпіричні формули:

Корідалін	$C_{22}H_{27}NO_4$	Протопін . .	$C_{20}H_{19}NO_5$
Корібульбін . .	$C_{21}H_{25}NO_4$	Бульбокапнін	$C_{19}H_{19}NO_4$
Ізокорібульбін .	$C_{21}H_{25}NO_4$	Корідін . . .	$C_{20}H_{23}NO_4$
Дегідрокорідалін	$C_{22}H_{24}NO_4 \cdot OH$	Корітуберін .	$C_{19}H_{21}NO_4 \cdot 5\,H_2O$
Корікавін . . .	$C_{21}H_{21}NO_5$	Глявцін . . .	$C_{21}H_{25}NO_4$
Корікавамін . .	$C_{21}H_{21}NO_5$	Алькальоід .	$C_{21}H_{21}NO_8$
Корікавідін . .	$C_{22}H_{25}NO_5$	Алькальоід .	$C_{21}H_{23}NO_7$

б) Морфінові алькальоіди.

Ці алькальоіди находяться в опію.

Опіум, опій, меконіум або лявданум, на Україні андріяк, макове молоко (Opium, Meconium, Laudanum) наркотичний препарат, знаний споконвіку, є засохлий „молошний сік", який витікає з нарізнутих недоспілих маківок ріжних родів слїпого маку (Papaver somniferum), який культівують в Малій Азії, Індії, Египті, Хінах і и.

Опіум складається з мішанини найріжнійших злук, в котрій найдено більш 20. алькальоідів сполучених з кислотами меконовою (стор. 484.), молошною, сірчаною; дальше містить опіум протеіни, пектіни, живиці, ґуму, цукор, кавчук і и. побіч неорганічних солий і індіфферентних злук, напр. меконіну (стор. 539.) і и.

Головні алькальоіди находяться в ріжних родах опія в дуже змінній кількости, папр. морфіну буває 2·7 аж 22·8%.

Пересічні кількости цих алькальоідів в опію є такі:

Морфіну	10 проц.	Кодеіну	0·3 проц.
Наркотіну	6 „	Нарцеіну	0·2 „
Папаверіну	1 „	Тебаіну	0·15 „ .

Инші алькальоіди є в кількости меншій.

Емпіричні формули опійових алькальоідів, які є дуже ріжні, є такі:

Ґідрокотарнін . . .	$C_{12}H_{15}NO_3$	Папаверін	$C_{20}H_{21}NO_4$
Морфін	$C_{17}H_{19}NO_3$	Протопін	$C_{20}H_{19}NO_5$
Кодеін	$C_{18}H_{21}NO_3$	Папаверальдін (ксанталін)	$C_{20}H_{19}NO_5$
Тебенін	$C_{18}H_{19}NO_3$	Лянтопін	$C_{23}H_{25}NO_4$
Тебаін	$C_{19}H_{21}NO_3$	Кріптопін	$C_{21}H_{23}NO_5$
Ізотебаін	„ „ „	Реадін	$C_{21}H_{21}NO_6$
Кодамін	$C_{20}H_{25}NO_4$	Наркотін	$C_{22}H_{23}NO_7$
Лявданін	„ „ „	Ґноскопін	$C_{22}H_{23}NO_7$
Лявданідін	„ „ „	Нарцеін	$C_{23}H_{27}NO_8$
Лявданозін	$C_{21}H_{27}NO_4$		
Меконідін	$C_{21}H_{23}NO_4$		
	Псевдоморфін . . .	$C_{34}H_{36}N_2O_6$	
	Трітопін	$C_{42}H_{54}N_2O_7$.	

З цих алькальоідів були папаверін, наркотін, нарцеін і лявданозін докладно досліджені і їх хемічна структура є вияснена (стор. 537.); вони є деріватами ізохіноліну. З ними є в близькім

відношенню гідрокотарнін, який витворюється з наркотіну (стор. 538.), оксінаркотін і гноскопін ([d + l]-наркотін).

Головні алькальоіди морфінові: морфін, кодеін і тебаін мають иншу структуру: в їх молекулах є фенантренове ядро. Окрім цего ядра є ще круг, який містить азот. На основі давнійших дослідів витворилася думка, що є там круг морфоліну (стор. 148.), але дальші досліди не потвердили цего погляду. Вони вказують скорше на присутність ізохінолінового ядра, але і цей погляд не є також безпечно доказаний.

Морфін є найважнійшим опійовим алькальоідом; він є першим алькальоідом, який на початку 19. віку відділено з ростин.

Кристаллізує в дрібних прізмах з 1. мол. води, тане при 230°, у воді розпускається лише дуже мало, має гіркий смак, відхилює рівень полярізованого світла в ліво. Сполучується з алькаліями (має фенольовий гідроксіль) і з кислотами; з цих солий є хльорід, Morphinum hydrochloricum $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ оффіціальним ліком; творить шовковолискучі, тоненькі голчасті кристалли, які розпускаються в 25. ч. води і 50. ч. алькоголю.

Морфін грає в терапії дуже важну ролю як наркотичний лік.

Розчини морфіну і єго солий забарвлюються ферріхльорідом темносиньо; єго розчин в конц. сірчаній кислоті, який є безбарвий, забарвлюється малою кількістю нітратової кислоти кровавочервоно.

З морфіну вироблені препарати, яких уживається в терапії, є:

Героін т. є діацетільморфін,

Перонін т. є бензільморфін і

Діонін т. є етільморфін.

Кодеін є висшим гомольоґом морфіну і виробляється сінтетично більше з морфіну, як з опія (гл. дальше).

Кристаллізує в прізмах або в октаедрах, тане при 153°, розпускається мало у воді і в алькаліях мало; є ліво-злукою; має гіркий смак. Кодеіну уживається також богато в терапії. Фосфат, Codeinum phosphoricum $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ розпускається в 3·2 ч. води. Сінтетичний препарат:

евдокін є кодеінбромметілят.

Тебаін кристаллізує в лискучих табличках т. таня 193°.

Усі три головні алькальоіди: морфін, кодеін і тебаін є близько споріднені, як вказують уже їх емпіричні формули, і дальший дослід їх потвердив це.

Морфін оксідується дуже легко: редукує соли золота і срібла, оксідується в алькалічнім розчині воздушним киснем, так само ферріціанкалієм, каліумперманґанатом і п. Слабі оксідатори витворюють неотруйливу злуку, яка находиться також в опію, т. зв.:

Псевдоморфін $(C_{17}H_{18}NO_3)_2$:

$$2\,C_{17}H_{19}NO_3 + O = (C_{17}O_{18}NO_3)_2 + H_2O.$$

Діланням реаґенсів, які віднімають воду (оксалевої, сульфатової, фосфатової, сільної кислоти, хльорцинку) витворюються продукти кондензації (тріморфін, тетраморфін) або відщеплюється 1 мол. води і повстає:

Апоморфін $C_{17}H_{17}NO_2$:

$$C_{17}H_{19}NO_3 = H_2O + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Апоморфін має зовсім инші фармакольоґічні власности як морфін: не має наркотичного учинку, але сильний блювний учинок.

Дещо про структуру морфіну, тебаіну і кодеіну.

Три атоми кисня, які містить молекула морфіну, мають, як з ріжних реакцій виходить, ріжні функції:

один находиться в ґідроксілю, який є фенольовим ґідроксільом $\equiv C\cdot OH$, другий є в ґідросілю алькоґольовім $\rangle C\langle^{H}_{OH}$, третий є індіферентний, як в етерах $\equiv C—O—C \equiv$.

Дальші досліди показали, що фенольовий ґідроксіль морфіну є у кодеіну метільований і метілюванням (в алькалічнім розчині) морфіну витворюється кодеін:

$$\underset{\text{морфін}}{C_{17}H_{17}NO(OH)_2} + CH_3J + KOH = JK + H_2O + \underset{\text{кодеін.}}{C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)}.$$

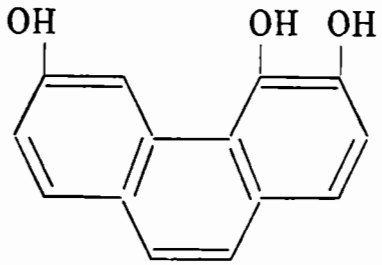
Кодеін виробляється з морфіну просто метілюванням; дальше показалося, що також тебаін є близько споріднений з обома зґаданими алькальоідами, особливо з кодеіном: має також алькоґольовий ґідроксіль метільований, але 2 атоми водня в молекулі менше як кодеін. Формули цих трьох алькальоідів можна розложити так:

Морфін	C_{17}	H_{16}	N	O	[OH] феноль- ґідроксіль	[HOH] алькоґоль-

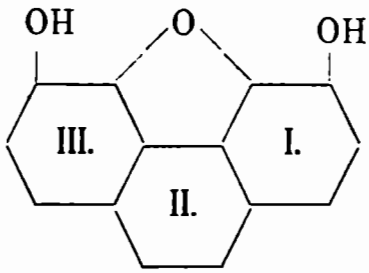
Кодеін	C_{17}	H_{16}	N	O	$[O{\cdot}CH_3]$	[HOH]
Тебаін	C_{17}	H_{14}	N	O	$[O{\cdot}CH_3]$	$[HO{\cdot}CH_3]$

Дотично азоту вказують реакції, що він є терціарно вязаний, що ці алькальоіди є терціарні засади.

З 17. атомів вугля молєкули морфіну належить 14 до ядра фенантренового, якого дерівати морфоль, морфеноль, метільморфеноль творяться при розкладі морфіну згл. кодеіну (стор. 448.) і тому морфін, кодеін а також тебаін виводяться від 3-4-6-тріоксіфенантрену:



згл. 3-6-діоксіфенантрілєноксіду:

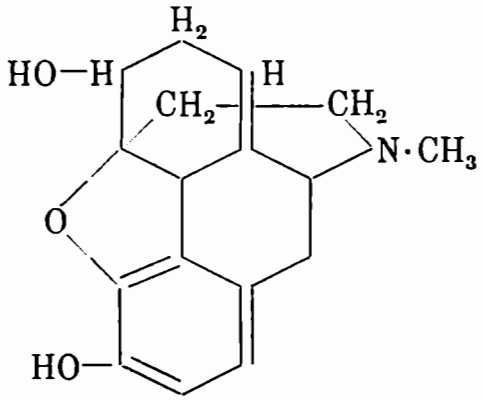


З 3. атомів вугля, які є в молєкулі морфіну окрім тих, що є у фенантреновім ядрі, находиться один в подобі метілю, вязаного на азот, який є сполучений зі скупленням C_2H_4 на двовартісне скуплення $-C_2H_4-\overset{|}{N}-CH_3$. Це скуплення творить побічний ланцюг злучений з ядром фенантреновим або способом

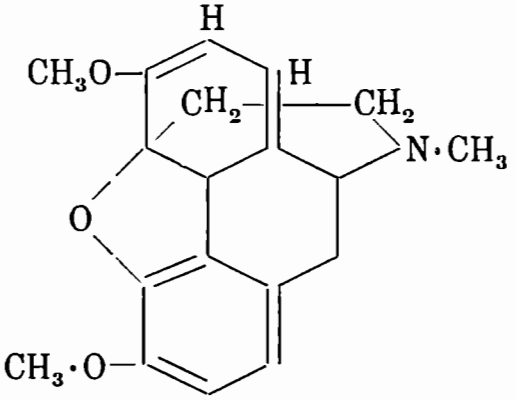
$$\begin{array}{l} -N-CH_3 \\ \;\;| \\ -CH-CH_3 \end{array} \quad \text{або} \quad \begin{array}{l} \qquad -N-CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ -CH_2-CH_2. \end{array}$$

Теж місця, на котрих є це скуплення злучене з фенантреном, не є ще визначені. Фенантренове ядро є у тебаіну тетрагідроване, у кодеіну і морфіну гексагідроване. 6 атомів водня, які є у морфіну аддіцією сполучені з фенантреном, є розділені в єго ядрах

II. і III.; ядро I., котре має фенольгідроксіль морфіну, не є гідроване, воно є бензольовим ядром. Скуплення $-C_2H_4\cdot N(CH_3)-$ є допевно на гідрованій части фенантрену. На основі всего експериментального матеріялу подає Knorr такі „кругомостові формули морфіну і тебаіну (кодеін є лише метільований морфін):



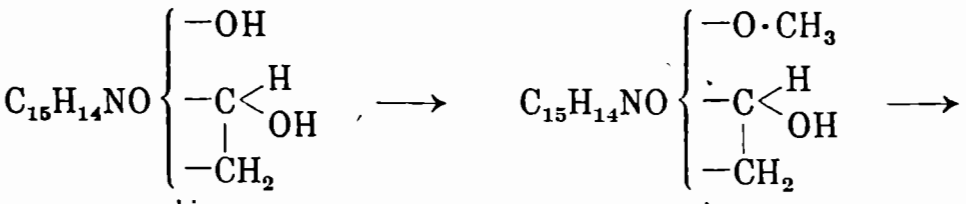
морфін



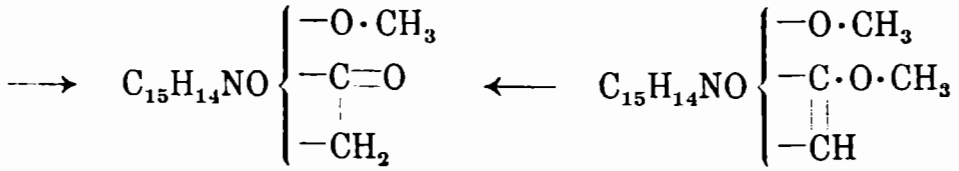
тебаін.

Ці Knorr-ові формули відповідають поки що мабуть найліпше вислідам дотеперішних досвідів, але не висвітлюють ще в ріжних напрямах структури цих алькальоідів.

Дотично відношення тебаіну до кодеіну і морфіну, треба зазначити, що кодеін витворюється метілюванням морфіну (як уже перед тим було згадано) а при оксідації кодеіну витворюється кетон кодеінон, який повстає також з тебаіну змиленням. Ці переміни можна зясувати так:



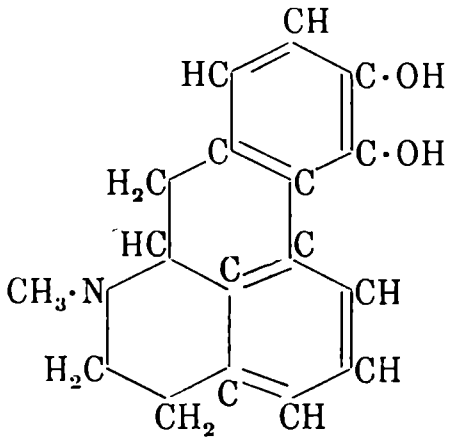
морфін кодеін



кодеінон тебаін.

Тебаін є отже метільетером енольової форми кодеінону. Апоморфін містить 1. мол. води менше як морфін (стор. 544.), але єго структура є значно відмінна від структури морфіну. Єму відповідає на основі дослідів Pschorr-a.

котрий теж морфінови приписує трохи відмінну структуру як передше наведена, формула:



Блювний учинок апоморфіну є спричинений обома гідроксілями. До терапевтичних цілий уживається з ще більшім успіхом як середника на відхаркування апоморфінбромметіляту, який виробляється під назвою Евпорфін.

Алькальоіди незнаної конституції.

Окрім алькальоідів, о котрих була бесіда, яких конституція є цілковито або хоть по части вияснена, істнує дуже велике число алькальоідів, яких конституція поки що не є ще знана.

Не є можливо усі ці алькальоіди ту розглядати, ба навіть лише наводити. Приходиться згадати лише про декотрі, які є важнійші з погляду терапевтичного або токсікольогічного.

Алькалоіди сабаділлі.

В насінню Sabadilla officinalis s. Veratrum officinale находиться більше число алькальоідів: вератрін, сабаділлін, сабатрін, сабадінін і. и. В торговлі є препарат вератрін, який складається з мішанини мабуть 3 алькальоідів:

кристаллічного вератріну (цевадіну) . . $C_{32}H_{49}O_9N$,

аморфного вератріну (вератрідіну) . . $C_{32}H_{49}O_9N$ і

сабаділліну . . . . . $C_{21}H_{35}O_7N$.

В терапії уживаний вератрін є білий, легкий порошок або аморфна маса, якої порох викликує прудке пчихання.

Алькальоіди білої чемериці.

З окорінків білої чемериці (Veratrum album) відділено більше алькальоідів:

єрвін	$C_{26}H_{37}NO_3 \cdot 2H_2O$,
рубієрвін	$C_{26}H_{43}NO_2 \cdot H_2O$,
псевдоєрвін	$C_{29}H_{43}NO_7$,
протовератрін . .	$C_{32}H_{51}NO_{11}$,
протовератрідін . .	$C_{26}H_{45}NO_8$.

Усї кристаллізують.

Алькальоіди осінного пізноцвіту.

В насінню осінного пізноцвіту, дикого шафрану, (Colchicum autumnale) і також в цілій ростині находяться алькальоіди:

кольхіцін: $C_{22}H_{25}O_6N$ або $C_{15}H_9(OCH_3)_3\begin{cases}NH \cdot CO \cdot CH_3\\CO \cdot OCH_3,\end{cases}$
аморфна, жовтава маса, і розкладом з него витворений

кольхіцеін: $C_{21}H_{23}O_6N$ або $C_{15}H_9(OCH_3)_3\begin{cases}NH \cdot CO \cdot CH_3\\COOH\end{cases}$
білі, лискучі листочки. Алькальоіди є гіркі і мають учинок прочищуючий і блювний; є дуже отруйливі.

Алькальоіди квебрахо.

В корі квебраховій (Aspidosperma Quebracho) (Аргентіна) найдено 6 алькальоідів:

аспідоспермін	$C_{22}H_{30}N_2O_2$,
аспідосперматін	$C_{22}H_{28}N_2O_2$,
аспідосамін	$C_{22}H_{28}N_2O_2$,
гіпоквебрахін	$C_{21}H_{26}N_2O_2$,
квебрахін	$C_{21}H_{26}N_2O_3$ і
квебрахамін	?

Алькальоіди калябарові.

З калябарових бобів (Physostigma venenosum) відділено побіч инших алькальоідів:

Фізостігмін, езерін $C_{15}H_{21}N_3O_2$. Єго сусльфат розпливаєеться у воздусі; саліцілят: Physostigminum salicylicum, жовтаві, лискучі кристалли, є оффіцінальним ліком. Спричинює дуже сильне звуження зіниці.

Алькальоіди хелідоніові.

В коріню зелемозня звичайного (Chelidonium majus) і Stylophoron diphyllum були найдені алькальоіди:

хелідонін . . . . . $C_{20}H_{19}NO_5.H_2O$

гомохелідонін (α-гомохелідонін) . . . $C_{21}H_{23}NO_5$

α-аллькріптопін (β-гомохелідонін) . $C_{21}H_{23}NO_5$

β-аллькріптопін (γ-гомохелідонін) . . $C_{21}H_{23}NO_5$

стільопін . . . . . $C_{19}H_{19}NO_5$

хельерітрін . . . . . $C_{21}H_{17}NO_4$

сангвінарін . . . . . $C_{20}H_{15}NO_4 \cdot H_2O$

протопін . . . . . $C_{20}H_{19}NO_5$ (сторона 542.).

Ці алькальоіди (крім хелідоніну) найдено також в Sanguinaria Canadensis.

Алькальоіди аконітові.

Отруйливі злуки, які находяться в ріжних родах аконіту є мішаниною кількох алькальоідів, яких прикмети і кількість залежать як від роду ростини так і від підсоня.

Тоя лабачій (Aconitum Napellus) містить в бульвах як головний алькальоід кристаллічний:

аконітін $C_{34}H_{47}NO_{11}$. (Старші формули, яких було кілька, є хибні). Окрім того є ще трошки псевдоаконітіну (гл. дальше) і розщепленням з аконітіну витворені:

пікроаконітін $C_{32}H_{45}NO_{10}$ і

аконін $C_{25}H_{41}NO_9$.

В Aconitum ferox є алькальоід:

псевдоаконітін $C_{36}H_{49}NO_{12}$, побіч продуктів розщеплення

пікропсевдоаконітіну $C_{34}H_{47}NO_{11}$ і

псевдоаконіну $C_{25}H_{39}NO_8$.

В Aconitum Japonicum був найдений:

япаконітін $C_{34}H_{47}NO_{11}$.

Инші роди аконітум містять ще инші алькальоіди. Торговельні препарати аконітіну є мішанинами ріжного роду: Aconitinum germanicum містить алькальоіди з Aconitum Napellus; Aconitinum gallicum близиться або до попереднього або до чистого аконітіну; Aconitinum anglicum містить алькальоіди з Aconitum ferox.

Алькальоіди іпекакуанги.

В коріню блювня правдивого (Cephaëlis Ipecacuanha), Viola Ipecacuanha і деяких инших рубіацеів і віоляцеів є три алькальоіди:

еметін $C_{30}H_{44}N_2O_4$(?), який є аморфний,

цефаелін $C_{28}H_{38}N_2O_4$, який є кристаллічний і

псіхотрін, $C_{28}H_{36}N_2O_4 \cdot 4H_2O$.

Еметін має блювний учинок, цефаелін також і то ще сильнійший, псіхотрін єго не виказує. Оффіціальною є дрога Radix Ipecacuanhae.

Алькальоіди спорцеві.

Оффіціальна дрога Secale cornutum є сціпень (sclerotium), звичайно званий спорець (декуди омилок, намель, шалій і и.), з котрого розвивається малий грибець: приспір багроголовок (Claviceps purpurea). Виростає особливо в колосках жита і инших ґрамінеів.

З дроги відділено вже давнійше більше алькальоідів: ерготін, екболін, ерготінін, корнутін, пікросклєротін, але не всі вони були вироблені так, щоби їх можна вважати хемічними індівідуами; можливе є також, що є продуктами розкладу ерготоксіну, згл. ерготініну. Чистий алькальоід ерготамін виробив Stoll щойно в 1918. р. Новійші досліди вказують, що фармакодінамічний учинок ерготінових препаратів залежить від ерготаміну, який спричинює контракції матиці і трохи знижує кровний тиск, і від ерготоксіну, який спричинює ґанґрену „гребіня“ у когута, підвисшення кровного тиску і контракції матиці. Дальше залежить учинок дроги від р-оксіфенільетільаміну (стор. 514.) і инших амінів.

Ерготамін $C_{33}H_{35}N_5O_5$; буває в спорцю в дуже змінних кількостях (0·02—0·2%).

Ерготоксін $C_{35}H_{41}N_5O_6$ є гідроерготінін; при варенню з метільалькогольом відщеплює воду і перемінюється на ангідрід, згл. ляктон або ляктам ерготоксіну:

ерґотінін $C_{35}H_{39}N_5O_5$, який не проявляє перед тим згаданого учинку ерґотоксіну. Мабуть не мають цего учинку також злуки недавно вироблені з Secale cornutum: ерґотіонін $C_9H_{15}N_3O_2S \cdot 2H_2O$, секалєамідосульфокислота $C_{15}H_{26}O_{15}(NH_2)SO_3H$, секальонова кислота $C_{14}H_{14}O_6$ і и.

Ґлікозіди

або глюкозіди є від давна знані, особливо в ростинах дуже розповсюджені злуки, котрі при гідролітичнім розщепленню розкладаються на цукор і инші злуки, які у ріжних глюкозідів можуть бути дуже ріжні; по найбільшій части є це алькоголі, фенолі, кислоти, альдегіди, але теж і инші.

Первісна думка, що цукор ґлюкозідів є завсігди ґлюкоза, показалася хибною. Хоть цей цукор витворюється при розщепленню дуже численних ґлюкозідів, є теж глюкозіди, з котрих творяться инші цукри: рамноза, ґаляктоза, хіновоза, родеоза і и. Часом відщеплюються з глюкозідів 2 ріжні цукри; деколи також ді-, трі- і полі-саххаріди.

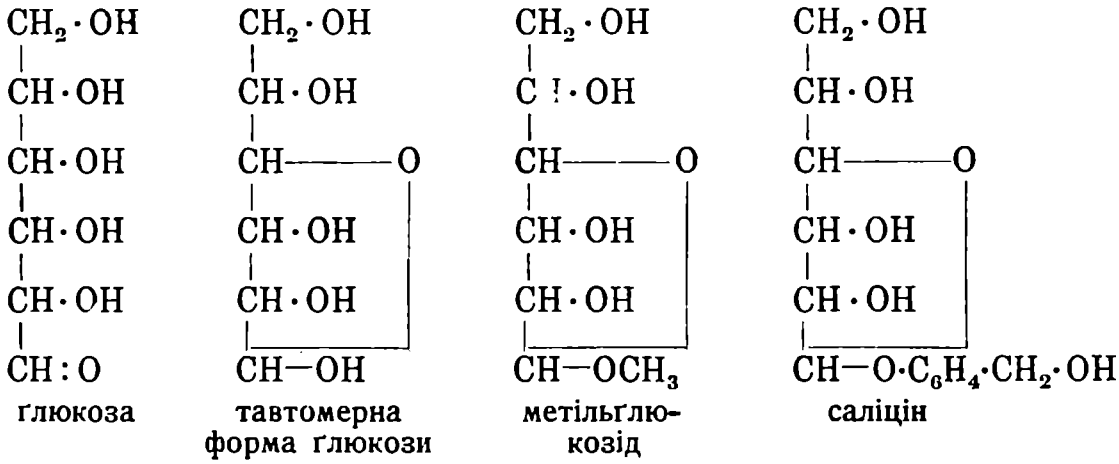
Ґлюкозіди є тугі, звичайно крісталлічні злуки, не є леткі, розпускаються по більшій части у воді і в алькоголю; є оптично актівні а саме по більшій части ліво-злуки; більшість їх має ґіркий смак, декотрі є дуже отруйливі (напр. глюкозіди діґіталіс).

Ріжні глюкозіди ріжняться хемічно дуже значно, але всі виказують спільну прикмету, що розщеплюються на цукор і инші злуки. Це розщеплення настає звичайно легко при загріванню їх з розрідженими кислотами, також з розрідженими лугами і ділянням ензімів ґлюкозідових, котрі часто находяться разом з ґлюкозідами в дотичних ростинах. Так напр. находиться в ґірких міґдалах ґлюкозід амігдалін і ензім емульзін, в насінню чорної ґірчиці є глюкозід сінігрін і ензім мірозін і тд. Звичайно розщеплює один ензім лише означений один глюкозід, або лише кілька глюкозідів. Це розщеплення настає при звичайній, або лише мало підвисшеній температурі.

При щепленню приймає глюкозід елємснти води — є це отже гідролітичний процес.

Дотично структури, треба ґлюкозіди вважати за етерові злуки цукру з перше вже згаданими злуками: алькоголями, фенолями, кислотами, альдегідами і и., котрі витворюються з них при щепленню. Структура ґлюкозідів є анальоґічна структурі ді- або полісаххарідів напр. тростинового цукру; вони є збудовані відповідно до типу найпростійших, штучно вироблених ґлюкозідів (стор. 239.). Ґлюкозіди не мають редукційних властностий, як напр. ґлюкоза, котра з них витворюється, не сполучуються з фенільґідразіном як сей цукор — не містять отже в молєкулах готового цукру: він витворюється з них аж при ґідролізі. Ґлюкоза находиться в них в подобі тавтомерної, півацетальової

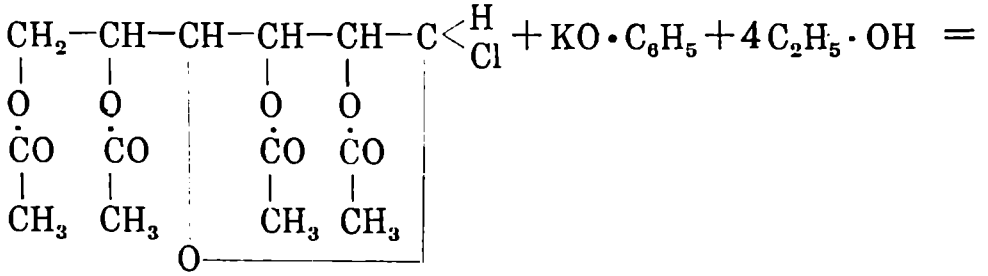
відм'ни (стор. 225.), котрої гідроксіль витворює з алькогольом або з иншою подібною гідроксі-злукою етер за відщеплення води, напр.:



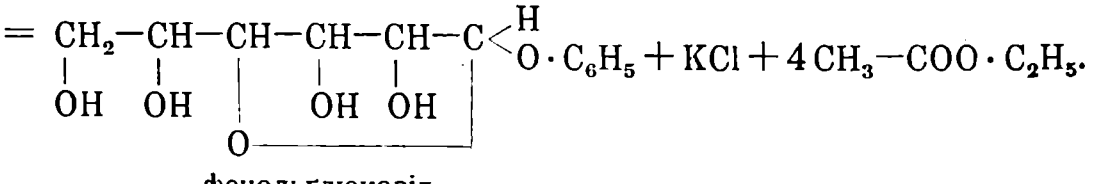
глюкоза | тавтомерна форма глюкози | метильглюкозід | саліцін

Сінтетично вироблено богато простих глюкозідів з глюкози і ріжних алькоголів, фенолів, меркаптанів і и., каталітичним ділянням розрідженої сільної кислоти.

Дальше вироблено сінтетично глюкозіди з алькоголів, фенолів і и. або їх каліових злук і хльорацетоглюкози або бромацетоглюкози $C_6H_7(OOC{-}CH_3)_4 \cdot Cl$, яка виводиться теж від тавтомерної форми глюкози, в котрій гідроксіль витворений з кисня первісного альдегідового скуплення, є заступлений хльором або бромом (стор. 246.). Так напр. витворюється з цеі злуки і з каліумфеноляту по відщепленню 4. ацетілів (в подобі етільацетату) і KCl фенольглюкозід:

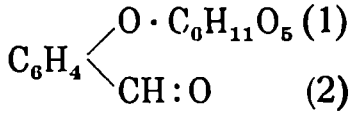


хльорацетоглюкоза

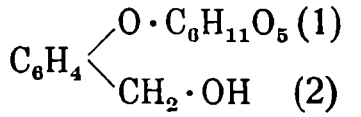


фенольглюкозід

Як що при цій реакції ужити замість фенолькалія саліцільальдегідкалія повстає ґлюкосаліцільальдегід т. зв. геліцін, який при редукції витворює саліцін:

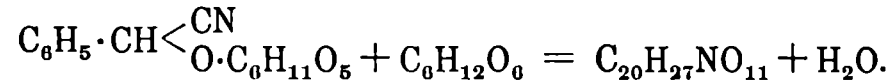

геліцін

,


саліцін.

ітд.

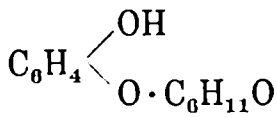
Ґлюкозіди вироблено сінтетично також за помочю ензімів, напр. амігдалін з фенільоксіацетонітрільґлюкозіду і ґлюкози за помочю ензіму амігдалязи:


фенільоксіацетонітріль-ґлюкозід ґлюкоза амігдалін.

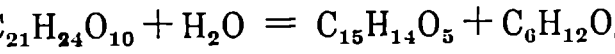
Дотично термінольогії слід заприміти, що як „ґлюкозіди“ в вусшім смислі слова означуються лише такі злуки, з котрих витворюється ґлюкоза. Як що повстає пентоза звуться „пентозідами“, рамноза „рамнозідами“, рамноза і ґлюкоза „рамноґлюкозідами“, рамноза і ґаляктоза „рамноґаляктозідами“, рамноза і манноза „рамноманнозідами“ ітд.

З величезного числа тепер знаних, з ростин вироблених ґлюкозідів, можна ту навести лише декільки, які є практично важнійші.

Арбутін $C_{12}H_{16}O_7 \cdot H_2O$ був найдений насамперед в Arbutus uva ursi і находиться також в дуже численних ростинах, між иншим в ґоґодзині. Крісталли т. таня 187°; розщеплюється на ґлюкозу і гідрохінон; є отже гідрохінонетером ґлюкози:



Фльорідзін $C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 2\,H_2O$ находиться в корі яблоні і инших овощевих дерев. У звірят спричинює ґлюкозурію. Розрідженими кислотами розщеплюється на фльоретін і ґлюкозу.



Фльоретін розкладається варенням з алькаліями на фльороґлюцін і фльоретінову, т. є. р-оксіфенільпропіонову кислоту $C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH_2-COOH}$, які є кондензовані на фльоретін, котрого ґлюкозовим етером є фльорідзін.

Саліцін $C_{13}H_{18}O_7$ є салігенінґлюкозид $C_6H_4<^{O\cdot C_6H_{11}O_5}_{CH_2\cdot OH}$ 2. 1.; находиться в корі богатьох родів верб і тополь. Сінтеза гл. стор. 553. При оксідації розрідж. нітратовою кислотою дає:

Геліцін $C_{13}H_{16}O_7,\cdot 3/4\,H_2O$, $= C_6H_4<^{O\cdot C_6H_{11}O_5}_{CH:O}$ 2. 1., який має альдегідове скуплення замість алькогольового. Голчасті кристалли т. таня 175°. Сінтеза гл. стор. 553.

Популін $C_{20}H_{22}O_8\cdot 2\,H_2O$ находиться побіч саліцину в листю осики, Populus tremula. Барітовою водою розщеплюється на саліцін і бензоову кислоту — є отже бензоільсаліцином.

Коніферін $C_{16}H_{22}O_8\cdot 2\,H_2O$ находиться в камбіальнім соку шпилькових дерев; творить кристалли т. таня 185° і розщеплюється на ґлюкозу і конірерільалькоголь, котрого фенольовий водень є заступлений рештою цукру; коніферінови відповідає отже формула:

$$C_6H_3<^{O\cdot C_6H_{11}O_5}_{O\cdot CH_3}<^{}_{CH=CH-CH_2\cdot OH}.$$

Аміґдалін $C_{20}H_{27}NO_{11}\cdot 3\,H_2O$ є в ростинах дуже розповсюджений, особливо гойно є в плодах аміґдалеїв, друпацеїв і помацеїв; є також в листю, цвіті і в корі їх. Крісталлізує в лискучих табличках т. таня 200°. Діланням розріджених кислот і ензіму емульзіну розщеплюється на бензальдегід, ціановодень і ґлюкозу, але діланням инших ензімів перебігає цей розклад в трьох фазах:

I. $C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = C_6H_5-CH<^{CN}_{O\cdot C_6H_{11}O_5} + C_6H_{12}O_6$

аміґдалін — фенільоксіацетонітріль-ґлюкозід — ґлюкоза,

II. $C_6H_5-CH<^{CN}_{O\cdot C_6H_{11}O_5} + H_2O = C_6H_5-CH<^{CN}_{OH} + C_6H_{12}O_6$

фенільоксіацетонітріль-ґлюкозід — фенільоксіацетонітріль — ґлюкоза

III. $C_6H_5-CH<^{CN}_{OH} = C_6H_5-C<^{O}_{H} + CNH$

фенільоксіацетонітріль — бензальдегід — ціановодень.

Реакція I. настає діланням ензіму аміґдалязи, яка находиться в дріжджах; реакції II. і III. спричинює ензім пруназа,

який находиться в листю прунацеїв. Реакції I. і III. є зворотними реакціями: при I. діланням амігдалязи відтворюється назад аміґдалін, як уже було згадано (стор. 553.). Реакція III. стає зворотною діланням емульзіну.

Оффіцінальні препарати Aqua amygdalarum amararum і Aqua laurocerasi (стор. 265.) дають при редукції (Zn + HCl) фенільетільамін $C_6H_5—CH_2—CH_2 \cdot NH_2$. З цего виходить, що в згаданих препаратах не може бути лише мішанина бензальдегіду з ціановоднем (мусівби творитися лише метільамін), але злука: бензальдегідціангідрін $C_6H_5—CH<^{CN}_{OH.}$

Дотично структури амігдаліну слід запримітити, що відповідає ємy формула:

$$C_6H_5—CH<^{CN}_{O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}.}$$

В молекулі є отже дісаххарід $C_{12}H_{22}O_{11}$; з новійших помічень виходить, що не є це мальтоза, але якийсь дісаххарід до тепер ще близше недосліджений.

Геллеборeін $C_{26}H_{44}O_{15}$ (?) і **геллеборін** $C_{36}H_{42}O_6$(?) є значно отруйливі ґлюкозіди, які спричинюють чихання; находяться в корінню Helleborus niger, H. viridis, H. foetidus.

Строфантіни є ґлюкозіди з насіння родів строфантус, Strophantus (Тропічна Азія, Африка). При розщепленню дають побіч строфантідінів цукри рамнозу, маннозу і незнаний близше дісаххарід. Ділають прудко на серце і тому уживається їх в терапії. З ріжних родів строфантус вироблені препарати мають ріжний склад і ріжний фармакодінамічний учинок; торговельні препарати відріжняються такі:

g-**строфантін** $C_{30}H_{46}O_{12} \cdot 9H_2O$ зі Strophantus gratus,

h-**строфантін** $C_{31}H_{48}O_{12}$ „ „ hispidus,

k-**строфантін** $C_{40}H_{66}O_{19} \cdot 3H_2O$ „ „ Kombé.

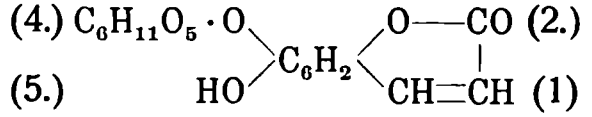
Ґавльтерін $C_{14}H_{18}O_8 \cdot H_2O$ находиться в Gaultheria procumbens а також в инших родах Gaultheria, теж Spirea і Polygala. В цих ростинах є також ензім, який розщеплює ґлюкозід: ґавльтераза. Ґлюкозід є ґлюкозовий етер метільестеру саліцільової кислоти:

$$C_6H_4<^{OC_6H_{11}O_5}_{CO \cdot OCH_3.}$$

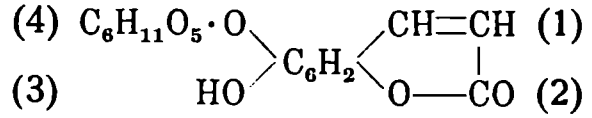
Ескулін $C_{15}H_{16}O_9$ найдено насамперед в корі кінського каштана Aesculus hippocastanum'а опісля також і в инших ростинах. Творить прізматичні крісталли т. таня = 205°; водний розчин єго флюорескує синьо. Емульзіном або розрідженими кислотами розщеплюється на ґлюкозу і ескулєтін:

$$C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4,$$

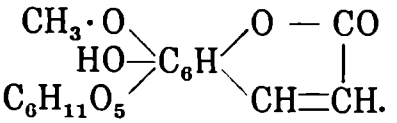
який є діоксідеріватом кумаріну (стор. 387.), так що ескулін має формулу:



Дафнін $C_{15}H_{16}O_9$ находиться в корі вовчого лика Daphne mezereum і D. alpina. Гідролітично щепиться на ґлюкозу і дафнетін $C_9H_6O_4$, який є ізомером ескулєтіну; дафнін має формулу:



Фраксін $C_{16}H_{18}O_{10}$ находиться в корі звичайного ясеня (Fraxinus excelsior) і и. дерев; розщеплюється гідролітично на ґлюкозу і фраксетін $C_{10}H_8O_5$, який є метоксіескулєтіном; фраксін має структуру:



Рубіерітрінова кислота $C_{26}H_{28}O_{14}$ находиться в корінню красильного бріча, Rubia tinctorium побіч инших анальоґічних злук. Творить жовті, лискучі, голчасті крісталли, розпустні в кипячій воді, в алькоголю і етері, які розпускаються алькаліями кроваво-червоною барвою; є злукою з котрої витворюється барвник алізарін т. є. 1, 2-діоксіантрахінон (стор. 443). В корінню находиться ензім ерітрозім, який розкладає кислоту на ґлюкозу і алізарін:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\ C_6H_{12}O_6.$$

Цей розклад настає також при варенню з розрідженими мінеральними кислотами. Рубіерітрінова кислота містить мабуть

дісаххарід, з котрого витворюються при гідролізі 2 мол. ґлюкози і має формулу:

$$C_{14}H_6O_2 < \begin{matrix} O \cdot C_{12}H_{21}O_{10} \\ OH. \end{matrix}$$

Окрім рубіерітрінової кислоти находяться ще инші ґлюкозіди, з яких витворюються барвники: пурпурін, пурпуроксантін, мунїстін, які є деріватами антрахінону.

Куспідатін (Поліґонін) $C_{21}H_{20}O_{10}$ є в корінню Polygonum cuspidatum; розщеплюється на цукор і емодін, т. є. тріоксіметільантрахінон:

$$\underset{\text{поліґонін}}{C_{21}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{емодін}}{C_{15}H_{10}O_5} + C_6H_{12}O_6.$$

Франґулін $C_{21}H_{20}O_9$ з кори саклаку, Rhamnus frangula; дає при гідролізі замість ґлюкози рамнозу:

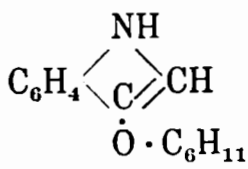
$$\underset{\text{франґулін}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{емодін}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{рамноза.}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Ґлюкозіди альое є ґлюкозіди до тепер мало досліджені, які є теж деріватами антрахінону, антраґлюкозіди. При гідролітичнім щепленню витворюється з них теж емодін або инші антрахінонові злуки (пор. стор. 445.).

Індікан $C_{14}H_{17}NO_6$ є ґлюкозід який находиться в індіґових ростинах; розщеплюється на цукор і індоксіль (стор. 351.):

$$C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_7NO.$$

Індіканови відповідає формула:



Індікан мочовий (стор. 468.) не є ґлюкозідом.

Сініґрін, Каліумміронат, $C_{10}H_{16}NS_2O_9K$ находиться в насінню чорної ґірчиці, Sinapis nigra, теж Brassica napus і и.; діланням ензіму мірозіну, який є також в насінню, розщеплюється сініґрін на ґірчичний олій (стор. 273.) цукор і $KHSO_4$:

$$\underset{\text{сініґрін}}{C_{10}H_{16}NS_2O_9K} + H_2O = \underset{\text{ґірчич. ол.}}{C_3H_5 \cdot CNS} + \underset{\text{ґлюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + KHSO_4.$$

Сінігрінови відповідає формула;

$$\begin{array}{l} O-SO_2\cdot OK \\ | \\ C-S\cdot C_6H_{11}O_5 \\ || \\ N-C_3H_5. \end{array}$$

Сінальбін $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}\cdot 5H_2O$ є анальоґічний ґлюкозід з білої ґірчиці, Sinapis alba. Розщеплюється мірозіном анальоґічно, але тут витворюється замість ґірчичного олію сінальбінґірчичний олій, т. є. р-оксібензільізотіоціанід $C_6H_4<^{OH}_{CH_2\,NCS}$, а замість каліумбісульфату сінапінбісульфат $C_{16}H_{24}NO_5\cdot HSO_4$.

Сінапін є естер холіну $N(OH)(CH_3)_3\cdot C_2H_4\cdot OH$ і сінапінової кислоти, т. є. діметільпіроґалльольакрільової кислоти:

$$C_6H_2\begin{cases} OH \\ O\cdot CH_3 \\ O\cdot CH_3 \\ CH{=}CH-COOH. \end{cases}$$

Сінальбін має структуру:
$$\begin{array}{l} O{-}SO_2\cdot O\cdot C_{16}H_{24}NO_5 \\ | \\ C{-}S{-}C_6H_{11}O_5 \\ || \\ N{-}CH_2{-}C_6H_4\cdot OH. \end{array}$$

Оба ґірчичні олії мають дуже острий смак і витворюють на шкірі міхурі.

Сапоніни. Уже давно відділено з коріня терлича звичайного, Saponaria officinalis злуку, яка в деякім напрямі виказує подібні прикмети як мило (sapo), котру з цеї причини названо сапоніном. Новійші досліди показали, що подібні матерії є дуже розповсюджені в ростинах (помічено їх у не менше як у 60 родин і 400 родів моно- і дікотелідонів і також у кріптоґамів). Хемічні, фізикальні і фізіольоґічні прикмети сапонінів є кваліятівно дуже подібні, але квантітатівно дуже ріжні. У воді розпускаються сапоніни — з винятком декотрих — легко; розчини ці витворюють сильну піну, є колльоідальні, емульґують і з цеї причини уживають сапонінових ростин до праня замість мила; мають прикмету, що перешкоджують крісталлізації крісталлічних злук і твореню осадів суспендованих матерій. Порошки їх спричинюють шкрабання в горлі, чихання, слізіння; розпускають червоні кровні тілка; найбільша часть їх є отруйлива.

Хемічно не є сапоніни достатонно досліджені; вони є глюкозіди, але є між ними дуже ріжні злуки, які мабуть ані не належать до одного гомольогічного ряду. Їх формули є ріжні, папр. $C_{17}H_{26}O_{10}$ (сенеґін, квілляя-сапотоксін, ґіттаґін і и.), $C_{19}H_{30}O_{10}$ (квілляя-сапонін) ітд.

Ґлюкозіди дігіталіс. Наперстник червоний, Digitalis purpurea є від давна знаний як отруйлива ростина і від 17. віку уживається єго в терапії (звільняє діяльність серця). Препарати, вироблені з листя а також з насіння ростини названо **„дігіталін-ом“,** але відповідно до матеріялу, з якого були вироблені, і способу виробу ріжняться значно між собою. В торговлі є такі досить значно ріжні препарати: німецький дігіталін і французькі дігіталіни (Homolle і Nativelle). З листя наперстнику вироблено 8 ґлюкозідів, з котрих мають терапевтичний учинок:

дігітонін $C_{27}H_{46}O_{14}\cdot 5H_2O$; при розщепленню витворює ґлюкозу і ґаляктозу,

дігіталін $C_{35}H_{56}O_{14}$; витворює при розщепленню d-ґлюкозу і дігітальозу $C_7H_{14}O_5$, аморфну, до цукру подібну масу,

дігіталеін не є ще поки що близше досліджений хемічно; є аморфна маса,

дігітоксін $C_{34}H_{54}O_{11}$ є найбільше отруйливий; витворює при гідролізі цукор дігітоксозу $C_6H_{12}O_4$.

Гесперідін $C_{50}H_{60}O_{27}$ е дуже розповсюджений у помаранчеватих (Aurantiaceae) і вирабляється найліпше з незрілих, ґірких помаранч. Творить безбарві мікроскопічні голочки, т. таня = 251°, розпустні в алькоголю, мало розпустні у воді, нерозпустні в етері.

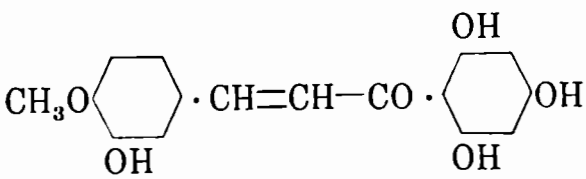
При ґідролізі кислотами розщеплюється иа рамнозу, d-ґлюкозу і гесперетін:

$$\underset{\text{гесперідін}}{C_{50}H_{60}O_{27}} + 2H_2O = \underset{\text{рамноза}}{C_6H_{12}O_5} + 2\underset{\text{d-ґлюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 2\underset{\text{гесперітін.}}{C_{16}H_{14}O_6}$$

Гесперітін розкладається при варенню з алькаліями на кислоту гесперітінову (ізоферульову) т. є метільетер кавової кислоти (стор. 387.), і фльороґлюцін:

$$\underset{\text{гесперетін}}{C_{16}H_{14}O_6} + H_2O = \underset{\text{гесперітін. кисл.}}{C_{10}H_{10}O_6} + \underset{\text{фльороґлюцін}}{C_6H_6O_3}$$

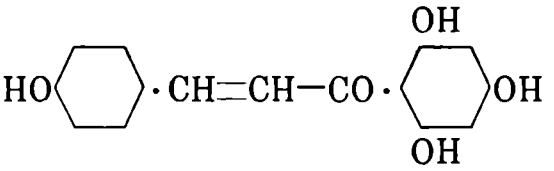
Гесперітін має отже формулу ненасичиного оксікетону:



Нарінґін (авранціін) $C_{21}H_{26}O_{11} \cdot 4H_2O$ находиться в ріжних орґанах Citrus decumana, особливо в цвітах. Творить цитроновожовту, кристаллічну масу, т. таня = 171°, розпустну в горячій воді і алькоголю за вару.

Розрідженими кислотами розкладається на нарінґенін, грозновий цукор і рамнозу.

Нарінґенін $C_{15}H_{12}O_5$ розкладається при загріванню з лугом на фльороґлюцін і паракумарову кислоту (пор. стор. 387), так що відповідає єму структура:



Кверцітрін $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 2H_2O$ находиться в корі красильного дуба (Quercus tinctoria), яка находиться в торговлі під назвою, „кверцітрон“ і служить до барвлення. Теж в инших ростинах є значно розповсюджений.

З кипячої води або з алькоголю кристаллізує в лискучих ясножовтих голочках або листочках, т. таня = 168°.

Розрідженими кислотами гідролізується на кверцетін і рамнозу:

$$\underset{\text{кверцітрін}}{C_{21}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{кверцетін}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{рамноза.}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Кверцетін (мелєтін, кварцетінова кислота) находиться теж готовий в дуже численних ростинах; є деріватом флявону (стор. 487).

ПОКАЗЧИК РІЧЕЙ.

А

Авксохроми 346.
Авранціін 560.
Аврін 423.
Авріни 418.
Аврінові барвники 423.
Автоінтоксікація 300.
Автооксідація кетенів 107.
Авторацемізація 193.
Агар-агар 235.
Адділія ацетілєнів 43.
Аденаза 244, 298.
Аденін 244, 292, 294, *297*, *298*.
Адіпінова кислота *187*, 197, 396.
Адіпінові кислоти 187.
Адіпоцеллюльози 257.
Адоніт 157.
Адреналін 361.
Aether 74.
Aether aceticus 127.
Aethylum chloratum 51.
Азеляінова кислота 123, 188.
Азеляон 188.
Азіди кислот 137.
Азіни 501.
Азобарвники 335, 339, *341*, 437.
Азобензоль 326, 329, *335*, 346.
Азове скуплення 345.
Азоімід 137.
Азозлуки 309, *335*.
Азокармін 508.
Азоксібензоль 326, 329, 333, *334*, 335, 346.
Азоксізлуки 309, 334.
Азоксіни 509.
Азоксіскуплення 345.
Азолі 472.
Азотометр *7*.
Азульмінова кислота 264, 265.
Азурін 368.
Аіроль 390.
Аконін 549.
Аконітін 549, 550.
Aconitinum anglicum 550.
„ gallicum 550.
„ germanicum 550.
Аконітова кислота 198, 199.
Акрідін 499, 500.
Акрідінова жовтка 500.
Акрідінова кислота 500.
Акрільгідразін 474.
Акрільова кислота 105, 119, 121, 122, 140, 141, 205.
Акроза 154.
α-акроза 227, 237.
Акролєін *70*, *105*, 130, 474, 493.
Акролєінанілін 493.
Актівування зімоґенів 243.
Алізарін *443*, 444, 556.
Алізарінбордо 445.
Алізаріннатріум 449.
Алізарінціанін 445.
Аліментарна ґлюкозурія 232.
Аліфатичні злуки 22, 25.
Аліфатичний ряд 27.
Аліфатично-ціклічні злуки 300.
Аліціклічні злуки 300.
Аллєльотропна мішанина 181.
Аллєни *41*, 42, *71*.
Аллєнкарбонові кислоти 124.
Аллілєн 45, 46, 314.
Allylii sulfocyanidum 274.
Аллільальдегід 105.
Аллільалькоголь *70*, 105, 119.
Аллільалькогольозонід 70.
Аллільанілін 493.
Аллільйодід 70.
Аллільовий гірчичний олій 274.
Аллільоцтова кислота 127.
Аллільпірідін 489, 516.
Аллільтріціанід 198.
Альльоза 222, 233.
α, β-альльокріптопін 549.
Альльокротонова кислота 121.
Альльоксан 287, 288, 289, 290.
Альльоксантін 287, *289*.
Альльоксурові засади 296.
Альльоцинамонова кисл. 381.
Аллянтоін 289, 290.
Aloë 445.
Альбуміноіди 208, 386.
Альдегідаміни 97.
Альдегідаммоніаки 97.
Альдегідів доказування 98.
„ конституція 92.
„ номенклятура 100.
Альдегідів і кетонів виріб 93.
Альдегідіміди 97.
Альдегідіни 333.
Альдегіди 35, 49, 58, 60. 73, 76, 91, 100.
Альдегіднатріумсульфіти 95, 154.
Альдегідобензоова кислота 389.
Альдегідове скуплення 58.
Альдегідові живиці 98.
Альдегідокетони 176.
Альдегідокислоти 165.
Альдегідопропіонова кислота 165.
Альдегідотетрагідроксімонокарбонова кислота 173.

Альдегідціангідріни 160.
Альдіміни 374.
Альдіни 504.
Альдогексоза 216, 217, 221, 222, 224, 231, 232.
Альдогептози 216.
Альдодіози 216.
Альдози 166, 216, 221, 224.
Альдоксіми 96.
Альдоль 98, 105.
Альдольова кондензація 98, 227.
Альдонові кислоти 166, 196, 222.
Альдопентози 216, 222, 228.
Альдотріоза 216.
Алькалісинька 423.
Алькаліцеллюльоза 259.
Алькальоіди 392, 513 і далі.
„ аконітові 549.
„ білої чемериці 547, 548.
Алькальоіди гліоксільові 514, 515, 516.
Алькальоіди ізохінолінові 514.
Алькальоіди іпекакуанги 550.
Алькальоіди калябарові 548.
Алькальоіди квебрахо 548.
„ лубінів 532.
„ осінньої пізноцвіту 548.
Алькальоіди піридінові 514, 516.
Алькальоіди пірролідінові 514, 518, 519.
Алькальоіди пурінові 514.
„ сабаділлі 547.
„ солянацеїв 526.
„ спорцеві 550.
„ тропанові 518, 519.
„ фенантренові 514.
„ хел донієві 549.
„ хінолінові 514, 532.
Алькальоідові реактіви 514.
Алькаптонурія 389.
Алькілєнбензоль 317.
Алькілєндіаміни 147, 150.
Алькілєни 35.
Алькілєноксіди 146.
Алькілі 28.
Алькільарсіни 89.
Алькільацетілєн 315.
Алькільгальоґени 31, 79.
Алькільгідразіни 90.
Алькільгідроксільаміни 85, 91.
Алькільґуанідін 283.
Алькільдіазозлуки 91.
Алькільдітіокарбаматові аміни 273.
Алькілізокарбаміди 282.
Алькіліндоль 466.
Алькілкарбаміди 282.
Алькілкарбонові кислоти 111.
Алькільмагнезіумгаліди 60 111.
Алькільмальонестери 185.
Алькільмочовини 282.
Алькільнітрати 79.
Алькільнітріти 79.
Алькільовані аміди 135.
Алькільові злуки бору та сіліція 90.
α-алькільоксіхінолін 495.
N. алькіль-α-оксіхінолін 495.
Алькільполісульфіди 76.
Алькільсукцінові кислоти 464.
Алькільсульфатові кислоти 78.
Алькільсульфґіпрати 75.
Алькільсульфіди 75.
Алькільфосфіни 89.
Алькільцинкйодіди 53.
Алькільціаніди 138.
Алькіни 43, 489.
Алькоголі 35, 49, 97, 102, 107.
Алькоголі більшвартісні 199.
Алькоголі двоситні 40, 143.
Алькоголі насичені 55.
„ ненасичені 55, 70, 71.
„ нормальні 56.
„ одновартісні 54.
„ пятивартісні 150.
„ семивартісні 158.
„ тровартісні 153.
„ шестивартісні 157.
„ чотировартісні 156.
Алькоголів хемічні прикмети 55, 56, 59.
Алькоголічне кчашення 59, 64, 239, 241, 249.
Алькогольоальдегіди 159, 216.
Алькогольокетоальдегіди 220.
Алькогольокетони 216, 212.
Алькогольокислоти 159, 375.
Алькогольоксідази 245.
Алькоголяза 243.
Алькоголяти 71.
Альтроза 239.
Альфілі 28.
Алюмініумацетат 116.
Aluminium aceticum solut. 116.
Aluminium borico-tannicum 394.
Алюмініумтаннат 394.
Аляніль-алянільґліцін 214.
Алянільґліцін 214.
d-аляніль-l-лєвцін 214.
Аляніни 207.
Аманітін 148.
Амігдалін 239, 264, 371, 388, 551, 553, 554, 555.
Амігдаляза 553, 554.
Амідальфанової кисл. 281.
Амідіни 136, 137.
Аміди 94, 133.
Аміди вугляної кислоти 278.
Аміди кислот 96, 107, 133.
Аміди оксікислот 166.
Амідо-азобарвники 348.
Амідо-азобензоль 332, 342, 348, 508, 509.
Амідоазозлуки 333, 342, 347.
Амідоантрахінони 445, 446.
Амідоацетфенетідін 359.
о-амідо-бензіль-метілкетон 466.
о-амідобензоіль муравинна кислота 469.
Амідобензоль 327.
о-амідобензольальдегід 493.
Амідобензольсульфокислота 350.
о-амідобензоова кислота 470.
Амідовугляна кислота 278.
Амідогідрофенантренхінон 449.
р-амідодіметільанілін 332.
Амідодіфенілі 412.
α-амідо-β-імідазоль-пропіонова кислота 480.
α-амідокетони 504.
Амідокислоти 201.
γ- і δ-амідокислоти 205.
Амідоміґдалова кислота 468.
Амідонафтолі 438.

1-амідо-2-нафтоль-6-сульфокислота 437.
Амідонафталінсульфокислота 349, 437.
Амідооксіантрахінон 445.
Амідооксіми 137.
Амідотріфенільметани 418.
ms-р-амідофеніль-3-амідоакрідін 501.
Амідофенільоцтові кислоти 380.
Амідофеноль 314, 326, 358, 362, 368, 509.
о-амідохльор-стіроль 465.
Амідулін 255.
Амідхльоріди 135.
Амілєн 38, 317.
Амілєнгідрат 62, 69.
Амілєноль 385.
Amylenum hydratum 69.
Amylenum nitrosum 79.
Amylum solubile 255.
Аміль 28.
Амільалькоголі 64, *68*, 437.
Амільалькоголь активний 62, 69.
Амільалькоголь нормальний 62.
Амільалькоголь терціарний 69.
Амільамін 87.
Амільнітріт 79.
Амільодекстрін 255, 256.
Амільоза 254, 255, 256.
Амільоід 257.
Амінолітичні ензіми 256.
Амільопектін 254.
Амілюм 254.
Аміляза 243, 244,
Амінів фізикальні властивости 88.
Аміни 81, *83*, 88, 97, 107, 138.
Аміни примарні і секунд. 60, 73.
Аміни ґліколів 146.
α-аміно-альдегіди 504.
р-і-о-аміно-аріларсінові кислоти 351.
Аміно-бензоль 327.
Амінобензоові кислоти 378.
α-аміно-бутільоцтова кислота 207.
Аміно-бутан 87.
Аміно-валєріанові кислоти 207.
β-аміновалєріальдегід 491.
1-аміногексадекан 87.
1-аміногексан 87.
Аміногексози 238.
1-аміногептадекан 87.
1-аміногептан 87.
Аміноґлікольова кислота 161.
α аміноґлютарова кислота 209.
1-амінодекан 87.
о-амінодіфенільметан 500.
Амінодіфентіазін 510.
6-аміно. 2, 8-діхльорпурін 298.
1-амінододекан 87.
Аміноетан 87.
Аміноетанова кислота 206.
Аміноетансульфокислота 209.
Аміноетільалькоголь 147.
4 β-аміноетільгліоксалін 515.
α-аміно-β-ізовалєріанова кислота 207.
α-аміно-ізокапронова кислота 207.
α-аміно-β-імідазольпропіонова кислота 213.
α-амінокапронова кислота 208.
Амінокапронові злуки 207.
Амінокарбонові естери 142.
Амінокарбонові кислоти 143.
Амінокислоти 201.
α-амінокислоти 204.
β-амінокислоти 205.
Аміномасляні кислоти 207.
γ-амідомасляна кислота 205.
Аміометан 87.
1-аміно-2-метільпропан 87.
2-аміно-2-метільпропан 87.
α-аміно-β-оксіглютарова кисл. 209
α-аміно-2-оксіпірімідін 504.
α-аміно-β-оксіпропіонова кисл. 208.
2-аміно-6-оксіпурін 294, 297.
Аміноксифенільарсін-оксід 353.
Амінооцтова кислота 201, 206.
1-амінопентадекан *87*.
1-амінопентан 87.
Амінопірідини 489, 520.
1-і-2-амінопропан 87.
α-амінопропіонова кисл. 203, 207.
β-амінопропіонова кисл. 205, 207.
6-аміно-пурін 294, 298.
α-аміно-β-сульфопропіонова кисл. 211.
р-амінотетрафенільметан 427.
α-аміно-β-тіопропіонова кисл. 210
о-амінотіофеноль 509.
р-аміноґріфенільметан 427.
Амінофеназіни 507.
р-аміно-феніль-арсінова кисл. 352.
о-аміно-фенільоцтова кисл. 468.
Амінофенолі 368.
р-амінофеноль 343, 366.
α-аміно-β-хльорпропіонова кисл. 210
о-аміноцинамонова кисл. 495.
аміно-янтарова кисл. 208.
Аммелід 275.
Аммелін 275.
Аммоніумацетат *116*, 134.
Ammonium aceticum solutum 116.
Аммоніові засади 83, *88*.
Аммоніумізоціанат 270, 280.
Аммоніумроданат 283, 285.
Аммоніумсукцінат 186.
Аммоніумформіат 265.
Аммоніумціанід 266.
Амфінафтохінон 438, 439.
Аналіза органічних злук 2.
Аналіза квалітативна 3.
„ квантітативна 3.
Анальген 495.
Ангалін 515.
Ангідрід ґлікольової кисл. 162.
Ангідрід діґлікольової кисл. 162.
Ангідрід оцтової кислоти 126, 221, 249, 387.
Ангідрід янтарової кисл. 183.
Ангідріди аромат. сульфокислот 350.
Ангідріди ґліколів 146
Ангідріди кислот 125.

Ангідро-екгонін 525, 530.
Ангелікова кислота 122.
Андріяк 542.
Анізін 358.
Анізова кисл. 385.
Анізоль 356, 385.
Анілін 50, 219, 220, 325, 326, 327, *328*, 329, 330, 333, 335, 336, 341, 342, 343, 351, 352, 367, 414, 415, 420, 421, 462, 465, 471, 493, 509.
Анілінацетат 230.
Аніліни 327 і далі.
Анілінова жовтка 348.
Анілінова синька 422, 423.
Анілінова чернь 329, 367, 368.
Анілінхльорід 330, 331, 337, 842, 427, 508, 509.
Анілінхльоргідрат 330, 331, 337, 342, 427, 508, 509.
Анімальний сініструн 262.
Анітоль 359.
Антівинна кислота 190, 191, 192, 195.
Антідіазобензолькаліум 337.
Антідіазогідрати 340.
Антідіазозлуки 337.
Антіпірін 178, 341, 476, 477, *478*.
Антіпірінсаліцілят 478.
Антіподи оптичні 15.
Антітоксіни 153.
Антіфебрін 329.
Антрагідрохінон 443.
Антраглюкозіди 557.
Антразін 506.
Антранільова кислота *378*, 379, 382, 470, 479.
Антрапурпурін 445.
Антрахінон *442*, 443, 444, 445.
Антрахінонмоносульфокислота 444.
Антрахіноноксім 443.
Антрахінонсульфокислота 443, 444.
Антрацен 315, 430, *441*, 442, 443.
Антраценгексагідрід 442.
Антраценова синька 445.
Антраценовий олій 315, 441.
Антраценпергідрід 442.
Апігенін 487.
Апоатропін 527.
Апоморфін 541, 544, 546.
Апоморфінбромметілят 547.
Апосафранін 508.
Апосафранінхльорід 508.
Арабани 228.
Арабанова кислота 166, 223, 230.
Арабіноза 157 167, 196, 225, 229, *230*, 235, 238, 261, 461.
d-арабінозамін 238.
Арабіт *157*, 230.
Арабська гума 230.
ар-алкілгалоіди 322.
ар-алкільові злуки 310.
Арахінова кислота 113.
Арбутін 553.
Аргентоціанід 266.
Аргіназа 212, 244.
Аргінін 211, *212*, 213, 244, 284.
Арілі 310.
Арільгальоіди 322.
Арільгальоіди 339.
Арільові злуки 310.
Арістоль 360.
Аріцін 533.
Ароматичні альдегіди 370, 375.
Ароматичні алкоголі 369, 375.
Ароматичні арсінові кислоти 351.
Ароматичні вуглеводні 31.
„ гідразіни 340.
„ злуки 22, 300—308 і далі.
Ароматичні карбонові кислоти 374.
Ароматичні кетони 372.
„ нітрілі 375.
„ нітрозлуки 324 і далі.
„ оксікислоти 359.
„ сульфокислоти 349.
Ароматичнний ряд 308 і далі.
Арсанільова кислота 352.
Арсендіметіль 89.
р.-арсеноанілін 352.
Арсенування 352.
Арсіни 88.
Асептоль 357.
Асімметричний атом вугля 15.
Асімметричні злуки 312.
Аспарагін 209.
Аспарагінова кислота 208.
Аспідоспермат 548.
Аспідоспермін 548.
Аспірин 385.
Асфальт 33.
Атоксіль 352.
Атропа-алькальоіди 459.
Атропамін 523, 526, *527*, 528.
Атропін 302, 381, 389, 522, 523, *526*, 527, 529, 530.
Atropinum sulfuricum 527.
Атропова кислота 380, 381.
Ахроодекстрін 526.
Аценафтен 439.
Ацеталь 97, 101, 102.
Ацетальдегід 24, 44, 47, 59, 60, 64, 76, 91, 93, 95, 97, 98, 99, *101*, 105, 154, 160, 168, 255, 338, 344, 371, 443, 516.
Ацетальдегіднатріумсульфіт 95.
Ацетальдегідціангідрин 95.
Ацетамід 86, 134, 135, 138.
Ацетамідхльорід 136.
Ацетамідін 136.
Ацетангідрід 259, 511.
Ацетанілід 329.
Ацетат вапня 93.
Ацетат гліколю 145.
Ацетати 116, 417.
Ацетат кальція 343.
Ацетатовий шовк 261.
Ацетгідроксімхльорід 80.
Ацетілен 41, *43*, 45, 66, 71, *101*, 314, 321, 474, 488.
Ацетілєнбензоль 317, 321.
Ацетілєндікарбонова кислота 190.
Ацетілєнів аддіція 43.
„ полімерізація 43.
„ характерист. реакція 43.
Ацетілєнкарбонові кислоти 124.
Ацетілєнові вуглеводні 25.
Ацетіль 112.
Ацетільацетон 169, *170*, 171, 176, 344.
Δ1-ацетіль-(1)-ізопропіль-(3)-цікльопентан 410.
Ацетількумарова кислота 387.
Ацетільмочовина 285.
Ацетільмуравинна кисл. 174.
Ацетільовані альдози 246.
Ацетільові дерівати целлюльози 259.
Ацетільоцтова кислота 179, 180.

Ацетільпропіонова кисл. 174, 180.
Ацетільсаліцільова кисл. 385.
Ацетілхлорід 108, 109, *125*, 147, 246, 342, 343, 385, 417.
Ацетільціанід 174.
Ацетімідоетільетерхлоргідрат 136.
Ацетіни 155.
Ацето-о-амідобензальдегід 505.
Ацетоацетестер *175*, 176, 177, 178, 181, 200, 503.
Ацетоацетестерфенільгідразін 179.
Ацетоацетестер-Na 178.
Ацетогальогенгідроза 246.
Ацетоксім 80.
Ацетомонокарбонова кислота 174.
Ацетон 43, 49, 63, 67, 95, 96, *102*, 105, 106, 144, 146, 170, 171, 174, 176, 306, 314, 317, 344, 352, 404, 484, 485.
Ацетоннатріумсульфіт 95.
Ацетондікарбонові кислоти 199, 200.
Ацетондіоксальєстер 484.
Ацетонільацетон *171*, 178. 344, 466.
Ацетонітріль 85, 135, 136, 137, 138.
Ацетонурія 104.
Ацетонціангідрін 96.
Ацетосульфатцелюльози 260.
Ацетохлор-α-глюкоза 246.
Ацетофенон 372, 373.
Ацетоцтова кислота 174.
Ацетоцтовий естер 95, 111, *175* 453, 477, 478.
Ацетоянтаровий естер 182.
Acetum aromaticum 116.
Acetum scillae 116.
Acetum lithargyri 117.
Ацет-р.-фенетідін 359.
Аціділі 112, 124.
Аціли 112.
Аціділхлориди 124.
Acidum aceticum 114.
Acidum aceticum concentratum 116.
Acidum aceticum dilutum 116.
Acidum aceticum glaciale 116.
Acidum aceticum pyrolignosum 115.
Acidum benzoicum e resina 376.
Acidum benzoicum e toluole 376.
Acidum butyricum 117.
„ carbolicum 356.
„ citricum 199.
„ formicicum 114.
„ lacticum 163.
„ oxalicum 183.
„ pyrogallicum 363.
„ racemicum 195.
„ salicylicum 384.
„ succinicum 186.
„ tannicum 394.
„ tartaricum 193.
„ uricum 295.
Ацінітропараффіни 82.
Аяколь 361.

Б

Байци 347.
Барбітурова кислота 229, *287*, 462, 502.
Барвники 346.
Барвникова аммоніова засада 418.
Баріумдіфенільацетат 430.
Bacillus acidi lactici 162.
„ „ laevolactici 163.
Bacillus butyricus 117.
Bacterium aceti 115.
Bacterium coli 250.
Бегенова кислота 113.
Бездимний порох *155*, 260.
Беллядонін 523, 526, 527, 528.
Бензальдегід 264, 355, 369, *371*, 374, 388, 416, 419, 427, 428, 486, 501, 554, 555.
Бензальдегідоксім 372.
Бензальдегідціангідрін 555.
Бензальхлорід 324, 371, 416, 427.
Бензамід 377.
Бензамідін 511.
Бензантіальдоксім 372.
Бензгідроль *373*, 414.
Бензідін *335*, 347, *412*.
Бензідінове переміщення 335.
Бензіль 428.
Бензіліденетільамін 499.
Бензільалькоголь 354, *369*, 413.
Бензільамідоацетальдегід 498.
Бензільамін 327, *330*.
Бензільбензоль 413.
Бензільбензоові кислоти 414.
α,-β,-γ-Бензільдіоксіми 429.
Бензільмагнезіумбромід 427.
Бензільмагнезіумхлорід 323.
α- і γ-Бензільмоноксіми 429.
Бензільморфін 543.
Бензільова кислота 414, 429.
Бензілхлорід 322, *324*, 330, 370, 427.
Бензілфенілкетон 428.
Бензілфіолєть 422.
Бензімідазолі 481.
Бензін 32.
Бензоани 376.
Бензоати 376.
Бензоат кальція 373.
Бензодіазіни 505.
Бензозоль 362.
Бензоільацетестер 176.
Бензоільбензоові кислоти 414, 442.
Бензоільгваяколь 362.
Бензоільгліколь 206, 377.
Бензоільгліоксалін 481.
Бензоільекгонін 529, 530.
Бензоільекгонінметільестер 524, 529.
Бензоільмуравинна кисл. 389.
γ-Бензоільоксіпропіль 531.
Бензоільоцтова кислота 389.
Бензоільпіперідін 491.
Бензоільсаліцін 554.
Бензоільтірозін 386.
Бензоіль-ψ-тропеін 529.
Бензоільфенілкарбіноль 428.
Бензоілхлорід 212, *377*, 378, 511
Бензоільціанід 389.
Бензоіни 371, *428*.
Бензоксазолі 358.
α-Бензоксазольетеніль-амідофеноль 358.

Бензоль 43, 54, 106, 302, 308, 309 і далі, *315*, 338, 341, 344, 349, 350, 372, 373, 375, 383, 395, 396, 398, 413, 416, 432, 442, 447, 451, 464, 471, 479, 484.
Бензольгексакарбонова кислота 383.
Бензольдіазоніумгідроксід 336, 337.
Бензольдіазоніумнітрат 337.
Бензольдіазоніумпербромід 339.
Бензольдіазоніумсульфат 337.
Бензольдіазоніум сульфокислота 348, 351.
Бензольдіазоніумхльорід 337, 340, 342, 348.
Бензольдікарбонові кислоти 381, 383.
Бензольдісульфокислоти 337, 350, 361.
Бензольіндулін 509.
Бензолькарбонові кисл. 309.
Бензольметіляль 371.
Бензольова теорія 311.
Бензольове ядро 308.
Бензольові злуки 22, 300 і далі.
Бензольсульфамід 350.
Бензольсульфозлуки 86.
Бензольсульфокислоти 309, 350.
Бензольсульфохльорід 86
Бензольтрікарбонові кислоти 383.
Бензонітріль 350, 372, 378, 491, 511.
Бензоова кислота 177, 204, 206, 211, 317, 355, 369, 370, 374, *376*, 378, 378, 379, 400, 422, 443, 530, 554.
Бензопіразолі 479.
Бензо-α і-β-пірідін 492
Бензопіррольові злуки 465.
Бензопірони 484, 486.
Бензопурпурін 412.
Бензотріхльорід 324, 376.
Бензофлявіни 500, 501.
Бензофенон *373*, 413, *414*, 417.
Бензофенонфенілімід 345.
Бензофуранові злуки 463.
Бензохінон 365.
Бенз-сінальдоксім 372.
Берберін 540.
Берлінська синька 264, *267*.
Бетаін *150*, 205, 206, *207*, 490, 513.
Бетаінові формули 204.
Бібріхівський багор 343, 349.
Біліневрін 148.
Більшвартісні алькоголі 217.
Bindschedler'ова зелень 367.
Біротація 225.
Біурет 281.
Біуретова реакція 281.
Блювний камінь 194.
Бордо В. 437.
Борнеокамфора 408.
Борнеоль 406, 407, *408*, 409.
Борнільхльорід 406, 407.
Брага 65.
Брассідінова кислота 122, 123.
Брилянтова зелень 420.
Бромацетоглюкоза 552.
о.-Бромбензільбромід 447.
Бромбензоль *323*, 331, 356, 376, 442, 447.
Бром-(4)-бутанова-(1) кислота 140.
γ-Бромвалеріанова кисл. 140.
Бромдіетільацетамід 135.
Бромдіоксібензоова кисл. 390.
Брометан 52.
Брометіль 51.
Брометільбензоль 321.
Броміди кислот 125.
Бромізокапронільгліцін 214.
р.-Бром-ізо-пропіль-бензоль 367.
Бромкумалінметільестер 462.
α-Бромкумарін 463.
Броммальонова кислота 190.
α-Бромметільнафталін 439.
Бромнітрозопропан 80.
Бромоформ 50.
Бромпропільмальонестер 459.
Бромпропіонільгліцін 213, 214.
Бромпропіонільхльорід 207.
Бромпропіонова кислота 207.
Бромсубстітуовані кисл. 139.
3-Бромпропан 522.
Бромціанід 269.
Бруцін 536, 537.
Буккокамфора 401, 406.
Бульбокапнін 541.
Бульбокапнінові алькалоіди 541.
Бурштинова кислота 186.
Буряковий цукор 247.
Бутан 24, 178.
Бутан нормальний 28, 29, 56.
Бутаналь 99.
Бутандіаль 168.
Бутандікислота 186.
Бутандіольдікислота 191.
Бутандіоль 170.
Бутанова кислота 117.
Бутанолід 166.
Бутаноль (1) : (2) 62, 68.
Бутанольдікислота 191.
Бутанон 103.
3-Бутанонова кислота 174.
Бутантетроль 156.
Бутен (1) : (2) 38.
ціс-Бутендікислота 188.
Бутеніль-діметільамін 458.
Бутенільтріметільаммоніум гідроксід 458.
α- і β-Бутілєн 36.
Бутілєн нормальний 38, 39.
2-3-Бутілєн-гліколь 170.
Бутіль 28.
Бутільальдегід 24.
Бутільалькоголь 24, 64, 67.
Бутільалькоголь норм. 56, 57, 62, *68*.
Бутільалькоголь секунд. 62, *68*.
Бутільалькоголь терціарн. 59, *68*.
Бутільамін нормальн. 87.
„ секундарн. 87.
Бутільамін терціарн. 81, 87.
Бутільацетілєн 45.
Бутільхльорід 24, 52.
Бутіни (1) і (2) 45.
Бутіральдегід 129.
„ нормальн. 99.
Бутірати 117.

Бутіріль 112.
Бутірін 117.
Бутіробетаін 206.
γ-Бутіроляктам 205.
Бутіроляктон 161, 164, 165, 206.

В.

Вазелін 32, 33.
Вакуовий дьоготь 396.
Валеральдегід нормальн. 99.
Валеріанова кислота 112, 113, *117*, 185.
Валерілен 45.
Валерільваяколь 362.
Валерільфенетідін 359.
γ-Валероляктон 165.
d-Валін 68, 207, 208.
Ванілін 374.
Вапяне мило 131.
Varrentrapp'a і Will'a метода визначування азоту 8.
Вевелліт 183.
Везувін 348.
Везувінова реакція 333.
Weidel'a реакція 504.
Вератрідін 547.
Вератрін 547.
Вератрумова кислота 538.
Верональ 288.
Вероналнатріум 288.
Whevellit 183.
Відчинені ланцюги 21.
Візмутгаллят 390.
Візмутіни 90.
Візмутоксійодідгаллят 390.
Bismutum subgallicum 390.
Вікторія зелень 419.
Вікторія жовтило 360.
Вікторія оранж 360.
Вінільалькоголь 70, 74.
Вінільбензоль 321.
Вінільбромід 43, 51, *53*.
Вінільоцтова кислота 121, 123.
Вінільхльорід 53.
Вінільтріметіламмоніумгідроксід 150.
Віридінін 153.
Віск звичайний 128.
Віск земний 31.
Віскоза 259.
Віскозовий шовк 261.
Вітальна сила 1.
Віцінальні злуки 312.
Віцінальний тріазоль 482.
Виріб амінів 84.
„ етерів 72.
„ кавчуку 306.
„ спірту 65.
„ спірту з ацетіл. 66.
„ циклопараффінів 301.
Визначування квантітат. сірки 8.
Визначування квантітат. фосфору 8.
Винан антімоніло-калійовий 194.
d-Винан-d-коніїну 517.
Винан натріокаліовий 194.
Винани 193.
Винна кислота 49, 174, 186, 191, 517.
d-Винна кислота 193.
l-Винна „ 194.
r-Винна „ 194.
Винний камінь 193, 194.
Виснажне метілювання 458, 491.
Висші масні кислоти 118.
Витворення олефінів 41.
Власности гальогенсубстітуованих кислот 141.
Власности гліколів 145.
Власности фізикальні одновартісних насичених алькоголів 63.
Водяна синька 423.
Волеміт 158, 239.
Волемоза 239.
Воски 114, *118*, 127.
Вугльоводани 215.
Вугльоводні 23, 27, 406.
„ ароматичні 31.
„ ацетілєнові 25.
„ етілєнові 25.
„ метілєнові 39.
„ насичені 27.
„ ненасич 27, 35
Вугльоводні ненасичені C_nH_{2n-2} 41.
Вугльоводні ненасичені C_nH_{2n-4} 44.
Вугльоводні ненасичені C_nH_{2n-6} 44.
Вугльоводні нормальні 27.
Вугльогідрати 215.
Вугля ланцюги 11.
Вугляна кислота 276.
Вульканізований кавчук 303.
Вуцін 535, 536.
Вязання етенове 35.
„ етілєнове 35.
Вязання подвійне (атомів вугля) 21.
Вязання потрійне 21.
„ просте 21.

Г

Галіди вугльоводнів 46 і далі.
Галицькі роли 31.
Гальові сполучення ненасичених вугльоводнів 51 і далі.
Гальові субстітуційні продукти 31.
Гальогеналкілі 31, 34, 55, 60, 73.
Гальогенацетілєни 53.
Гальогенгідріни 146.
Гальогенів квантітат. визначення 8.
α-Гальогенкумаріни 463.
Гальоген-масні кислоти 139.
α-Гальогеннафталіни 435.
Гальогенпараффінів номенклятура 48
Гальогенпараффіни 47, 48.
Гамамелі-таннін 393.
Ганжа 67.
Гарбарство 394.
Гарбники 392.
Гедональ 279.
Гексагідробензальдегід 399.
Гексагідробензільалькоголь 399.
Гексагідробензоль 302, 395, 396.
Гексагідробензоова кисл. 400.
Гексагідродіметільнафталін 439.
Гексагідроксібензоль 364.
Гексагідроксімонокарбонова кислота 218.
Гексагідропіразін 151, 504
Гексагідропірідін *152*, 491.
Гексагідротетразін 512.
Гексагідротетраоксібензоова кислота 400.
Гексагідро-m-толюольальдегід 399.
Гексагідрофеноль 397.
Гексагідрофлюорен 415.
Гексагідрофталеві кисл. 400.
Гексагідрохінолін 498.
Гексагідроцімоль 401.
Гексадекан 29, 35, 38.
Гексадеканаль 99.

Гексадеканкислота 113.
Гексадеканоль (1) 62.
Гексадеканова кислота 122.
Гексадекіни (1) : (2) 45.
Гексадецілєн нормальн. 38.
Гексадецільалькоголь нормальн. 62, 69.
Гексадецільамін норм. 87.
Гексадецільацетілєн 45.
Гексадецільбензоль 320.
Гексадієн (1, 5) 44, 168
Гексадієн (2, 4) кислота (6) 124.
Гексадіін (1, 5) 46.
Гексакозаноль (1) 62.
Гексаконтан 29, 30.
Гексаметілєн 31, 300, 302, 396, 397.
Гексаметілєнтетрамін 101.
Гексаметільбензоль 43, 320, 383.
Гексан 28, 308, 310.
Гексан нормальний 29.
Гексаналь 99.
Гексанафтен 302.
Гексангексоли 157.
Гександікислота 187.
2, 5-Гександіон 171.
Гексанітрат целлюльози 260.
Гексанкислота 113, 118.
Гексанові кислоти 118.
Гексаноль (1) 62.
Гексаноль (2) 61.
Гексанони (2) і (3) 103.
Гексаоксігексагідробензоль 398.
Гексаоксідіфеніль 412.
Гексанпентолі 157.
Гексахльорбензоль 324.
Гексени (1) і (2) 38.
Гексілєн нормальний 38.
Гексіль 30.
Гексільалькоголь норм. 62.
Гексільамін норм. 87.
Гексіни (1) і (2) 45.
Гексіти 156, 157, 217, 221.
Гексозани 253, *254*.
Гексози 167, 219, 223, 224, 226, 227, *231*, 245, 253.
Гексолі 156.
Гексонові кислоти 167, 217.
Геліантін 348.
Геліотропін 374.
Геліцін 553, 554.
Геллєбореін 555.
Геллєборін 555.
Гематін 455, 456.
Гематопорфірін 455.
Гемеллітоль 318.
Гемімеллітова кисл. 383.
Геміпірроль 455.
Геміротація 225.
Гемітерпени 400.
Геміцеллюльоза 261.
Гемопірроль 456.
Гемопіррольокарбонова кислота 456.
Генейкозан норм. 29.
Гентріаконтанон (16) 103.
Гентріаконтан 29.
Непгу'ів доказ рівноварт-ности 4-х валєнцій атому вугля 11.
Гептадекан норм. 29.
Гептадекан-кислота 113.
Гептадеканон (9) 103.
Гептадецільамін норм. 87.
Гептадецільова кислота 113.
Гептакозан норм. 29.
Гептакозанон (14) 103.
Гептаметілєн 300, 302.
Гептаметілєнові дерівати 520.
Гептан 28.
Гептан норм. 29.
Гептаналь 99.
Гептанафтен 302.
Гептангептолі 158.
Гептадеканон (2) 103.
Гептанкислота 113
Гептаноль (1) 62.
Гептанони (2) і (4) 103.
Гептанпропеніль (5) 46.
Гептен (1) 38.
Гептілєн норм. 38.
Гептіль 30.
Гепт лєнова кислота 122.
Гептільалькоголь норм. 62.
Гептільамін норм. 87.
Гептільбензоль 320.
Гептіни (1), (2) і (3) 45.
Гептіти 158.
Гептози 219, 239.
Героін 543.
Гесперіден 404.
Гесперідін 559.
Гесперітін 559.
Гесперітінова кислота 559.
Гетероатоми 451.
Гетероксантін 292, 294.
Гетероциклічні злуки 22, 300, 451.
Гігріни 518, 519.
Гідантоін 286.
Гідантоінова кислота 286.
Гідразіди кислот 137.
Гідразіни 90, 137, 339, 501.
о-Гідразінбензоова кисл. 479.
Гідразінгідрат 282, 472.
Гідразобензоль 326, *335*, 340, 412.
Гідразозлуки 335, 434.
Гідразони 91, 219.
Гідракрільова кисл. 163.
Гідраргіріціанід 266.
Hydrargyrum tannicum oxydul. 394.
Гідрастін 499, 537, 538, 540.
Гідр-атропова кисл. 380.
Гідрінден 441.
Гідріндендікарбонова кислота 440.
Гідрінденкарбонова кисл. 441.
Гідроакрідін 500.
Гідроароматичні злуки 395.
Гідробензамід 371.
Гідробензоін 428.
Гідроберберін 541.
Гідровані нафтільаміни 437.
Гідрогідрастін 540.
Гідрогенази 245.
Гідрогенізація олєфінів 39.
Гідроерготоксін 550.
Гідроконхінін 533.
Гідрокотарнін 539, 542, 543.
Гідроксамові кислоти 136.
мета-Гідроксібензоова кислота 385.
пара-Гідроксібензоова кислота 385.
Гідроксікетони 216.
α-Гідроксікислоти 141, 204.
Гідроксільамін 96, 137, 168, 170, 221, 333.
Гідроксіальдегіди 216.
β-Гідроксімасляна кисл. 160, 164.
Гідроксіми 80.
Гігроксімові кисл. — Гідроксамові к.
Гідроксіоцтова кисл. 141, 159.
α-Гідроксіпропільпіридін 489, 516.

α-Гідроксіпропіонова кислота 162.
β-Гідроксіпропіонова кислота 119, 162, 164.
Гідроксіціаніди 160.
Гідроксіцинамонові кисл. 380. 387.
Гідролітичні розщеплювання 243.
Гідропаракумарова кисл. 385.
Гідропірідін 491.
Гідросорбінова кислота. 122.
Гідротерпени 401.
Гідротропідін 520.
Гідрофталеві кисл. 400.
Гідрохінідін 533.
Гідрохінін 533, 535.
Гідрохінон *362*, 364, 365, 553.
Гідрохінонетер глюкози 553.
Гіосціамін 522, 523, 526, 527, 528.
Гіосцін 526, 528, 529.
Нурпоп 373.
Гіпоквебрахін 548.
Гіпоксантін 244, 292, 294, *297*, 298.
Гіппурова кисл. 206, 244, 376, *377*, 378, 386.
Гірчичні олії 273, 557.
Гістамін 480.
Гістідін 213, 480.
Гістозім 244.
Гоматропін 515, 527, 530.
Гоматропінгідробромід 527.
Гомоґентізінова кислота. 389.
Гомольогія 24.
Гомольогічний ряд 24.
Гомольогічні злуки 24.
Гомопірокатехін 362.
Гомотропеїни 530.
Гомофталімід 499.
Гомохелідонін 549.
Гомоцінхонідін 532.
Горденін 515.
Hofmann-ова метода виробу гомольогів аніліну 328.
Грімуча кислота 275.
„ ртуть 276.
Грімуче срібло 276.
Грознова кислота 190, 191, 192, 193, 194.
Грозновий цукор 158, 215, 232, 244, 560.
Гумбольдтін 183.
Гумінові матерії 222.

Ґ

Ґавльтераза 555.
Ґавльтерін 555.
Ґазолін 31.
Ґаллєін 425.
Ґаллізін 251.
Ґалліцін 390.
Gallois-ова реакція 398.
Ґаллюсова кислота 363, 390, 392, 393, 445.
Ґальоіль-β-глюкоза 393.
Ґаляктани 262.
Ґаляктіт 235.
Ґаляктоарабани 254.
Ґаляктоза 158, 167, 180, 223, 225, 226, 228, 230, 233, 235, *236*, 238, 242, 244, 245, 249, 250, 251, 252, 253, 261, 262, 551, 553, 559.
Ґаляктозани 235, 254, *262*.
Ґаляктонова кислота 167, 235, 236.
Ґаляктоксіляни 254.
Ґваяколь 361, 363.
Ґваяколь карбонат 362.
Ґенціаноза 251, 252.
Ґенцібіоза 251, 252.
Ґеозот 362.
Ґеометрична ізомерія 18.
Ґеометрична ізомерія злук вугля з азотом 20.
Ґераніаль 105.
Ґераніоль 71.
Ґіттагін 559.
Ґлікоґен 233, 250, 251, *256*, 257.
Ґлікоза = Ґлюкоза.
Ґлікозіди = Ґлюкозіди.
Ґлікозурія 232.
Ґліколь 161, 202, *206*, 213, 376, 377, 378.
Ґлікохольова кислота 206.
Ґлікокольангідрід 205.
Ґлікокольестери 205.
Ґлікокольетільестер 213.
Ґліколіди 161.
Ґліколільмочовина 286.
Ґлікольдіацетат 144.
Ґліколь 143, *146*, 159, 182, 227.
Ґлікольальдегід 145, 227.
Ґлікольамід 161.
Ґлікольова кисл. 141, 145, 159, *161*, 172, 218, 237, 286.
Ґлікольурова кисл. 286.
Ґліоксалін *168*, *479*, 480.
Ґліоксаліндікарбонова кисл. 479.
Ґліоксаль 145, 167, *168*, 344, 479, 480.
Ґліоксальова кисл. = Ґліоксільова кисл. 145, *172*, 199, 289, 290.
Ґліоксіми 170.
Ґліцеріди 128, 244.
Ґліцерін 64, 70, 105, 114, 118, 128, 130, 131, *153*, 166, 190, 227, 228. 237, 244, 493.
Ґліцеринальдегід 227, 228.
Ґліцеріндіпальмітат 128.
Ґліцеріни 153.
Ґліцеринмонопальмітат 128.
Ґліцеринова кислота 166.
Ґліцеринсульфатова кисл. 154.
Ґліцерінтрінітрат 155.
Ґліцерінтріпальмітат 128.
Ґліцеринфосфатова кисл. 149, *154*.
Ґліцероза 154, 227.
Ґліціль-d-алянін 214.
Ґліціль-ґліцін 213.
Ґліцін 206.
Ґліцінангідрід 213.
Ґліцінестери 214.
Ґлюкоґаллін 393.
Ґлюкоза 29, 167, 180, 218, 221, 228, 233, 234, 239, 261, 393, 398, 444, 464, 551, 552, 553, 554, 556, 559.
d-Ґлюкоза 197, 223, 225, 226, 230, *232*, 236, 237. 238, 242, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 255, 256, 257, 259, 264.
l-Ґлюкоза 197, 226, 230, 232, *235*, 242.
i-Ґлюкоза 226, *235*.
d-Ґлюкозамін *238*, 239.
d-Ґлюкозамінова кислота 238.
Ґлюкозамінхльоргідрат 197.
Ґлюкозани 234, 254.
Ґлюкозідґаляктоза 246.
Ґлюкозіди 232, 233, 239, 240, 244, 264, *551*.
Ґлюкозіди альое 557.
„ дігіталіс 559.
Ґлюкозідова реакція 239

Ґлюкозоксім 221.
Ґлюкон 218.
Ґлюконова кислота 167, 217, 218.
d-Ґлюконова кислота 197, 223, 234, 235, 250, 251.
l- Ґлюконова кислота 197, 235.
i- Ґлюконова кисл. 235.
Ґлюкосаліцільальдегід 553.
Ґлюкосон 220.
Ґлюкурон 173.
Ґлюкуронова кислота 173, 414.
Ґлютамін 209.
Ґлютамінова кислота 69, 209, 460.
Ґлютарова кисл. 187
Ґлютоза 222.
Ґноскопін 542, 543.
Grignard'-ова реакція 54, 321, 322.
Ґуаназа 244, 248.
Ґуанідін 282, 283.
δ-Ґуанідін-α-аміновалеріанова кислота 212, 284.
Ґуанідінкарбонат 284.
Ґуанідінроданат 283.
Ґуанільмочовина 503.
Ґуанін 244, 292, 296, *297*, 298.
Ґульози 158, 167, 197, 230, 232, *236*.
Ґульонова кислота 167, 197, 223, 230.
Ґума тверда 304.
Ґуми 101, 228, 235, 262, *263*.
Gummi acaciae 262.
„ arabicum 262
Ґутаперча 303, 307.

Д

Дамбозіт 398.
Дафнетін 388, 556.
Дафнін 388, 556.
Двоокис вугля 34, 109.
Двоситні кислоти 182.
Двоситні насичені кисл 188.
Двоситні фенолі 360.
Двотретинний псевдоестер ціанурової кисл. 271.
Дегідрокорідалін 541.
Декагідрохінолін 498.
Декан нормальний 29.
Деканаль 99.
Декандікислота 188.
Деканоль (1) 62.
Декен (1) 38.
Декози 239.
Декстрін 233, 234, 255, *256*.
Декстроза 232.
Denstedt-a упрощена елементарна аналіза 9.
Деполімерізація 10, 98.
Депсіди 390, *391*, 393.
Деревний спірт 63.
Деревний цукор 230.
Дерівати масних кислот 124
Дерівати метану 27.
Дерматоль 390.
Десамідуючі ензіми 244.
Десінфектоль 359.
Десмотропія 80, *180*, 181.
Десмотропи 181.
Десмотропні відміни 200.
Десоксібензоін 428.
Децілен нормальн. 38.
Децільалькоголь норм. 62.
Децільамін норм. 87.
Децільацетілен 45.
Diabetes mellitus 233.
Діазіни 501.
Діазоамідобензоль 342.
Діазобарвники 343, 437.
Діазобензоль 336, 337.
Діазобензолькаліум 336.
Діазобензольсульфокисл. 348, 351.
Діазогідрати сін-і анті- 340.
Діазозлуки 20, 309, 322, 328, *336*.
сін-Діазозлуки 336.
Діазоіміди 339.
Діазометан 91, 346, 474.
Діазоніові злуки 336, 343, 375.
Діазоніові соли 337, 342, 348, 355.
Діазоніумгідроксіди 337.
Діазоніумхльоріди 340, 342.
Діазоарільарсінові кисл. 352.
Діазосульфати 340.
Діазосульфонат калія 91.
Діазосульфонати 340.
Діазотати 339.
Діазотатові злуки 336
Діазотований бензідін 349.
Діазотування 337.
Діазоціаніди 340.
Діалліль 44, 168.
Діаллільдіозонід 168, 169.
Діалюрова кислота 287.
Діальдегіди 167.
Діальдегідянтарові кисл. 168.
Діалкільмальонестери 185.
Діамількетон 103.
Діамід вугляної кислоти 279.
Діамідоазобензоль 348.
p-Діамідобензофенон 373.
Діамідодіфеніль 335.
Діамідодіфенільметан 414, 415, 421.
Діаміни 147.
p.-p-Діаміноарсенобензоль 352.
Діамінобензоль 327.
1-4-Діамінобутан 151.
α-δ-Діаміновалеріанова кисл. 203, 211.
o-Діамінодіфенільметан 500.
1,-2-діаміноетан 150.
ε-Діамінокапронова кисл. 203, 212.
Діамінокислоти 201.
Діаміноцтова кисл. 211.
Діамінопентан 151.
1,-3-Діамінопропан 151
3,-6-Діамінофенільакрідін 501.
p-Діаміно-фуксон-імоніумхльорід 419.
o-Діанізідін 412.
Діастаза 65, 244, 255.
Діастатичні ензіми 250, 251, 255, 257.
Діацетамід 134.
Діацетилен 44.
Діацетилендікарбонова кисл. 196.
Діацетіль 169, 170, 344.
Діацетільацетестер 177.
Діацетільдіоксім 170.
Діацетільдіфенільдіідразон 170.
Діацетільмоноксім 169.
Діацетільморфін 543.
Діацетільосазон 170.
Діацетільпурпурін 445.
Діацетільянтаровий етільестер 178, *200*.
Дібензіль *427*, 428, 447.
Дібензількетон 429.
Дібензільметан 429.
Дібензодіазіни 505, 506.
Дібензоіль 428.

α, δ-Дібензоїльдіаміновалеріанова кисл. 211.
Дібензоїльлізін 212.
Дібензоїльорнітін 211, 378.
Дібензопарадіазіни 506.
Дібензопірроль 472.
Дібензо-γ-пірони 486.
Дібензо-γ-піродіфенілєнкетоноксид 487.
Дібензофуран 463.
Дібромакролєін 228
Дібромантрахінон 444.
Дібромацетілєн 51.
Дібромбензоль 324.
Діброммальонова кисл. 199.
Дібромметан 43.
α-, β-Діброметільбензоль 442.
Діброміндіго 471.
1, 5-дібромпентан 491.
Дібромпропан 301.
Дібромпропілєн 42.
α-β-Дібромпропільмальонестер 459.
Дібромпропіонова кисл. 140.
Дібромфенантренхінон 449.
Дібромянтарова кислота 192.
Ді-н-бутільамін 87.
Дівініль 42, 458.
Дігальоєнкислоти 120.
Дігексілкетон 103.
Дігептадецілкетон 103.
Дігептілкетон 103.
Дігідразони 170.
N-Дігідро-1, 2, 2¹, 1¹-антрахіноназін 445.
Дігідроантрацен 442.
Δ 1, 3 Дігідробензоль 395.
Δ 1, 4 „ 395.
р- „ „ 365.
Дігідрокамфен 408.
Дігідроксіетандіціанід 192.
Дігідроксіетільтріметіламоніумгідроксід 149.
Дігідроксіоцтова кислота 172.
Дігідроксіцинамонова кисл. 387, 388.
Дігідрокупреін 536.
Дігідронафталіни 434.
Дігідропірідіни 491.
Дігідроскополін 528.
Дігідротетразіни 512, 513.
Дігідрофеназін 506.
Дігідрофенантрен 447.
Дігідрофталеві кислоти 400.
Дігідроцімолі 400, 401, 404, 405.
Дігідроцінхонін 535.
Дігіталєін 559.
Дігіталін 559.
Дігітальоза 559.
Дігітоксін 559.
Дігітоксоза 559.
Дігітонін 559.
Дігліколькова кисл. 162.
Дігліціль-гліцін 214.
Дідепсід галлюсової кисл. 391.
Дідепсід р-оксібензоової кислоти 391.
Дідепсід протокатехуової кислоти 391
Ді-р-діамідодіфеніль 412.
Ді-р-дінітродіфеніль 412.
Ді-о-дифенількарбонова кисл. 413.
Діени 44.
Діетілєндіамін 151.
Діетільамін 84, 87.
Діетільаміноетільестер амінобензоової кислоти 379.
Діетільбарбітурова кисл. 288.
Діетільбензоль 319.
Діетільгідразіни 90.
Діетільетер гліколю 145.
Діетільетер 56, 74.
Діетілкетон 103.
Діетілкарбіноль 61, 62.
Діетільмальонестер 185, 288.
Діетільмочовина 282.
Діетільсульфіт 79.
Діетільсульфоксід 76.
Діетільсульфон 76.
Діетільянтарат 186.
Діізоамільамін 87.
Діізобутілєн 40.
Діізобутілкетон 103.
Діізопропілкетон 103.
Діізохінолін 540.
Дііндоксіль 471.
Дійодацетілєн 53
Дійодбензоль 324.
6-Дійод-р-феноль-сульфокислота 357.
Дійодфлюоресцеін 425.
Дікаліуманілін 329, 331.
Дікарбонові кислоти 301.
α-Дікетобутан 170.
р-Дікетогексаметілєн 397.
Дікетони 169, 176.
γ-Дікетони 171.
Дікетони цікльопарафінів 301.
о-Дікетопентаметілєн 464.
Дікетопіперазини 205 213.
Дікетотетраметіль-цікльобутан 301.
Діконхінін 532.
Ділання мила при миттю 132.
Діметілєнбромід 301.
Діметілєндікарбонова кислота 186.
Діметільамідоазобензоль 342.
Діметільамідоазобензольсульфокислота 348.
Діметільамін 83, 84, 87, *88*.
Діметільаміноантіпірін 478.
Діметільаміноацетметільестер 205.
Діметільаміноетіль-р-оксібензоль 515.
2, 6-Діметіль-4-амінопірімідін 503.
Діметільаміноцікльогептадіен 523.
Δ₄-Діметільаміноцікльогептен 520, 521.
Діметільанілін 327, *331*, 332.
Діметільаніліноксід 332.
Діметільацетілєн 43, 45.
Діметільбензіль 427.
Діметільбензолі 310, 317.
Діметільбензоові кислоти 380.
Діметільбромацетільбромід 107.
Діметільбутадіен 305.
Діметільбутани 29.
Діметільбутанон 103.
Діметільбутени 38.
3, 3-Діметільгептан 29.
2, 6-Діметільгептанон (4) 101.
Діметільгомопірокатехін 538.
Діметільгліоксім 170.
2, 7-Діметіль-3, 6-діміноакрідін 500.
2, 7-Діметіль-3, 6-діміногідроакрідін 500.
1, 7-Діметіль-2, 6-діоксипурін 294.
1, 3-Діметіль-2, 6-діоксипурін 294, 299.
3, 7-Діметіль-2, 6-діоксипурін 294, 299.

Діметільдіфеніль-озо-тетразін 512.
Діметільетер 74.
Діметільетільбензоль 319.
Діметільетілен 38.
Діметільетілкарбіноль 62, *69*.
Діметілкарбіноль 67.
Діметілкетен 107, 108.
Діметілкетон 47, 58, 59, 60, 76, 91, 94, 95, *102*, 103.
Діметільксантін 292.
1, 3-Діметільмочова кисл. 299.
Діметільнафталін 434.
Діметільоксалят 184.
Діметільоктадіен 304, 305, 306.
Діметільоцтова кисл. 117.
Діметілтетрафенілендіамін 367, 368, 510.
Діметільпіперідініумгідроксід 458, 492.
Діметільпентанон(3) 103.
α, γ-Діметільпіперазін 504.
Діметільпірідіни 489.
Діметільпірогалльольакрільова кислота 558.
1, 2-Діметільпіролідін 458, 492.
Діметільпірролідініумгідроксід 458.
Діметільпірролідінйодід 458.
Діметільпірроль 172.
Bz- 1, 4-Діметільпірроль 466.
2, 4-Діметільпірроль-3, 5-дікарбонестер 453.
Діметільпірон 485.
Діметільпіронхльоргідрат 485.
Діметільпропанкислота 113.
Діметільпропаналь 99.
2, 2-Діметільпропаноль(1) 62.
Діметільсульфат 47, 79.
Діметільтіофени 172, 464.
Діметільфульвен 302.
Діметільфуран 172, 461.
2, 4 Діметільхіноль 366.
Діметільхінондіімін 345.
Діметільціклооктадіен 304, 306.
Діметільянтарові кислоти 187.
Діметоксілізохінолін 538.
Діметоксістріхнін 536.
Діміріціль 30.
Дінаміт 115.
Дінатріумгліколят 145.
Дінатріуммальонестер 301.
Дінатріумметільарсеніт 54.
Дінікотінова кисл. 490.
Дінітрат целлюльози 260.
о-р-Дінітроанізоль 343.
m-Дінітроанілін 332.
Дінітробензоль 325.
Дінітробромфлюоресцеін 425.
Дінітровинна кисл. 479.
Дінітро-α-нафтоль 436.
Дінітропаракрезоль 360.
2, 7-Дінітрофенантренхінон 449.
р, р-Дінітрофенкислота 449.
Дінонілкетон 103.
Діоза 227.
Діоксетільамін 147, 148.
Діоксетіль-8-хльорпурін 297.
Діоксіазобензоль-р-сульфокислота 348.
1, 2-Діоксіантрахінон 443, 444, 556.
Діоксіацетон 154, 227, 228.
Діоксібензальдегід 374.
о-Діоксібензоль 361.
р- „ 362.
m- „ 362
р-Діокси-m-діамідоарсенобензоль 352.
Діоксіметільантрахінон 445.
Діоксіми 170.
1, 4-Діоксінафталін 438.
2, 6- „ 439.
1, 8- „ -3, 6-дісульфокислота 437.
Діоксіндоль 468, 469.
2, 6 Діоксіпірімідін 504.
2, 6-Діоксіпурін 294, 297.
Діоксітолюоли 362.
Діоксіфенантрени 448.
3, 6-Діоксіфенантрілен-оксід 545.
о-Діоксіфеніль 463.
Діоксіфенілмолочна кислота 390.
Діоксіфенільоцтова кисл. 389.
Діоксіфлявон 487.
Діоксіянтарова кисл. 191.
Діоктілкетон 103.
Діолефіни 41.
Діолі 143.
Діонін 543.
р-Діорселінова кисл. 392.
Діпальмітін 128.
Дипентадецілкетон 103.
Дипентен 402, 405.
Дипіколінова кисл. 490.
Дипропаргіль 44, 46.
Ді-н-пропіламін 87.
Дипропілкетон 103.
Дісаххаріди 216, 227, 240, *245* і далі.
Дистеарільлецітін 149.
Дісакріль 105.
Дістронціумсахарат 248.
Дісульфіди 75, 77.
Дісульфобензоль-азо-бензоль-азо-β-нафтолят натрія 343, 349.
Дісульфокислота амідоазобензолю 343.
о-р-Дісульфокислота маляхітової зелені 420.
Дітімольдійодід 360.
о-Дітоліль 447.
Дітрідецілкетон 103.
Діундецілкетон 103.
Діуреіди 288, 290.
Дифенілендікетон 442.
Дифенілен-імід 472.
„ кетон 415.
„ метан 415.
„ оксід 463.
Дифенілєнсульфід 464.
Дифеніль 411, 412, 413.
Дифенільазот 334.
„ амін 327, 328, 330, 472.
Дифенільацетілен 428.
„ ацетілєнат міді 430.
Дифенільбутан-α-δ 430.
„ бутілен 430.
„ гідроксіламін 333.
Дифенільгліколь 428
„ глікольова кисл. 414, 229.
Дифенільгліоксаль 428.
„ діацетілен 430.
„ дігідротетразін 513.
1, 4-Дифенільданілідодігідротріазоль 482.
Дифенільетан 414, 427, 429.
„ етілєн 427.
„ карбіноль 414.
„ карбонові кисл. 412.
Дифенілкетон 373, 414.

Діфенілкетоноксід 414.
„ метан 373, *413*, 414, 415.
1-Діфенільметілен-4-тріфенільметільціклогексадіен(2, 5) 426.
Діфенільметілкіанідін 511.
Діфенільмочовина 329.
„ нітрозамін 330, 334.
Діфенільоксід 356.
„ оксікіанідін 511.
„ оцтова кисл. 414.
α-, γ-Діфенільпропан 429.
Діфенілхінонметан 419.
Діфенова кисл. 413.
Діформіль 168.
Діффузійний сік 247.
Діхльорацетон 198.
Діхльорацетонова кисл. 199.
Діхльорбензолі 308, 310, 323.
α-,δ-Діхльорвалероляктон 460.
Діхльоргідрат-р-діоксі-m-діамідоарсенобензолю 353.
Діхльоргіпоксантін 297.
Діхльореозін 425.
Діхльоретани 52.
Діхльорізохінолін 499.
Діхльорметан 52.
Діхльорпарафіни 43.
1, 5-Діхльорпентан 491.
Діхльорпропани 52.
Діхльор(2)пропан 43.
Діхльороцтова кисл. 139, 172.
Діхльортетрайодфлюоресцеін 425.
Діхльортолюоли 324.
Діціан 182, 263.
Діціанамід 513.
Діціанацетонова кислота 199.
Діціандіамід 274, 275.
Діцікльопентадіен 302.
Діцікльооктадіен 303.
Додеканаль 99.
Додеканоль(1) 62.
Додекан норм. 29.
Додеканкислота 113.
Додекен(1) 38.
Додекіліден 45.
Додекіни 45.
Додецілен 38.
Додецільалкоголь норм. 62.
Додецільамін норм. 87.
Додецільацетілен 45.
Докозан норм. 29.
Дотріаконтан норм. 29.
Дріжджі 204.
Дубильна кисл. 392.
Дубила 392.
Дульціт *157*, 197, 233, 235.
Dumas-ова метода визначування азоту 6.
Дуоталь 362.
Дуроль 319.
Дьоготь 32, 319.
Дьоготьові барвники 417.

E

Ебоніт 304.
Евгеноль 374.
Евдокін 543.
Евернінова кисл. 390.
Евернова кисл. 390.
Евкаліптовий олій 402.
Евксантінова кислота 173, 414.
Евксантон 173, *414*, 487.
Евкупін 535, 536.
Евпорфін 547.
Евродіни 506, 507.
Евродолі 507.
Езерін 548.
Ейкоген 437.
Ейкозан норм. 29.
Екайодоформ 51.
Екболін 550.
Екгоніни 460, 461, *523*, 524, 529.
α-Екгонін *525*, 526, 530.
d-Екгонін 525.
l-Екгонін *523*, 524, 525, 531.
Екгонінова кисл. 460, 461.
Екразіт 360.
Елементарна аналіза органічних злук 3—5.
Елементарна аналіза упрощена 9.
Еляідінова кисл. 122, 123.
Елюція 248.
Емеральдін 329, 368.
Еметін 550.
Емодін 445, 557.
Емпіричні формули органічних злук 10.
Emplastrum Diachylon Simplex 132.
Emplastrum Lythargyri Simplex 132.
Емульгування товщів 132.
Емульзін *240*, 244, 245, 264, 371, 551, 554, 555, 556.
Emulsio amygdalina 133.
Emulsio oleos 133.
Емульзія 132.
Енантальдегід норм. 99.
Енантіоморфія 14.
Енантіліден 45.
Енантова кисл. 113.
Ендімінотріазолі 482.
Ензіматичні процеси 241, 243.
Ензіми 163, 241.
Ензіми глюкозідові 551.
Ензіми діастатичні 65.
Еккаін 531.
Еннеадеканони 103.
Еноль *171*, 180.
Енольова форма *171*, 177, 180.
Еозін 425.
Еозіновий багор 425.
Епімери 223.
Ерготамін 550.
Ерготін 550.
Ерготінін 551.
Ерготіонін 551.
Ерготоксін 550.
Еренсін 244.
Еритрен 42.
Еритріт 42, *156*, 166, 228.
Еритрітальдегіди 156.
Еритріткетони 156.
Еритродекстрін 256.
i-Еритроза 228.
Еритрозім 444, 556.
Еритрозін 425.
Еритронова кисл. 156, *166*, 237.
Ерукова кисл. 122, 123.
Ескулін 388, 556.
Ескулетін 388, 556.
Естераза 244.
Естеріфікація 78, 126.
Естери 56, 59, *77*.
Естери амінокислот 204.
„ бутандікисл. 200.
„ вугляної кисл. 276.
„ ортовугляної кисл. 277.
„ гальових кисл. 79.
„ карбамінової кисл. 278.
„ масних кисл. 125.
„ моносаххарідів 222.
„ неорганічних кисл. 78.
„ нітратової кисл. 79.
„ нітрітової „ 79.
„ сульфатової „ 78.
„ сульфітової „ 79.
„ норм. кисл. тіоціанової 272.

Естери кисл. псевдотіоціанової 273.
„ целлюльози 259.
„ хльорвугляної кисл. 277.
„ хльормуравинної кисл. 277.
Естерова кондензація 170, 175.
Естерокислоти 78.
Еталь 69.
Етан 23, 24, 27, 29, 39, 43.
Етаназобензоль 346.
Етаналь 99, 101.
Етанальова кисл. 172.
Етанамід 135.
Етандікислота 183.
Етандінітріль 263.
Етандіоль 143, 146.
Етанова кисл. 114.
Етаноксіетан 74.
Етаноль 62, 64.
Етанольамін 147.
Етанольова кисл. 159, 161.
Етантетракарбонетільестер 186.
Етантетракарбонова кислота 433.
Етантіаль 108.
Етантіоль 76.
Етантіольова кисл. 133.
Етен 38.
Етендіаль 168.
Етеніламідооксім 137.
Етеноль 70.
Етенове вязання 35.
Етеріфікація 72.
Етери 54, 56, 67, 70, *72*, 74.
Етеричні олії 400, 402.
Етер петролєовий 32.
Етілєн 36, 37, 38, 41, 43.
Етілєнбромід 37.
Етілєнгліколь 146, 168.
Етілєндіамін 147, 150.
Етілєндіамінхльоргідрат 151, 480.
Етілєндікарбонова кисл. 187.
Етілєнмолочна кисл. 163.
Етілєнове вязання 35.
Етілєнові вуглеводні 25.
Етілєноксід 146, 147, 148, 451.
Етілєнхльоргідрін 146.
Етілєнхльорід 39, 47, 52.
Етілєнціанід 186, 457.
Етіліденхльорід 47, 52.
Етіль 28.
Етільальдегід 101.
Етільалькоголь 24, 41, 50, 55, 56, 59, 62, *64*, 72, 74, 86, 91, 95, 97, 108, 125, 126, 168, 172, 255.
Етільамін 87, 88.
Етільанілін 465.
Етільанілінхльорід 328.
Етілацетат 125, 126, 127.
Етільацетоацетат 175.
Етільацетілєн 45
Етільбензоат 176.
Етільбензоль 317.
Етільбромід 47.
3-Етільбутан 29.
Етільбутірат 127, 129.
Етільвугляна кисл. 276.
Етільгідразінсульфонат-калія 91.
Етільгліколькова кисл. 161.
Етільгліколят 161.
Етільдігідрокупреін 536.
Етільдісульфід 76.
Етільестери амінокисл. 204.
„ ацетоцтової кисл. 174, 175.
„ бензоової кисл. 377.
„ мезоксалевої кисл. 199.
сукцінільянтарової кисл. 396.
Етільетер 72, 74.
Етільізовалєрат 127.
Етільізопропілкетон 103.
Етільізоціанід 138.
Етільйодід 39, 41, 47, *52*.
Етількарбонат 276, 279.
Етільксантогенат 284.
Етільмеркаптан 76, 104.
Етільметільетер 72.
Етільметількарбіноль 68.
Етільметількетон 68.
Етільморфін 543.
Етільнітрамін 88.
Етільнітрат 56.
Етільнітріт 81.
Етільовий метільаміноацетат 142.
Етільовий метільацетоацетат 142.
Етільовий метільнітроацетат 142.
Етільовий метільнітрозоацетат 142.
Етільоксалільацететільестер 176.
Етільоксалят 176.
Етільоксід 72.
Етільоцтова кислота 117.
Етільпропільацетілєн 45.
Етіль-н-пропілкетон 103.
Етільсульфат 77.
Етільсульфатова кисл. 39, 72, 77.
Етільсульфід 464.
Етільсульфітова кисл. 79.
Етільуретан 279.
Етілхльорід 24, 47, 52.
Етільціанід 109.
Етільформіат 127, 176.
Етільфенілєнамінхльорід 328.
Етільфенільетер 338, 356.
Етін 45.
о-Етоксі-р-ацетамінохінолін 495.
Ефедрін 515.

Є

Єрвін 548.

Ж

Життєва сила 1.
Жовта кровна сіль 264, 266.

З

Засада амідова 83.
„ імідова 83
„ нітрільова 83.
Засадні ацетати олова 116.
Звичайний гірчичний олій 279.
Земний віск 31.
Земний олій 315.
Зімогени 243.
Злуки аліфатичні 22, 25.
„ ароматичні 22.
„ бензольові 22.
„ гетероціклічні 22.
„ гомольогічні 24.
„ ізоціклічні 22.
карбоціклічні 22.
„ насичені 24.
„ нафтолю α і β 433.
„ ненасичені 25.
„ ціклічні 25.
Змилення 78, 114, 118, 130.
„ нітрілів 138.
Зоостеріни 410.

J

Jaune indien 173, 414.

І

Ідіти 158.
Ідози 167, 232, *236*.

Ідонові кислоти 158, *167*, 197, 223.
Ідоцукрові кисл. 197.
Ідріль 450.
Ізатін 389, 469, 472.
Ізатінова кислота 389.
Ізатінхльорід 469.
Ізетіонова кисл. 210.
Ізіндазоль 479.
Ізоалькоголі аліфатичні 56.
Ізоамільалькоголь 62, *68*, 69, 208.
Ізоамільдігідрокупреін 536.
Ізоамілізоналєрат 127.
Ізоборнеоль 407, 408, 409.
Ізобутан 28, 29, 57.
Ізобутілєн 36, 38, 39, 40.
Ізобутілєнхльоргідрін 39.
Ізобутіль 30.
Ізобутільалкоголі 57, 62, *68*, 117, 208.
Ізобутільамін 87.
Ізобутілхльорід 52, 301.
Ізобутіральдегід 97, 99.
Ізобутільальдегідімід 97.
Ізовалєральдегід 99, 208.
Ізовалєріанова кисл. 112, 113, *117*, 118.
Ізовуглеводні 27.
Ізогемопірроль 456.
Ізогідротетразін 513.
Ізоглюкозамін 220, 221, *238*, 239.
Ізодіалюрова кисл. 288, 291.
Ізодігідротетразіни 513.
Ізодуроль 319.
Ізокамфора 409.
Ізокарбамід 282.
Ізоконіін 517.
Ізокротонова кисл. *121*, 122, 123.
Ізоксазоль 481.
Ізолєвцін 68, 208.
Ізоляктоза 245.
Ізомальтоза 233, 234, 245, *251*, 255.
Ізомасляна кисл. 68, 112, 113, *117*, 160.
Ізомерізація альдонових кислот 222.
Ізомерізація цукрів 222.
Ізомерії аліфатичн. алькоголів 56.
Ізомерії етерів 74.
„ кислот 111.
„ ланцюгові 28.
„ параффінів 48.
Ізомерні злуки 10.
Ізомерія 10.
Ізомерія ґеометрична 18.
Ізомочовина 282.
Ізонікотінова кисл. 489, 490.
Ізонітрілі 50, *138*, 265.
Ізонітропараффіни 82.
β-Ізонітрозоацетоацет-естер 179.
Ізонітрозоацетон 104, 179.
Ізонітрозоестери 142.
Ізонітрозокетони 169, 170.
β-Ізонітрозомасляний етер 179.
Ізонітрозометілєтількетон 169.
Ізооктільдігідрокупреін 536.
Ізопараффіни 27.
Ізопентан 28, 29.
Ізопрен 42, 304, 305, 306.
Ізопропіль 30.
Ізопропіль алькоголь 62, 67.
Ізопропільамін 84, 87.
Ізопропільацетілєн 45.
р-Ізопропільбензальдегід 372.
Ізопропільбензоль 319.
Ізопропільетілєн 38.
Ізопропільйодід 67.
Ізопропількарбіноль 68.
Ізопропільметільбензоль 317.
Ізопропілхльорід 52.
Ізопурпурін 445.
Ізорамноза 196, 231.
Ізорамнонова кисл. 231.
Ізородеоза 167, 196, *231*.
Ізородеонова кисл. 167.
Ізорозіндуліни 558.
Ізосаххарін 223.
Ізосаххарінова кисл. 223.
Ізотебаін 542.
Ізоферульова кисл. 559.
Ізофонопірролькарбонова кисл. 456.
Ізофталева кислота 383, 400.
Ізохінолін 498, *499*, 513, 537, 542.
Ізохінолінові алькальоіди 537.
Ізохолєстерін 130.
Ізоціанати 87, 269, 270.
Ізоціаніди 138.
Ізоціанова кисл. 269.
Ізоціанурати 271.
Ізоцинамонова кисл. 381.
Ізоцінхомеронова кисл. 490.
Ізоцукрова кисл. 197.
Ізоянтарова кисл. 187.
Імід мальонової кислота 455.
Імідазолі 213, 333, 479.
β-Імідазільетільамін 480, 515.
Імідоетери 135, 136.
Імідомочовина 282.
Імідхльоріди 136.
Інверзія 236, 245, 248.
Інвертази *244*, 249, 253, 255, 257.
Інвертін 244.
Інвертний цукор *236*, 247, *248*, 249.
Індазолі 479.
Індаміни 369.
Індамінові барвники 333.
Індантрен 445, 446.
Інден 440, 441.
Індіго 378, 465, 468, *469*, 470.
Індігова біль 471.
„ синь 430, *469*, 471.
„ червень 472.
Індіго-кармін 471.
Індігосульфокислота 468.
Індіготін 469, 470, 471.
Індікан 469, 470, 557.
Індіканова реакція 468.
Індірубін 472.
Індоксіль 465, *467*, 468, 469, 470, 471, 472, 557.
Індоксільова кисл. 465, 468, 470.
Індоксільсульфатова кисл. 468.
β-Індоліль-етільалькоголь 467.
Індолі 351, 451, 455, *465*, 466, 467, 537.
β-Індоль α-амінопропіонова кисл. 467.
Індоль-Ру-3-ацетметільестер 467.
Індолькарбонові кислота 466.
Індофеноль 368.
Індофенольові барвники 333.
Індуліни 506, 508, 509.
Інозіти 398, 399.
Інтрамолєкулярне алкілювання 521.
Інулін 237, 262.
Інуляза 244.
Ірон 106.

Й

Йодалкілі 138.
Йодбензоль 44, 323, 338.
Йодетан 52.
Йодіди кислот 125.
Йодозобензоль 323.
Йодозовугльоводні аром. 323.
Йодметіль = метільйодід 299, 317, 331, 458, 478, 516, 530.
Йодовугльоводні аром. 323.
m-Йод-о-оксіхінолінсульфокислота 495.
Йодокрохмаль 255.
Йодоль 455.
Йодоформ 50, 67.
β-Йодпропіонова кисл. 119, 207.
Йодціан 269.
Йонон 106.

К

Кавова кисл. 384.
Кадаверін 151, 212.
Кадаверінсульфат 153.
Казеін 211.
Каірін 497.
Какодільова кисл. 90.
Какодільові злуки 89.
Какодільоксід 89.
Какодільхльорід 89, 90.
Каліові мила 131.
Каліумацетат 116, 370.
Kalium aceticum solutum 116.
Kalium hydrotartaricum 194.
Каліумізоціанат 270.
Каліумксантогенат 284.
Каліуметільмальонат 186.
Каліуметілят 277.
Каліумміронат 274, 557.
Каліум-натріум-тартрат 194.
Каліумнафталінсульфонат 435.
Каліумоксалят 183.
Каліумпальмітат 131.
Каліумпірроль 457.
Каліумроданат 272.
Kalium Stibiotartaricum 194.
Каліумтіоціанат 272.
Каліумфенолят 356.
Каліумформіат 49, 50.
Каліумціанат 282.
Каліумціанід 266.
Калія 469.
Кальціумадіпінат 301.
„ карбід 102, 275.
„ пімелінат 396, 399.
„ пропіонат 94.
„ форміат 93, 370.
„ ціанамід 275.
Каменовугільний дьоготь 314 і далі
Камфан 406, 408.
Камфанова кисл. 409.
Камфен 400, 401, 407, 408.
Камфенхльоргідрат 407, 408.
Камфоглюкуронова кисл. 173.
Камфоль 408.
Камфора 173, 198, 400, *408*, 409.
Камфорова кисл. 408.
Камфоронова кисл. 198.
Кандісовий цукор 248.
Капріліден 45.
Капрільальдегід норм. 99.
Капрільова кисл. 113.
Капрінальдегід 99.
Капрінова кисл. 112, 113.
Капрісинька 510.
Капрональдегід 99, 129.
Капронова кисл. норм. 112, 113, 118.
Карамель 234, 248.
Каран 406.
Карбазоль 441, 472.
Карбазолькаліум 472.
Карбамід гл. мочовина
Карбамідова кислота =
Карбамінова кисл. 278.
Карбанілід 329.
Карбаніль 330.
Карбодіімід 274.
Карбільаміни 138.
Карбільоксім 275.
Карбімове скуплення 345.
Карбіноль 61, 63.
Карбоксіль 111.
Карбоксільове скуплення 58.
Карбольова кисл. 355.
Карбольове вапно 356.
Карбольовий олій 315, 355, 430.
Карбометоксідепсіди 391.
Карбо-метоксі-р-оксібензоова кисл. 391.
Карбонільове скуплення 92, 344.
Карбонільсульфід 273.
Карбонільхльорід 277, 511.
Карбоніум-соли 417.
Корбонові кисл. піпроліду 453.
Карбоноксісульфід 284.
Карбостіріль 495.
Карбоциклічні злуки 22, 300.
Карвакроль 405.
Карвен 404.
Карвенон 402.
Карвоментен 403.
Карвоментоль 402, 403, 405.
Карвоментон 403.
Карвон 405, 410.
Карнаубова кисл. 113, 127.
Карнаубовий віск 127.
Карон 410.
Каталітічне гідрування 120.
Катартінова кисл. 445.
Катеху 361.
Кавчук 303, 304, 305.
Каффеін 292, 294, 299.
Квадріурати 296.
Квантітативна аналіза органічних злук 3.
Квантітативне визначування гідроксілів 59.
Квасна масляна кисл. 117.
„ молочна кисл. 234.
Квашення 224, 226.
„ алькоголічне 64, 240.
Квебрахамін 548.
Квебрахін 548.
Квебрахіт 398.
Кверцетін 487, 560.
Кверцетінова кисл. 560.
Кверціт 397.
Кверцітрін 560.
Кверцітрон 560.
Квілляя-сапонін 559.
„ -сапотоксін 559.
Кетени 91, 106, 107.
Кетіни 504.
Кетоальдегіди 159.
Кетоалькоголі 159.
Кетовалеріанова кислота 174.
Кетогексаметілєн 187, 396, 397.
Кетогексози 216, 217, 220, 221, 224, *236*.
Кетогептаметілєн 188.
β-Кетоглютарова кисл. 200.
Кетози 216, 220, 221, 254.
γ-Кетокислоти 159, 165, 203.

Кетоксіми 96.
β-Кетомасляна кисл. 174.
Кетонів конституція 92.
Кетони 35, 56, 76, 91, 93, 100, *102*, 170.
Кетони аліфатичні 60.
„ циклопараффінів 301.
Кетоннатріумсульфіти 95.
Кетонове скуплення 58, 92.
Кетопентаметілєн 181, 301.
Кетопентоза 217.
Кетопіразолідін 473.
Кетопіразолін 473.
2-Кетопірролідінкислоти 460.
2-Кетопірролідін-5-карбонові кислоти 460.
α-Кетопропіонова кисл. 174.
Кетотетроза 217.
Кетотріоза 217.
Кетоформа 171, 177, 180.
Кефір 250.
Kjeldahl-ова метода визначування азоту 8.
Кіаналкіни 503.
Кіанідін 511.
Кіафенін 511.
Кінази 243.
Кіно 361.
Кінуренова кисл. 465, 495, 497.
Кінурін 495, 496, 497.
Кислий винан каліовий 194.
Кислий фухсін 422.
Кислоти односитні або монокарбонові 108.
Кислоти масні 35, 108.
Кислота етілсульфатова 39.
Клей 263.
Кляйстер 255.
Кляссіфікація органічних злук 21.
Коагулюючі ензіми 244.
Кодамін 542.
Кодеін 447, 448, 542, *543*, 544, 545, 546.
Кодеінбромметілят 543.
Кодеінон 546.
Codeinum phosphoricum 543.
Кокаалкальоіди 459, 529.
Кокаіни 302, 523, 524, 526, *529*, 530, 531.
Cocainum hydrochloricum 530
Коллідіни 489.
Кольодіум 260.
Кольодіова бавовна 260.
Кольодіовий шовк 261.
Кольхіцеін 548.
Кольхіцін 548.
Кольофонія 407.
Комплєксні ціаніди 266.
Команова кисл. 484.
Коменова „ 484.
Конвольвулін 231.
Конгідрін 516, 517.
Конго-червень 349, 437.
Кондензація альдегідів 97.
ацетону 107.
Коніін 490, 513, *516*, 517.
Конірин 489.
Коніферільалькоголь 558.
Коніферін 554.
γ-Коніцеін 516, 517.
Конкусконін 533.
Конституція дісахаридів 246.
Конституція етерів 72.
моносаххаридів 223.
Конфігурації 15.
Конхаірамідін 533.
Конхаірамін 533.
Конхінін 532, 535.
Кордіт 155.
Кордоль 385.
Корібульбін 541.
Корідалін 541.
Корідалінові алькальоіди 541.
Корідалісові алькальоіди 447, 541.
Корідін 541.
Корікавамін 541.
Корікавадін 541.
Корікавін 541.
Корікавінові алькальоіди 541.
Корітуберін 541.
Коркова кислота 188, 523.
Корнутін 550.
Cortex Rhamni Purshiani 445.
Cortex frangulae 445.
Котарнін 539, 540.
Коффеін *299*, 480, 513.
Красильний бріч 443, 444, 445.
Красковий ляк 444.
Креатін 206. *283*, 286.
Креатінін 283, *284*, 299.
Крезальолі 385.
Крезільоль 359.
Крезін 359.
Крезолі *359*, 369, 423.
Крезолін 359.
Креліум 359.
Cremor tartari 194.
Креозоль 363.
Креозот 363.
Креозотовий олій 315.
Креолін 359.
Кресаполь 359.
Кріптомерія 180, 181.
Кріптопін 542.
Кріптопірроль 456.
Крісталльоза 380.
Кротональдегід 105.
Кротонілєн 45.
Кротоннітріль 119.
Кротонова кислота 119, *121*, 122, 123, 160, 164.
Крохмалевий цукор 232, 234.
Крохмаль 65, 101, 215, 233, 234, 250, 251, *254*.
Крохмаль кристаллічний 255.
Кроцеїнораиж 437.
Кругові ядра 22.
Ксантін 292, 294, 296, *297*, 298, 299, 514.
Ксантінові засади 292, 296.
Ксантіноксідази 245.
Ксантогенові кислоти 284.
Ксантон 414, 487.
Ксанторамнін 253.
Ксілєнолі 363.
Ксілідінацетат 230.
о-Ксілілєнбромід 440.
о-Ксілілєндібромід 433.
Ксіліт 157.
р-Ксільогідрохінон 366.
Ксільози 157, 167, 196, 229, *230*, 461.
Ксільолі 54, *317*, 383, 464.
Ксільонова кислота 166.
Ксільотріоксіглютарова кислота 196.
Ксільолеві кислоти 380.
Кумалін 483.
Кумалінова кисл. 483.
Кумарільова кисл. 463.
Кумаріни 387, 483.
Кумарінова кислота 387.
о-Кумарова кислота 387.
Кумарон 447, 463.
Кумаронові злуки 463.
Куміноль 372.
Кумис 256.
Купреін 533, 535, 536.
Купріксантогенати 284.
Купроацетілєнат 43.
Купроурат 296.
Купроціанід 266.
Курарін 536.
Курін 536.

Кускгігрін 518, 519.
Кусконідін 533.
Кусконін 533.
Куспідатін 557.
Кутоцеллюльози 257.

Л

Laudanum 542.
Лаврінальдегід 99.
Лаврова кисл. 113.
Lanolinum 130.
Ланцюги відчинені 21.
Ланцюги вугля 21, 22.
Ланцюгові ізомерії 28.
Lassaigne-ова метода досліджування азоту 3.
Лєвкаврін 423.
Лєвканілін 421.
Лєвкозлуки барвників 417.
Лєвкомаїни 153, 299.
Лєвкомаляхітова зелень 420.
Лєвкорозольова кисл. 423.
Лєвулін 237, 262.
Лєвулінальдегід 304, 305, 461.
Лєвулінальдегідпероксід 304.
Лєвулінова кисл. 165, *180*, 304, 305, 466.
Лєвульоза 180, 236.
Лєвцільгліцільгліцін 214.
Лєвціни 68, 69, *207—208*.
Лєвцінімід 208.
Легкий олій 315.
Legal-ова реакція 466.
Ледова оцтова кислота 216, 259.
Ледовий цукор 248.
Лєканорова кисл. 391, 392.
Лєпідін 494, 534, 535.
Лєцітіни 148.
Лєцітінхльорід 149.
Ліво-злуки 15.
Ліво-молочна кисл. 163.
Лігноцеллюльоза 257.
Лігроін 32.
Ліддіт 358.
Liebermann-ова реакція 369.
Liebig-а абсорбційний прилад 5.
Liebig-ова метода тітрації мочовини 280.
Лізідін 480.
Лізін 212, 213.
Лізоль 359.
Лізурова кисл. 212.
Лій 129.
Liquor aluminii acetici 116.
„ ammonii „ 116.
„ Burrowi 116.
„ Hoffmanni 74.
„ kalii acetici 116.
Ліксоза 229, 230, 238.
Ліксонова кисл. 230.
Лімонен 400, 401, 404. 405.
Linimentum ammoniatum або volatile 132.
Ліпази 244.
Ліцетоль 504.
Льняний олій 129.
Льозофан 360.
Льоретін 495.
Льофін 515.
Люпанін 532.
Люпінін 532.
Лютеолін 487.
Лютідіни 489.
Лютідінова кисл. 490.
Лявданідін 542.
Лявданін 542.
Лявданозін 499, *537*, 538, 542.
Лявданум 542.
Лявроцеразін 265.
Лявтова фіолєть 510.
Лякказа 245.
Лякмусовий барвник 362.
Ляктаза 244, 245.
Ляктами 205.
Ляктати 163.
Ляктід 160.
Ляктільфенетідін 359.
Ляктобіонова кисл. 250.
Ляктоза 223, 225, 245, *249*.
Ляктони 141, 161, *164*, 165, 217.
Ляктофенін 359.
Лянолін 130.
Лянтопін 542.
Лятоза 222.

М

Маввеін 508.
Магнезіум-алкілі 54.
„ алкільгаліди 54.
„ метільйодід 35.
Magnesium citricum 149.
Мазі до машин 32.
Маковий олій 129.
Макове молоко 542.
Малєінова кислота 19, *188*, 189, 195, 314, 457.
Малєіноідна форма 19, 190.
Мальондіетільестер 185.
Мальонестери 503.
Мальонільмочовина 287.
Мальонова кислота 108, 141, 182, *184*, 186, 287.
Мальтаза 244, 245, 251.
Мальтобіонова кисл. 251.
Мальтодекстрін 256.
Мальтоза 233, 234, 244, 246, *250*, 251, 256, 257.
Мальтосазон 251.
Маляхітова зелень 419, 420.
Маннатрісаххарід 253.
Манніти *157*, 158, 197, 232.
Маннозани 254, 262.
Манноза 157, 167, 197, 226, 232, *235*, 237, 238, 239, 242, 259, 261, 262, 253, 255.
Маннонова кисл. *167*, 223, 235, 239.
Манноцукрова кисл. 197, 235.
Марґарін 130.
Марцітін 152.
Марціусова жовтка 436.
Масляна кисл. 24, 68, 112, 113, *117*, 255, 259.
Масляне квашення 117, 235.
Масні кислоти 35, 94.
Масні олії 118, 128.
Масний ряд 27.
Матрікаріова камфора 408.
Медовий камінь 383.
Мезаконова кисл. 189.
Мезітілєн 314, *317*, 318, 383.
Мезітільоксід 105.
Мезкалін 515.
Мезовинна кисл. 191, 193, *195*, 314.
Мезоінозіт 398.
Мезоксалева кисл. *199*, 288.
Мезоксалільмочовина 288.
Меконідін 542.
Меконін 539, 542.
Меконіум 542.
Меконова кисл. *484*, 542.
Мелєн 38.
Мелєтін 560.
Мелібіоза 251, 252.
Мелініт 358.
Меліссільалькоголь 70.
Меліссінова кисл. 113.

Меллітова кисл. 383.
Мелітоза 252.
Мелітріоза 252.
Меліцітоза 251, 252.
Мелям 274.
Мелямін 275, 279, 511.
Мелямпіріт 157.
Мелясса 65, 247, 248.
Ментадієни 401, 404, 405.
Ментан 401, 402.
1, 8-Ментандіоль 402.
Ментаноль 402.
Ментен 401, 403.
Менteноль 403.
4-Ментенон 3, 404.
Ментоль 402, 403.
Ментон 402, 404.
Меркаптіди 75.
Меркапталь 76.
Меркаптани *75*, 97, 278, 489.
Меркаптолі 76, 106.
Мерцерізовання целюльози 259.
Метаамідобензольсульфокислота 351.
Метаамідофенолі 425.
Метадіазіни 502.
Метадіоксібензолі 425.
Метазлуки 312.
Метакрільова кисл. 122, 123.
Металлічні злуки алкілів 53.
Метальдегід 98.
Металкетілі 426.
Метамерія 74, 84.
Метан 23, 24, 27, 29, *33*, 49, 107, 308.
Метану дерівати 27.
Метаналь 99, 100.
Метанільова кисл. 351.
Метанкислота = Метанова кисл. 113, 114.
Метаноль 62, 63.
Метаноксіметан 74.
Метантіоль 76.
Метастіроль 321.
Метаформальдегід 101.
Метільова фіолєть 422.
Метілєндіоксібензолькротонова кисл. 518.
Метілєнйодід 51.
Метілєнова блакить 510.
„ синька 510.
Метілєнові вуглеводні 39.
Метілєнхльорід 50, 52, 413.
Метіль 28.
Метільакрільова кислота 121.
Метільаль 101.
Метільальдегід 100.
Метільалькоголь 23, 24, 59, 62, *63*, 74, 88, 100, 101, 114, 239, 331, 478, 530.
β-Метільамідо-кротоніланілід 477.
Метільамільацетілєн 45.
Метільамілкетон 103.
Метільамін 83, *88*, 206, 265, 273, 283, 361.
Метільаміноетаноль-пірокатехін 361.
3-Метіль-4-аміно-7-6-діоксіпірімідін 503.
Метільаміноцтова кисл. 283.
Метільанілін 327.
Метільарсіноксід 54.
Метільацетілєн 43, 45.
Метільацетоацетестер 177.
1-Метіль-2-ацетоніль-піррολідін 519.
Метільбензоль 317.
Метільбетаін піридінмонокарбонових кисл. 490.
Метільбромід 52.
Метільбутадієн 306, 492.
Метільбутаналь 99.
Метільбутанові кисл. 113. 118.
Метільбутанолі 62, 68, 69.
Метільбутанон 103.
Метільбутени 38.
Метільбутільацетілєн 45.
Метільбутілкетони 103.
Метільгексани 29, 30.
Метільгексілкетон 103.
Метільгептадецілкетон 103.
Метільгептенон 105.
Метільгідантоін 286.
Метільгідроксід піридінмонокарбонових кисл. 490.
Метіль-гідроксільаміни 85, 91.
Метільглікоколь 206.
n-Метільгліоксалін 480.
Метільглюкозід 239, 240, 552.
Метільгуанідін 283.
Метільгуанідіноцтова кисл. 283.
3-Метіль-4-5-діаміно-2-6-діоксіпірімідін 502.
β-Метільдівініль = Ізопрен.
μ-Метільдігідрогліоксалін 480.
3-Метіль-2-6-діоксіпурін 503.
7-Метіль-2-6-діоксіпурін 294.
Метільдісульфід 77.
Метільдіхльорарсін 54.
Метільестер антранільової кисл. 379.
Метільестер галлюсової кисл. 390.
Метільестер кавової кисл. 559.
Метільетільамін 84.
β-Метільетіль-α-амінопропіонова кисл. 208.
Метільетільацетальдегід 99.
Метільетільацетоацетестер 117.
m-Метільетільбензоль 318.
p-Метільетільбензоль 319.
2-Метіль-4-етільгексан 30.
Метільетілкетон 94, 103, 169.
Метільетільмалєінангідрід 457.
Метільетільмалєінімід 457.
Метільетільоцтова кисл. 112, 113, 118.
α-Метіль-β-етільпірідін 488.
Метільетільпірроль 456.
Метільетільпропілєн 38.
Метільетер 73, 74.
Метільетер ізатіну 469.
Метілізобутілкетон 103.
Метілізоксазольон 179.
Метілізомочовина 282.
Метілізопеллєтієрін 518.
Метілізопропільбензоль 319.
Метілізопропілкарбіноль 62.
Метілізопропілкетон 103.
Метілізопропільфенантрен 449.
Метілізопропільфеноль 360, 405.
Метілізоціанат 85.
Метілізоціанід 139.
α- і β-Метілиндоль 466.
Метільйодід 47, 52.
Метілкавчуки 306.
Метілкарбіноль 64.

Метількетен 107.
Метількетоль 466.
Метількреозоль 363.
3-Метільксантін 292, 503.
Метільмагнезіумйодід 54, 59.
Метільмальонова кисл. 187.
Метільмеркаптан 76.
Метільморфеноль 545.
Метільморфоль 448.
Метільмочовина 282, 502.
α і β-Метільнафталіни 434.
Метільовання 79.
Метільоксалева кисл. 184.
Метільоксалят 63.
2-Метіль-октен [1] 38.
Метільоранж 348.
Метільоцтова кисл. 117.
Метільпеллетієрін 518.
Метільпентадецілкетон 103.
4-Метільпентан 29.
Метільпентанони 103.
Метільпентени 38, 44.
Метільпентіти 157.
Метільпентози 229, 230.
Метільпентонові кисл. 167.
Метільпіперідін 442.
Метільпіразоль 475, 476.
1-Метіль-2-β-пірідільпірроль 519.
1-Метіль-2-β-пірідільпірролідін 519.
α-Метільпірідін 516.
1-Метіль-пірролідін-2-5-карбоноцтова кисл. 460.
1-Метіль-пірролідін-5-оцтова кисл. 460.
Метільпропаналь 99.
Метільпропанова кисл. 113, 117.
2-Метільпропаноль 62.
2-Метільпропен 38, 59.
Метільпропенова кисл. 123.
Метільпропільацетілен45.
Метіль-н-пропільбензолі 319.
Метільпропільетілен 38.
Метільпропількарбіноль 61, 62.
Метіль-н-пропількетон 103.
Метільсаліцілят 59.
Метільсукцінімід 524.
Метіль-терц.-бутількетон 103.
d-N-Метільтетрагідропапаверін 537, 538.
β-Метільтетраметілендіамін 42.
Метільтрісульфід 77.
Метільундецільацетілен 45.
Метільураціль 179.
5-Метільураціль 504.
Метільфенільгідразін 478.
Метільфенільетер 356.
Метільфосфін 89.
α-Метільфуран 461.
Метільфурфуроль 229.
n-Метіль-γ-хінальдон 496.
α-Метільхінолін 493, 494.
2-Метільхльор (4) бутан 48.
2-Метіль-3-хльорпропан 52
Метільхльорід 24, 31, *52*.
Метільхльороформ 52.
Метільціанід 138, 139.
3-Метіль-цікльогексанон 404.
Метільянтарова кислота 187.
p-Метоксібензоова кисл. 385.
Метоксігідрастін 538, 540.
Метоксігідрастінін 540.
m-Метоксі-p-оксібензальдегід 374.
3-Метоксі-4-оксіфенантрен 448.
p-Метоксітетрагідрохінолін 497.
γ-Метоксіхінальдін 496.
p-Метоксіхінолін 534.
p-Метоксіхінолін-γ-карбонова кисл. 497.
Метоксіцінхонін 534.
Метоль 358.
Міазін 502.
Мігдалова кисл. *388*, 389.
Мігдаловий олій 129.
Мідріазін 530, 531.
Мідрін 515.
Мідянка 117.
Мікроаналіза органічн. злук 9.
Micrococcus acidi paralactici 163.
Мільйоновий реагенс 355.
Мінеральний олій 31.
Мірбанів олійок 325.
Мірбанова ессенція 325.
Мірістінальдегід 99.
Мірістінова кисл. 113.
Міріцільалькоголь 62, *70*.
Міріцільпальмітат 118, 127.
Міріцільцеротат 127.
Мірозін 244, 274, 551, 557, 558.
Мила 130, 131.
Молліни 132.
Молочна кисл. *162*, 174, 250, 291.
Молочне квашення *162*, 234, 244.
Молочний цукор 158, 235, 244, 246, *249*.
Молочняни 163.
Моноалкільмальонові кисл. 140.
Моноаміни 147.
Моноамінокислоти 201.
Монобензодіазіни 505.
Монобромацетамід 86.
Монобромацетілен 314.
Монобромбензоль 323.
Монобромгексаметілен 397.
Моноброметан 47, 51.
Моноброметілен 53.
Моноброміндіго 471.
Монобромянтарова кисл. 189.
Моногідразіни 170.
Моноетільестер пірокатехіну 361.
Монози 216.
Монойодбензоль 323.
Монокаліумрацемат 195.
Моноксіми діацетілю 169, 170.
Моноксіпіридіни 490.
6-Моноксіпурін 294.
Моноксифенантрени 448.
Моноксіяблушні кисл. 191.
Моноксіянтарова кисл. 191.
Монометіль-анілін 331.
„ -гідразін 90.
„ -етер пірокатехіну 361.
„ -кверцітін 487.
„ -лєканорова кисл. 392.
„ -піперідін 491.
„ -піридіни 489.
„ -пірролідін 458.
„ -тіофени 464.
Мононітротіофен 464.
Монопальмітін 128.
Моносаххаріди 215, 216 і далі.
Моносульфобензоові кис. 379.

Моноуреіди 288.
Монохльор-ацетестер 180.
Монохльор-бензоль 308, 310, 323.
Монохльор-гексаметілєн 397.
Монохльор-етан 47.
„ -етілєн 53.
„ -нітрозоетан 80.
„ -оцтова кислота 139, 141, 159, 206, 470.
„ -толюолі 324.
Морін 487.
Морфеноль 448, 545.
Морфін 148, 447, 448, 542, *543*, і далі.
Морфінові алькальоіди 541, 542.
Morphinum hydrochloricum 543.
Морфолін 148.
Морфоль 448, 545.
Мочани 295, 296.
Мочова кислота 206, 287 і д., *290* і д., *295* і д.
Мочовий індікан 468.
Мочовий цукор 232.
Мочовина 2, 179, 244, 271, *279* і д., 285 і д.
Мошус штучний 325.
Mucor Stolonifer 189.
Мукоцеллюльоза 257.
Муністін 557.
Муравинна кисл. 94, 102, *113*, *114*, 481, 482, 503.
Мурексід 289.
Мурексідова реакція 289, 298.
Мускарін 149, 513.
Мутаротація 525.
Муцін 238.
Мязивова кисл. 163.
Мясова молочна кисл. 163.
Мяткова камфора 402.

Н

Нарінгін 560.
Наркотін 499, *537*, 540, 542, 543.
Наркотінйодметілят 540.
Нарцеін 537, 540, 542.
Насичені вуглеводні 27.
Насичені злуки 24.
Натріумалькілі 53.
Натріумалькоголят 55, 454.
Натріумамід 479.
Натріум-анілін 329.
„ -ацетанілід 331.
„ -ацетат 34, *116*.
„ -ацетоацетат 200.
„ -ацетоацетестер *175*, 180.
„ -бензоат 377.
Natrium benzoicum 377.
Натріум-гліколят 161.
„ -глюкозат 246.
„ -діметільмальонат 186.
„ -етілят 72, 334.
Natrium kakodylicum 90.
Натріум-мальонестер 187, 459.
Натріум-меркаптід 75.
„ -метільацетоацетестер 177.
„ -метілят *71*, 72, 104, 175, 288, 334, 465.
„ -пальмітат 131.
Natrium salicylicum 384.
Натріум-сукцінат 464.
„ -фенільгідразінсульфонат 341.
„ -фенолят 356, 384.
„ -форміат 184, 334.
Нафта 31.
Нафтазін 506.
Нафталін 315, 381, 382, *430* і д., 438, 439, 451, 470, 492.
Нафталін-α-карбонова кисл. 439.
Нафталінмагнезіумбромід 439.
Нафталінмоносульфокислоти 435.
β-Нафталінсульфокисл. 204.
Нафтени 31, 39, 41, *302*, 395, 396.
Нафтенові кисл. 400.
Нафтільаміни 431, 436, *437*.
Нафтіонові кисл. 349, *437*.
Нафтова ропа 31.
Нафтолі 368, 431, 432, *435* і д.
Нафтолькаліум 435.
Нафтольметілєтер 436.
Нафтольова жовтка 436.
Нафтоль-синька 510.
Нафтоль-сульфокисл. 436.
Нафтояти 343.
α-Нафтоова кисл. 439.
Нафтофеназін 506.
Нафтохінони 438.
Нафтохінонмоноксім 439.
β-Нафтохінон-2-оксім 435.
Неврідін 151.
Неврін 150.
Неврональ 135.
Недогін 64.
Ненасичені злуки 25.
Неосальварсан 313, 354.
Неофуксін 421.
Неролін 436.
Неутральна червень 507.
Нікотеін 520.
Нікотелін 520.
Нікотімін 520.
Нікотін 513, *519*, *520*.
Нікотінова кисл. *489*, 490, 519.
Нікотірін 519, 520.
Ніль-синька 510.
Нітраміни 88.
Нітрамінові соли 339.
Нітрілі 94, 221, 265.
„ кислот 138.
„ муравинної кисл. 265.
„ оксалевої кисл. 263.
о-Нітроанізоль 412.
о-Нітроанілін 332.
α-Нітроантрахінони 443.
Нітробензоль 309, *325*, 326, 333, 334, 335, 345, 350, 420, 471.
р-Нітробензольдіазоніумнітрат 343.
Нітробензольсульфокисл. 350.
Нітробензоові кисл. 378.
Нітробутан терц. 80.
Нітрогліцерін *155*, 260.
Нітродерівати фенантренхінону 449.
Нітродіфенілі 411.
Нітроерітріт 156.
Нітроетан 81, 82.
Нітроетілєн 83.
Нітрозаміни 86, 90.
Нітрозати олєфінів 40.
Нітрозлуки аліф. 81.
Нітрозобензоль 326, 333, 340.
Нітрозоброміди олєфінів 40.
Нітрозобутан терц. 80, 81.
р-Нітрозодіметільанілін 331.
Нітрозодіфенільамін 330.
Нітрозоестери монокарбонових кисл. 142.
Нітрозозлуки аліф. 79.
Нітрозопараффіни 85.
Нітрозохльоріди олєфінів 40.
р-Нітрозофенолі 368.

Нітролькислоти 82.
Нітрометан 82, 85.
p-Нітро-p-метоксіазобензоль 343.
Нітрон 482, 483.
α-Нітронафталін 345, 431, 435.
4-Нітро-1-p-нітрофеніль-3-метіль-5-оксіпірроль 478.
Нітроолєфіни 83.
Нітрооцтова кисл. 82.
Нітропараффіни 79, 82, 85.
Нітропропан 83.
Нітропруссід натріовий 268.
Нітротолюоли 325, 412.
Нітрофеноль 354, 368.
o-Нітрофенільпропіль-естер 468.
Нітрофталева кисл. 431, 432.
Нітроцеллюльоза 155, 260.
o-Нітроцинамонова кисл. 495.
Нітрування 324.
„ аромат. злук 309.
Номенклятура алькоголів 61.
Номенклятура гальоген-параффінів 48.
Номенклятура ненасичен. вуглеводнів 44.
Номенклятура органічна 25.
Нонадекан нор. 29.
Нонадеканкислота 113.
Нонадецільова кисл. 113.
Нонан 28, 29.
Нонаналь 99.
Нонандікислота 188.
Нонанкислота 113.
Нонаноль 62.
Нонілєн 38.
Нонілєнова кисл. 122.
Нонільалькоголь норм. 62.
Нонози 221, 239.
Норгідроекгонінетіль-естер 531.
Норгідротропідін 521.
Нортропан 521.
Нуклєази 244.
Нуклєінові засади 292, 296.
„ кислоти 244, 297, 503.
Нуклєопротеіди 228.

O

Овощевий цукор 236.
Одноокис вугля 34.
Односитні альдегідокисл. *172*.
Односитні кетокисл. 173.
„ моногідроксікисл. 159.
„ ненасичені кисл. 119, 123.
„ полігідроксікислоти 166.
Озокеріт 31, 33.
Озоніди 120.
„ олєфінів 40.
Озотетразіни 512.
Oidium lactis 204.
Оксазіми 509, 510.
Оксазіни 501, 509.
Оксазоль 481.
Оксазони 509, 510.
Оксалева кисл. *183*, 184.
Оксалільмочовина 287.
Оксальальдегід 168.
Оксальацетестер 200.
Оксалькільаміни 147.
Оксалюрія 183.
Оксалюрова кисл. 287.
Оксаляти 184.
Оксалят мочовини 280.
Оксамід 184; 263.
Оксамідіни 137.
Оксамінова кисл. 184.
Оксацетільмочовина 286.
Оксетільамін 147.
Оксетільдіметільамін 148.
Оксіазобарвники 348.
Оксіазобензоль 342, 343.
Оксіазозлуки 339, 342, 347.
Оксіальдегіди 374.
Оксіалянін 208.
p-Оксі-n-амідо-фенільарсінова кисл. 352, 353.
Оксіантраноль 443.
Оксіантрахінон 443.
o-Оксіацетофенони 486.
o-Оксібензальдегід 374.
p-Оксібензальдегід 386.
o-Оксібензільалькоголь 373.
o-Оксібензільізотіоціанід 558.
p-Оксі-бензоїльаміноцинамонова кисл. 386.
o-Оксібензоїльпірогрозновий естер 486.
Оксібензоові кисл. 375, *384*.
Оксігемоглобін 455.
Оксігідропаракумарова кисл. 389.
Оксігідрохінон 364.
β-Оксіглютамінова кисл. 209.
Оксідази 243, 245, 298.
Оксідаційні фермент. процеси 245.
Оксідіфенілі 412.
Оксідіфенокзасон 510.
6-Окси-2-8-діхльорпурін 297.
Оксідоредукція 245.
α-Оксіізомасляна кисл. 160.
α-, β- і γ-Оксікисл. 160, 161, 164.
4-Оксікумарін 388.
Оксімальонова кисл. 190.
γ-Оксімасляна кисл. 161, 164.
Оксіметілєн 101.
Оксіметілєнментон 405, 406.
Оксіметільантрахінон 445.
o-Окси-n-метільтетрахінолін 497.
γ-Окси-α-метільхінолін 496.
Оксімігдалова кисл. 388.
Оксіми 79, *96*, 181, 203, 221.
Оксінаркотін 543.
Оксіндоль 380, 465, 467, *468*, 469.
Оксіневрін 150, 207.
Оксінітрілі 95.
p-Оксі-m-нітрофенільарсінова кисл. 352.
Оксіоцтова кисл. 159, *161*, 182.
5-Оксіпіразоль 474.
Оксіпірідіни 490.
β-Оксі-γ-пірон 484.
β-Оксіпірон-α-карбонова кисл. 484.
β-Оксіпірон-α-α¹-дікарбонова кисл. 484.
β-Оксіпірролідін-2-карбонова кисл. 460.
Оксіпролін 460.
Оксіпропіонова кисл. 160, 162.
6-Оксіпурін 297.
Оксітолюоли 359.
Оксітрікарбаллільова кисл. 198.
Оксітріфенільметани 418.
3-Оксіпропан-2-карбонові кисл. 523.
3-Оксіпропан-3-карбонові кисл. 525.
Оксіураціль 288.
Оксіфеназін 507.
Оксіфенантрен 448.

Оксіфеназін 507.
p-Оксіфенільаланін 386.
Оксіфенільалкільамінові засади 514, 515.
p-Оксіфеніль-α-амінопропіонова кисл. 386.
p-Оксіфеніль-арсінова кисл. 352, 353.
p-Оксіфеніль-діметіль-етільамін 515.
p-Оксіфеніль-етільалкоголь 386.
p-Оксіфеніль-етільаміни 386, 514.
p-Оксіфеніль-пропіонова кисл. 385, 553.
Оксіхалькон 486.
Оксіхіноліни 494, 495.
γ-Оксіхінолін-p-карбонові кисл. 467, 497,
o-Оксіцинамова кисл. 387.
Оксоніумгідроксід 485.
Оксонієві злуки 74.
Октадекан норм. 29.
Октадеканаль 99.
Октадеканоль 62.
Октадекапептід 214.
Октадекен [1], 38.
Октадекін [1] і [2], 45.
Октадецілєн норм. 38.
Октадецільалькоголь норм. 62.
Октаналь 99.
Октандікислота 188.
Октанкислота 113.
Октан норм. 28, 29.
Октаноль 62.
Октанон [2], 103.
Октен [1], 38.
Октілєн норм. 38.
Октіль 30.
ді-н-Октіламін 87.
Октільалькоголь норм. 62.
Октільбензоль 320.
Октіни [1] і [2], 45.
Октодеканкислота 113.
Октодецільбензоль 320.
Октози 239.
Октометілєн 300.
Октонафтен 302.
Олєін 129.
Олій мазьовий 33.
„ мінеральний 31.
„ середній 315.
Oleum betulinum 363.
„ cadinum 363.
„ juniperi empyreumaticum 363.
„ rusci 363.
„ sinapis aethereum 274.
Олєфінбензолі 317, 321.
Олєфіни 35, 60.
Олєфінів витворення 41.
„ полімерізація 40.
Олєфінокарбонові кисл. 119.
Олії 114, 155.
„ параффінові 33.
Олійова кисл. 122, *123*, 128.
Олива 129.
Оливовий олій 129.
Оловяний цукор 116.
О. Н. 26.
Оніум засади 90.
Опіанова кисл. 539, 540.
Опій 542.
Опіум 542.
Оптична активність 13.
„ ізомерія 13.
Оптичні антіподи 15.
Оптохін 535, 536.
Оранж G 437.
Організований 1.
Органічна кислота 58.
„ номенклятура 25.
Органічні злуки 1, 10, 21.
Орнітін-151, *211*, 212, 378.
Орнітурова кисл. 211, 378.
Ортоаміно-бензоільмуравинна кисл. 389.
Ортозлуки 312.
Ортокарбонова кисл. 277.
Ортокрезольсульфатова кисл. 360.
Ортонітрофенільацетілєнат міди 430.
Ортооксібензоова кисл. 384.
Ортооксіметільбензоова кисл. 388.
Ортохінони 364.
Орцеін 362.
Орцін 362.
Осазони 170, 219, 221.
Осаміни 220.
Осмоза 248.
Осони 220.
Осотріазоль 482.
Оцет 115.
Оцтани 116.
Оцтова кисл. 108, 109, 113, *115*.
Оцтове квашення 115.
Оцтовий естер 127.

П

Павлі шовк 261.
Пайітін 532.
Пальмітін 129, 130, 131.
Пальмітінальдегід 99.
Пальмітінова кисл. 35, 69, 113, 118, *119*, 128, 130.
Папаверальдін 542.
Папаверін 499, *537*, 538, 542.
Папаверінхльорметілят 538.
Парабанова кисл. 287, 290.
Паравинна кисл. 191, 192, 194.
Парагліоксаль 168.
Парадіазіни 504.
Парадікетогексаметілєн 399.
Паразлуки 312.
Паракавчук 303.
Параксантін 292, 294.
Паракумарова кисл. 560.
Паракумарон 463.
Паралєвканілін 408, 421.
Паральдегід 97, 98, 102.
Парам 274.
Парамолочна кисл. 163, 234.
Параоксіфенільоцтова кисл. 385.
Парарозанілін 418, 419, *420*, 422, 423.
Парарозанілінхльоргідрат 418.
Парарозольова кисл. 423.
Параффін 33.
Параффінові олії 33.
Параффіни 27, 441.
Параформальдегід 101.
Парафуксін 418, 419, 421.
Парахінон 364, 365.
Параціан 265.
Паріцін 532.
Патентова зелень 420.
Первісний дьоготь 32, 305.
Пектази 263.
Пектіни 262.
Пектінові матерії 263.
Пектоцеллюльоза 257.
Пеллєтіерін 516, 518.
Пеляргональдегід 129.
Пеляргонова кисл. 113, 123.
Penicillium glaucum 163, 196.
Пентагалльоільглюкоза 393.
Пентадекан норм. 29.
Пентадеканкисл. 113.
Пентадеканон (8) 103.
Пентадецільамін норм. 87.
Пентадецільова кисл. 113.
Пента-m-дігаллоільглюкоза 393.

Пентаетільбензоль 320.
Пентальдози 224.
Пентаметілєн 31, 300, 301, 302.
Пентаметілєн-амін 458.
„ діамін 152, 212.
„ діамінхльоргідрат 151, 488.
„ оксід 146.
Пентаметільбензоль 320.
Пентаметільциклогексан 396.
Пентан норм. 28, 29, 489, 492.
Пентаналь 99.
Пентанітрат целлюльози 260.
Пентанкислота 113, 117.
Пентанметен (3), 46.
Пентаноліди 166.
Пентанолі 62.
Пентанони 103.
4-Пентанова кисл. 174, 180.
Пентанпентолі 156.
1.2.4.5.8-Пентаоксіантрахінон 445.
Пентатріаконтан 29, 30, 103
Пентафенільетан 429.
Пентахльорбензоль 324.
Пентени 38.
Δ_1-Пентенільдіметільамін 458, 492.
Δ_1-Пентенільтріметільаммоніумгідроксід 492.
Пентенін 46.
Пентіни 45.
Пентіти 156.
Пентозани 228, 253, 262.
Пентози 196, 221, 224, *228*, 253.
Пентозіди 553.
Пентозурія 228.
Пенталь 69.
Пентолі 156.
Пентонові кисл. 166.
Пепсін 244.
Пептідаза 244.
Пептіди 213.
Пептони 244.
Пергідроретен 451.
Пергаментовий папір 259.
Переміна тіл аліфатичних на ароматичні злуки 43.
d-Перзеіт 158.
Перідіоксінафталін 437.
Періетілєннафтілєн 439.
Перонін 543.
Петрольетер 32.
Петрозелінова = Петрушкова кисл. 122, 123.
Пігайін 532.
Піколіни 489.
Піколінова кисл. 489, 490.
Pix liquida 363.
Пікрамід 358.
Пікрат аммонія 358.
„ калія 358.
Пікрільхльорід 358.
Пікрінова кисл. 357.
Пікроаконітін 549.
Пікрольонова кисл. 478.
Пікропсевдоаконітін 549.
Пікросклєротін 550.
Пільокарпідін 516.
Пільокарпін 480, 516.
Пімелінова кисл. 187, 396.
Пінаколіни 145.
Пінакони 144, 145, 306.
Пінан 406.
Пінен 400, 405, 406, 407, 409.
Піненхльоргідрат 406, 409.
Пініт 398.
Піперазін 151, 504.
Піперідеіни 491.
Піперідіни 152, 457, 458, 459, 487, 488, 489, *491*, 518, 535.
Піперідінові дерівати 520.
Піперілєн 42, 492.
Піперін 491, 516, 517, 518.
Піперінова кисл. 518.
Піперональ 374.
Піразіни 152, 501, 504, 505.
Піразолєн 474.
Піразолідін 473, 474, 475.
Піразолідон 473.
Піразоліни 473, 474, 475.
Піразолінова реакція 475.
Піразоль 178, 341, *473* і д., 479, 482, 488.
Піразолькарбонові кисл. 474.
Піразольова синька 477.
Піразольові злуки 171.
Піразольони 341, 473.
Пірамідон 478.
Пірен 450.
Пірідазіни 501, 502, 503.
Пірідільпірроль 520.
Пірідін *487* і д., 513, 516, 535.
Пірідінгідразін 489.
Пірідіндікарбонові кисл. 490.
Пірідінйодметілят 516.
Пірідінкарбонові кисл. 488, 490, 519.
α, β, γ-Пірідінтрікарбонова кисл. 497.
Пірідони 485, 490.
Пірімідін 299, 501, *502*, 503, 505.
Піровинна кисл. 187, 193.
Пірогрознова кисл. 64, *174*, 193, 203, 466.
Пірогалльоль 229, *363*, 390, 412, 425.
Пірогалльольдіметільестер 412.
Пірогаллюсова кисл. 363.
Пірокатехін *361*, 365, 506, 509.
Пірокатехінферрікислота 361.
Пірокоменова кисл. 484.
Піроксілін 260.
Піромеконова кисл. 484.
Пірони 483, 484, 485, 488.
Пірон-α-α_1-дікарбонова кисл. 484.
Пірон-α-α_1-карбонова кисл. 484.
α-Пірон-3-карбонова кисл. 483.
Пірослизова кисл. 461.
Піротеребінова кисл. 122.
Пірродіазолі 481.
Пірролідін 152, 453, 457, 459.
Пірролідін-2-дікарбонова кисл. 459.
Пірролідінові дерівати 520.
Пірролідон 205, 453.
α-Пірролідонкарбонові кисл. 460.
Пірроліни 453, 457.
Пірроль 152, 157, 168, 169, 181, 186, 451, *452* і д., 461, 466, 473, 488.
Пірролькаліум 454, 455.
Пірролькарбонові кисл. 457.
Піррольмагнезіумбромід 455.
Піррольове ядро 22.
Піррольони 453.
Піцен 450.
Пиво 66.
Plumbum aceticum 116.
basicum solutum 117.
Подвійна тавтомерія 477.
Подвійне вязання 344.
Подвійний кетен 106.
Поліалькогольокисл. 116, 217.
Полігліоксаль 168.
Полігоніни 557.
Полімерізація 10, 97.

Полімерізація ацетілєнів 43.
„ олєфінів 40.
Полімерія 10.
Поліметілєн 300.
Поліоксіантрахінон 445.
Поліпептіди 213, 244.
Полісаххаріди 215, 216, 227, 240, *253*.
Полісульфіди 77.
Політерпени 400.
Поліурія 233.
Поліцікльопентадіен 302.
Понсо 437.
Популін 554.
Правозлуки 15.
Прегнітоль. 319.
Прімарні алькоголі 57.
Прикметне скуплення алькоголів 55.
Проензіми 243.
Пролін 459.
Пропан 23, 24, 27, 29.
Пропаналь 99.
Пропандікислота 113, 117.
Пропаноль 62.
Пропанольдікислота 190.
2-Пропанольова кислота 162.
Пропанон 103.
Пропанова кисл. 174.
Пропантрікарбонова кисл. 198.
Пропантріоль 153.
Пропаргільальдегід 105.
Пропаргільалькоголь 71.
Пропаргільова кисл. 124.
Пропен 38.
Пропеналь 105.
Пропеноль 70.
Пропілєн 36, 38.
Пропілєнгліколь 146, 159.
Пропіліденоцтова кисл. 122.
Пропіліденхльорід 52.
Пропіль 28.
Пропільальдегідфенільгідразон 466.
Пропільалькоголі 62, *67*, 93.
Пропільамін 84.
Пропільацетілєн 45.
Пропільбензол норм. 319.
Пропільбромід норм. 52.
Пропільйодід норм. 52.
Пропільмальонова кисл. 185.
Пропільова кисл. 124.
d-α-n-Пропільпіперідін 516.
α-Пропільпіридін 484.
Пропільпсевдонітроль 83.
Пропільхльорід норм. 24, 52.
Пропін 45, 46.
Пропінова кисл. 124.
Пропіобетаін 205.
Пропіональдегід 24, 58, *99*, 146.
Пропіоніль 112.
Пропіонова кисл. 58, 88, 109, 110, 113, *117*, 119.
Протеази 243, 244.
Протеіни 201, 208, 238, 244, 386.
Протовератрідін 548.
Протовератрін 548.
Протокатехуальдегід 374.
Протокатехуальдегідметілєнетер 374.
Протокатехуова кисл. 389.
Протопін 541, 542, 549.
Процес барвлення 377.
Пруназа 554.
Псевдоаконін 549.
Псевдоаконітін 549.
Псевдобутілєн 38.
Псевдобутільетілєн 38.
Псевдоєрвін 548.
Псевдоестер третинний ціанурової кисл. 271.
Псевдоефедрін 515.
Псевдоіндоксіль 467.
Псевдойонон 106.
Псевдоконгідрін 516, 517.
Псевдокумоль 308.
Псевдомерія 180, 181.
Псевдоморфін 542, 544.
Псевдомочова кисл. 291.
Псевдонітролі 83.
Псевдопеллєтієрін 303, 518.
Псевдороданалліль 273.
Псевдотіоціанова кисл. 272.
Псевдотріметільціанурат 271.
d-Псевдофруктоза 238.
Псевдоціанатова = Псевдоціанова кисл. 269, 270.
Псіхотрін 550.
Птіалін 244, 250, 255.
Птомаіни 152, 299.
Пулєгон 404.
Пургатін 445.
Пурген 424.
Пуріни 292, 293, 480, 502.
Пурінове ядро 293.
Пурінові засади 292, 296 і д.
Пурон 291.
Пурпурін 444, 445, 557.
Пурпурова кисл. 289.
Пурпуроксантін 557.
Путресцін 151.
Путрін 152.

P

Radix Ipecacuanhae 550.
Рамназа 244.
Рамнетін 487.
Рамніноза 253.
Рамніт 157.
β-Рамногексонова кисл. 197.
Рамногаляктозіди 553.
Рамноглюкозіди 553.
Рамноза *230*, 253, 553, 555, 557, 559, 560.
Рамнозіди 553.
Рамноманнозіди 553.
Рамнонова кисл. 167.
Рацемати 195.
Рацемізація 193.
Рацемічна засада 196.
„ кислота 196.
„ мішанина 16.
Рацемічні алькоголі 196.
„ злуки 195.
Раффінація 248.
Раффіноза 235, 236, 251, *252*.
Реадін 542.
Реагенс Швайцера 258.
„ Шульце'а 258.
Реакції: альдегідів та кетонів 96.
„ каталітичні 243.
„ реверзивні 248.
Реакція Weidel'a 298.
Реверзія 245.
Редуктази 245.
Редукційні процеси 245.
Редукція ароматичн. нітрозлук 326.
Резоруфін 510.
Резорцільальдегід 388.
Резорцін 348, *362*, 424.
Резорцінова жовтка 348.
Ретен 449, 451.
Рібіт 157.
Рібоза 157, 167.
l-Рібоза 229, 230.
Рібонова кисл. 166.
l-Рібонова кисл. 223, 230.
Рібоновий ляктон 197.
Ріботріоксіглютарова кисл. 197.
Rhizoma Rhei 445.

Стрільна бавовна 260.
Стріхнін 163, 536, 537.
Стріхнінляктат 163.
Стріхніннітрат 536.
Strychninum nitricum 536.
Стріхносові алькальоіди 532, 536.
Стронціановий процес 248.
Строфантідіни 555.
Строфантіни 555.
Суберінова кисл. 188.
Суберон 187, 188, 302, 523.
Субоксід вугля 106, 185.
Субстантівне барвлення 347.
Субстітуовані кетени 106, 107.
Сукцінальдоксім 168.
Сукціндіальдегід 167, *168*, 169, 452, 453.
Сукцінати 186.
Сукціндіальдоксім 454.
Сукцінільянтарат етільовий 396, 399.
Сукцінімід 181, 454.
Сульфамід бензоової кисл. 379.
Сульфанільова кисл. *350*, 351, 364.
Сульфобензоові кисл. 378.
Сульфокислоти 76.
Сульфоксілят 353.
Сульфональ 76, 104.
Сульфони 76.
Сульфомочовина 285.
Сульфонування 349.
„ ароматичн. злук 309.
Сульфоскуплення 309.
Сульфоціанова кисл. 272.
Сульфурування 349.

Т

Таврін 201, 211.
Таврокарбамінова кисл. 286.
Таврохольова кисл. 209.
Тавтомерія 180, 181.
Тагатоза 236, 238.
Таліти 158.
Таллін 447.
Тальоза 158, 167, 233, *236*.
Тальонова кисл. 197.
d, l-Тальослюзова кисл. 197.
Тальонова кисл. 167.
Танналь 394.
Таннігеи 394.
Таннін 347, 392, 394.
„ турецький 393.
Tartarus depuratus 194.
„ emeticus 194.
„ natronatus 194.
„ stibiatus 194.
Тартрати 193.
Тартронільмочовина 287.
Тартронова кисл. 190, 199.
Тебаін 447, *542* ід.
Тебенін 542.
Теін 292, 299.
Теобромін 292, 294, 297, *299*, 480.
Theobrominum 299.
Теофіллін 292, 294, 297, *299*, 480.
Theophyllinum 299.
Теоцін 299.
Терефталева кисл. 383, 400.
Терпени 400, 401.
Терпентина 407.
Терпентиновий олій 406, 407.
Терпін 402, 405.
Терпінгідрат 402, 405.
Терпінен 400, 401, 402, *405*.
Терпінеоль *402*, *403*, 404, 405.
Терпінолєн 400.
Терціарні аліфат. алькоголі 57.
Терціарний бутільхльорід 52.
Тетанін 152.
Тетрабромметан 51, 442.
Тетраброміндіго 471.
Тетрабромфлюоресцеін 425.
Тетрагідробензоль 395, 397.
Тетрагідрокарвон 403.
Тетрагідроксібензоль 364.
Тетрагідроксікарбон 277.
Тетрагідронафталін 434.
Тетрагідронафталіндікарбонова кисл. 433.
Тетрагідронафталінтетракарбонова кисл. 433.
Тетрагідронафтільамін 437, 438.
Тетрагідронафтолі 436.
Тетрагідропірідіни 491.
Тетрагідропірослюзова кисл. 152, 462.
Тетрагідропірроль 457.
Тетрагідрохіноліни 497.
Тетрагідрохінон 399.
Тетрагідрофенантрен 447.
Тетрагідрофеноль 399.
Тетрагідрофталеві кисл. 400.
Тетрагідроцімолі 401.
Тетрадекан 29.
Тетрадеканкисл. 113.
Тетрадеканаль 99.
Тетрадеканоль 62.
Тетрадекен 38.
Тетрадекін 45, 48.
Тетрадецілєн 38.
Тетрадецільалькоголь 62.
Тетрадецільацетілєн 45.
Тетразіни 501, 512.
Тетразобарвники *343*, 348.
Тетразолі 483.
Тетрайодетілєн 53.
Тетрайодпірроль 455.
Тетракозан 29.
Тетраметілєн 300, 301, 302, 531.
Тетраметілєнбромід 301.
Тетраметілєнгліколь 306.
Тетраметілєндіамін *151*, 152, 457.
Тетраметілєнімін 457.
Тетраметільаммоніумгідроксід 84, 85, 88.
Тетраметільаммоніумйодід 74.
Тетраметільбензоль 319.
р-Тетраметіль-діамідобензофенон 373.
Тетраметіль-р-діамідодіфенільметан 332.
Тетраметіль-діамінодіфентіазініумхльорід 510.
р-Тетраметіль-діамінотріфеніль-карбіноль 420.
p_2-Тетраметіль-діамінотріфенільметан 420.
Тетраметільдікетоциклобутан 108.
Тетраметільетілєн 38, 40.
Тетраметільетілєнгліколь 144.
Тетраметільетілєннітрозат 40.
Тетраметільетілєннітрозіт 40.
Тетраметільетілєннітрозобромід 40.
Тетраметільетілєннітрозохльорід 40.
Тетраметілындамінхльорід 367.
Тетраметільметан 28, 29
Тетраметільмочова кисл. 299.

Тетраметіль олова 54.
Тетраметілфосфоніум-гідроксід 89.
Тетраметілціклогексан 396.
Тетраметоксібензілізохінолін 537.
Тетраметоксідіфенохінон 412.
Тетраміндітолілметан 500.
Тетраніль 434.
Тетраоксаляти 184.
1, 2, 5, 8 Тетраоксіантрахінон 445.
1,3,3¹,4¹-Тетраоксіфлявон 487.
1, 3, 3¹, 4¹-Тетраоксіфлявоноль 487.
Тетрасахарід 253.
Тетрафенільаллєн 430.
Тетрафенільацетон 430.
Тетрафенільгідразін 330, 334, 341.
Тетрафенільетан 429.
Тетрафенільетілєн 429.
Тетрафенілметан 427.
α, γ-Тетрафенілпропан 430.
Тетрафенілтіофен 464.
Тетраформальтрісазін 512.
Тетрахльорбензолі 324.
Тетрахльорвуголь *51*, 277, 384, 416, 457.
Тетрахльоретан 52.
Тетрахльорметан 50, 51, 52.
Тетрахльорхінон 315.
Тетрацетілглюкозід-галяктоза 246.
Тетріт 156.
Тетроза 327.
Тетроксіадіпінові кисл. 197.
Тетроксідікарбонова кисл. 217.
Тетроль 156.
Тетрональ 104.
Тетранітроцеллюльоза 260.
Технічний виріб азобарвників 348.
Технічний виріб целлюльози 257.
Технічний фуксін 421.
Тіазіми 509, 510.
Тіазіни 501, 509.
Тіазолі 481.
Тіазони 509.
Тіглінова кисл. 122.
Тімін 503, 504.
Тімоль 360.
Тіоальдегіди 75, 108.
Тіоалькоголі 73, 75.
Тіоацетальдегід 108.
Тіоацетофенон 345.
Тіобензофенон 345.
Тіодіфеніламін 509.
Тіоетери 75, 76.
Тіокарбамід 285.
Тіокарбонільове скуплення 345.
Тіокетони 108.
Тіокислоти 133.
Тіоксени 464.
Тіолі 75.
Тіольові кислоти 133.
Тіомочовина 274, 283, *285*.
Тіонафтен 464.
Тіонін 509, 510.
Тіооцтова кисл. 133.
Тіотолєни 464.
Тіофен 169, 451, 452, *463*, 464.
Тіофенальдегід 464.
Тіофендігідраргіріоксіацетат 464.
Тіофенкарбонові кисл. 464.
Тіофенове ядро 22.
Тіофенолі 350.
Тіоформальдегід 273.
Тіофтен 464.
Тіохіноліни 494.
Тіоціанова кисл. 272.
Тіоціанові естери 273.
Тірамін 386.
Тірозін 385, 386.
Тірозіназа 245.
Тірозоль 386.
Тіфотоксін 152.
Товщі 114, 118, *128*, 155, 244.
Токсіни 153.
Толідін 335, 412.
p-Толільдіметілпіразольон 478.
Толілфенілметан 414.
Толілфенілкарбіноль 414.
Толілфенілкетони 414, 442.
Толіпірін 478.
Толюідіни 330.
p-Толюідін 420, 421.
Толюілєн 427.
m-Толюілєн-діамін 500.
Толюілєнова червень 507.
Толюоль *317*, 318, 369, 379.
Толюольові кислоти 380.
Толюольсульфамід 379.
Толюольсульфокисл. 350, 379.
Толюфеназін 506.
Толян 428.
Транс-бутендікисл. 189.
Трегальоза 251.
Тріазіни 501, 510, 511.
Тріазолі 481, 482.
Тріаконтаноль (1) 62.
Тріамідоазобензоль 348.
Тріамідотріфенілкарбіноль 420.
Тріамідотріфенілметан 418.
Тріамінобензоль 327.
Тріамінодіфенілкарбіноль 421.
l-Тріамінодіфеніль-m-толілкарбіноль 420.
p-Тріамінотріфенілкарбіноль 420.
Тріанізілкарбінольнітрат 417.
Тріацетамід 134.
Тріацетілфлюороглюцін 364.
Трібромакрільова кисл. 291.
1, 3, 5-Трібромбензоль 314.
Трібромгідрін 153.
Тріброметілєн 51.
Трібромметан 50.
Трібромпропан 42.
Трібромсальоль 385.
Трібромфеноль 354.
Трібромціанід 271.
Трі-n-бутіламін 87.
Трігідроксіакрільова кисл. 291.
Тридекан 28, 29.
Тридеканкисл. 113.
Тридеканоль 62.
Тридеканон 103.
Тридекен 38.
Тридецілєн 38.
Тридецільалькоголь 62.
Тридецільова кисл. 113.
Тридепсід p-оксібензоової кисл. 391.
Тріени 44.
Тріетілін 154.
Тріетільамін 87.
Трійодкрезоль 360.
Трійодметан 50.
Трікарбалліловa кислота 198, 409.

Трікетопентан 344.
Трікозан 29.
Трікозанон 103.
Трікрезолі 359.
Трімезінова кисл. 124, 183.
Трімеллітова кисл. 383.
Триметилєн 300, 301, 302.
Триметилєнбромід 144, 187, 301, 459.
Триметилєнгліколь 144.
Триметилєндіамін 151
Триметилєндіціанід 187.
Триметилєнхльорід 52.
Триметільамін 83, 84, 87, *88*, 148, 205, 206, 492.
Триметільамінакрилят 205
Триметільацетальдегід 99.
Триметільбензоль 308, 314, 317.
γ-Триметільбутіробетаін 206.
Триметільглікоколь 207.
1, 3, 7-Триметіль 2, 6-діоксіпурін 294, 299.
Триметільетилєн 38, 80.
Триметільетилєндібромід 42.
Триметільетилєннітрозонітріт 80.
Триметільетилєннітрозохльорід 80.
Триметільетільалькоголь 62.
Триметількарбіноль 62, 68.
Триметільксантін 292.
Триметільметільамін 80.
Триметільоксетільаммоніум-гідроксід 147, 148
Триметільоцтова кислота 112, *113*, 118.
Триметільпірідін 489.
Триметільпропіобетаін 205.
Триметілтрікарбалліллова кисл. *198*, 409.
Триметілфенільаммоніумгідроксід 327, 336.
Триметілфосфін 89
Триметільціанурат 271.
Трінітрат целлюльози 260.
Трінітрін 155.
Трінітробензоль 325.
2, 4, 6-Трінітротолюолі 325.
Трінітрокрезоль 360.
Трінітрорезорцін 362.
Трінітрофеноль 357.
Тріоза 226, 227.
Тріоксетільамін 148.
Тріоксіантрахінон 445.
Тріоксібензоль 363, 364.
Тріоксіглютарова кисл. 196, 230.
p-Тріоксідіфеніль-m-толількарбіноль 423.
Тріоксідіфенілтолюільметан 423.
Тріоксіметилєн 101, 369.
Тріоксіметільамін 101, 147.
Тріоксіметільантрахінон 445, 557.
Тріоксіпурін 294.
Тріоксіпурпурін 445.
Тріоксітріфенільметан 423.
3, 4, 6-Тріоксіфенатрен 545.
3, 3^1, 4^1-Тріоксіфлявоноль 487.
1, 3, 4^1-Тріоксіфлявон 487.
Трі-н-октільамін 87.
Тріолєін 123, 129.
Тріолі 153.
Тріональ 104.
Тріпальмітін 128.
Тріпірроль 455.
Трі-н-пропільамін 87.
Тріпсін 244.
Тріптофан 467, 497.
Тріптофоль 467.
Трісазові барвники 343.
Трісаххаріди 216, 227, 240, *252*.
Трістеарін 118, 129.
Трісульфіди 77.
Трітіоальдегід 108.
Трітіоацетон 108.
Трітіцін 237, 262.
Тритонін 542.
Тріфенільамін 327, 328, *331*.
Тріфенільаміногуанідін 482.
Тріфенільгліоксалін 511.
Тріфенілкарбіноль 417, 427.
Тріфенілкарбінольетіловий ефір 417.
Тріфенілкіанідін 511.
Тріфенільметан 416, 418.
Тріфенільметан-ортокарбонова кисл, 424.
Тріфенільметіль 425, 426.
Тріфенільметільйодід 425.
Тріфенільпарарозанілінхльоргідрат 422.
Тріфенільхльорметан 416, 417, 425.
Тріхльорацетальдегід 102.
Тріхльорацетон 97.
Тріхльорацетонгідрат 97.
Тріхльорбензолі 324.
Тріхльоргідрін 52.
Тріхльорметан 49, 52.
Тріхльормолочна кислота 290.
Тріхльороцтова кислота 109, 139.
2. 4, 6-Тріхльорпірімідін 502.
1, 2, 3-Тріхльорпропан 52.
Тріхльорпурін 293, 298.
Тріціан 271.
Тромбін 244.
Тропакокаін 523, 529.
Тропан *520*, 521, 528.
Тропанові алькальоіди 526.
Тропаноль *522*, 523, 527.
Тропанон *523*, 524, 525, 526.
Тропанонціангідрін 525, 526.
Тропанхльоргідрат 521.
Тропанхльорметілят 521.
Тропеіни 527.
Тропеолін 348.
Тропен 522, 523, 525.
Тропен-2-карбонова кисл. 525.
Тропідін 522.
Тропіліден 302.
Тропін 460, 461, 522, 523, 527, 528, 529,
Тропінова кисл. *460*, 461, 524.
Тпопінон 522, 523.
Тропінон-β-карбонова кисл. 525.
Тропова кисл. *389*, 527, 528, 530.
Тропоїльтропінестер 526, 527.
Тростиновий цукор 215, 233, 244, *247*.
Труксілліль 531.
Труксіллількгонінметільестери 531.
Труксілліни 529. 531, 532,
Труксілльові кислоти 531, 532.
Тубокурарін 536.
Туніцін 261.
Тураноза 251, 252.
Турнбульова синька 268.
Тяжкий олій 315.

У

Умбеліферон 388.
Умбельова кисл. 388.
Ундекан норм. 29.
Ундеканкислота 113.
Ундеканоль (1) 62.
Ундеканон (6) 103.
Ундекен 38.
Ундецілєн 38.
Ундецілєнова кисл. 122.
Ундецільалькоголь норм. 62.
Ундецільова кисл. 113.
Упрощена елєментарна аналіза 9.
Уразп 281.
Урат мідявий 296.
„ сріблoвий 296.
Урати 295, 296.
Ураціль 503, 504.
Urea 279.
Уреаза 244.
Уреіди 285, 287, 288, 502.
Уретани 278, 279.
Урокислоти 287.
Уролєвцінова кисл. 390.
Урамідоізетіонова кисл. 286.
Уротропін 101.
Урохльоральова кисл. 102, 173.

Ф

Фазеоманніт 398.
Фелінгів розчин 194, 249, 233, 341.
Фелляндрен 405.
Феназіни 506.
Феназон 346.
Фенантрен 430, *446*, 448, 476, 541, 545, 546.
Фенантренові алкальоіди 541.
Фенантренхінон 413. *448*, 449, 486.
Фенантренхінондібромід 449.
Фенантренхінонмононітрат 449.
Фенантрофеназін 448, 506,
Фенацетін 359.
Фенацетурова кисл. 380.
Фендіолі 361, 362.
Фенетідін 359.
Фенетоль 356.
Фенілєн 309.
Фенілєндіаміни 325, 327, *332*, 333, 348, 368, 481, 501, 506.
Феніль 309.
Фенільакрідін 500.
α-Феніль-акрільова кисл. 381.
β- „ акролєін 372.
γ- „ аллільалькоголь 370.
„ алянін 381.
„ амін 328.
β- „ α-амінопропіонова кисл. 381.
„ аміноцтова кисл. 380.
„ ацетат вапня 429.
„ ацетілєн 321.
„ бензоль 411.
„ бензо-γ-пірон 486.
„ бутілєн 432.
Фенільгідразін 90, 96, 107, 170, 179, 219, 220, 229, *340*, 341, 371, 477.
Фенільгідразон глюкози 219.
Фенільгідразінхльорід 220, 340, 341.
Фенільгідразон-β-альдегідпропіонметільестер 467.
Фенільгідразон ацетальдегіду 96.
Фенільгідразон ацетоацетестеру 178.
Фенільгідразонацетон 96.
Фенільгідроксільамін 326, 329, *333*.
Фенільгліколільтропеін 527.
Фенільгліколькова кисл. 388.
Фенільгліоксільдікарбонова кисл. 383.
Фенільгліоксільова кисл. 389.
Фенільгліцін 470, 471.
Фенільгліцін-о-карбонова кисл. 470.
Фенільглюкосазон 219, 220, *234*, 238, 239.
1-Феніль-2-3-діметіль-5-піразольон 477, 478.
Фенільестер бензоової кисл. 377.
Фенільестер саліцільової кисл. 384.
Фенільетер 356.
Фенільетілєн 321.
Фенільетільалькоголь 370.
Фенільетільамін 555.
Фенілізокротонова кисл. 432.
Фенілізоціанат 204, 330.
Фенільйодідхльорід 323.
Фенількарбіноль 369.
Фенільмагнезіумбромід 323, 333, 417.
1-Феніль-2-метільамінопропаноль 515.
Фенільметільетер 354.
Фенільметількетон 321, 373.
Фенільметільоль 369.
Фенільметільпіразоль 475.
Фенільметільпіразольон 178, 179, 341, 476, 477, *478*.
Фенільмочовина 329.
Фенільнітрометан 181, 330, 345.
Фенільований сафранін 508.
Фенільоксіалькільамінові засади 514, 515.
Фенільоксіацетонітріль 554.
Фенільоксіацетонітріль-глюкозід 553, 554.
Фенільосазон діацетілю 512.
Фенільоцтова кисл. 380.
Фенільпіразолін 475.
Фенільпіразоль 475.
Фенільпропіольова кисл. 321, 381.
Фенільпропіонові кислоти 374, 380.
Фенільрозіндулін 508.
Фенільсаліцільова кисл. 414, 487.
Фенільсульфатова кисл. 359.
Фенільуреідокислоти 204.
Фенільуретан 329.
Фенільхінондіімід 329.
Фенільхінондіімін 345.
Феноколь 359.
Феноксазін 509.
Фенолін 359.
Phenolum 356.
Феноль 309, 314, 324, 333, 338, 342, 350, 351, 352, 353, *354*, *355*, 368, 369, 373, 374, 397, 398, 423, 424.
Фенольальдегіди 373.
Фенольалькоголі 373.
Фенольглюкозід 552.
Фенолькарбонова кисл. 375, 391, 393.

Фенолькислоти 359, 384.
Фенольсульфатова кисл. 356, 357.
Фенольсульфонова кисл. 357,
Фенольсульфокислоти *357*, 361, 364, 395.
Фенольфталєін 424.
Феноляти 354, 356.
Фенонхінони 365.
Феносафранін 507.
Фентіазін 509.
Фенхен 400.
Фенхон 410.
Ферментативний розклад 240.
Ферменти 240.
Феррібензоат 377.
Ферріферроціанід 264.
Ферріціановодень 268.
Ферріціановоднева кисл. 267.
Ферроціанід 266.
„ феррокаліовий 267.
Ферроціанкаліум 267, 268.
Ferrum lacticum 163.
Фібрін 212.
Фізетін 487.
Фізостігмін 548.
Physostigminum salicylicum 548.
Філльопірроль 456.
Філльопірролькарбонова кисл. 456.
Філльопорфірін 455, 457.
Фітоль 71.
Фітостеарін 410.
Фіхтеліт 451.
Фльоксін 425.
Фльоретін 553.
Фльоретінова кисл. 553.
Фльорідзін 553.
Фльороглюцін 229, *363*, 397, 462, 553, 559, 560.
Фльороглюціт 397.
Флюорантен 450.
Флюорен 415.
Флюореналькоголь 415.
Флюоренкаліум 415.
Флюоренон 344, 415.
Флюоренонімід 345.
Флюоресцеін 362, *424*, 425.
Флявантрен 446.
Флявон *486*, 560.
Флявопурпурін 445.
Folia sennae 445.
Фонопірролькарбонова кисл. 456.
Формалін 101.
Формальдегід 10, 24, 35, 85, 99, *100*, 114, 143, 227, 228, 231, 332, 395, 414, 421, 479 500, 512.
Формальдегіданілін 415, 421.
Формальдегідбісульфіт 101.
Формальдегіднатріумсульфоксілят 353.
Формальдегідсульфоксілят 101.
Формамід 135, 265.
Форміат вапня 93
Форміяти 114.
Форміль 112.
Форміль-ацетестер 176.
„ ацетон 176.
„ гідразін 513.
„ діфенільамін 499.
„ фенільгідразін 513.
Форміни 101, 155.
Формоза 101, 227.
Формоль 100.
Формули органічних злук 9.
Формули конфігураційні 15.
Форон 105.
Фосґен *277*, 279, 330, 373, 375.
Фосфіни 87, 89, 501.
Фраксетін 556.
Фраксін 556.
Франгулін 557.
Friedel-Crafts- а реакція 316, 372.
Фруктози 157, 158, 218, 220, 221, 223, 226, 227, 233, *236*, *237*, 238, 239, 242, 244, 245, 248, 249, 252, 253, 262.
Фруктозани 254, 262.
Фруктосазон 237.
Фталева кислота 202, *381*, 382, 387, 412, 431, 438, 441, 470, 498.
Фталєіни 361, 383, 418, *424*, 425.
Фталід 382, 388.
Фталільхльорід 382.
Фтальангідрід *382*, 383, 424, 425.
Фтальглікокольестер 202.
Фталімід 378, 379, *382*, 383.
Фталімідкаліум 202, 383.
Фталімідобромвалеріанова кисл. 203.
Фталімідопропільмальонестер 203.
Фтальофенон 424.
Фталязіни 505.
Фукоза 167, 196, 231.
Фуконова кисл. 167.
Фульфен *302*, 344.
Фульвенові дерівати 302.
Фульмінатова кисл. 275.
Фульмінатова ртуть 276.
Фульмінатове срібло 276.
Фумарова кисл. 19, 188, *189*, 191, 462.
Фумароідна форма 19, 190.
Функційне скуплення алькоголів 55.
Фуран 169, 451, 452, *461*, 462.
Фуранкарбонові кислоти 461, 462.
Фуроль 222, 229, *461*, 462.
Фурфуран — фуран.
Фурфуроль — фуроль.
Фурфурольова реакція 229.
Фухсін 373, 421.
Фухсон 419.
Фухсонімід 419.
Фухсонімоніумхльорід 419.
Фухсонфенільімоніумхльорід 419.

X

Хаірамідін 533.
Хаірамін 533.
Хелідонестер 484.
Хелідонін 549.
Хелідонова кисл. 484, 485.
Хельерітрін 549.
Хімозін 243, 244.
Хіназоліни 505.
Хінальдін 493, 494, 496.
Хінальдінова кисл. 496.
Хінамін 532.
Хінгідрон 365.
Хінідін 532.
Хінін 497, 532, *533*, 534, 535, 536.
Хінінацетат 391.
Хінінгідрохльорід 533.
Хінінова кисл. 497.
Хініносульфат 533.
Chininum bisulfuricum 533
„ hydrochloricum 533.
„ sulfuricum 533.
Хініт 397, 400.
Хініцін 196.
Хінова кисл. 365, 400.

Хіновоза 551.
Хінондіімін 345.
Хінондіоксім 365.
Хіноідін 532.
Хіноіди 366.
Хіноксаліни 333, 505.
Хіноноксім 181.
Хінолін 451, *492*, 493, 494, 495, 497, 498, 513, 534, 537.
Хінолінбензкарбонові кисл. 496.
Хінолін-α-β-дікарбонова кисл. 500.
Хінолінкарбонові кисл. 496.
Хінолінова жовтка 496.
Хінолінова кисл. 490, 494.
Хінольони 495.
Хінони 314, 329, 333, 344, 361, 362, *364*, 365, 366, 367, 438.
Хінон-дібромід 365.
„ діімін 366, 367.
„ монімін 366.
„ моноксім 365, 368.
„ тетрабромід 365.
Хінотін 532.
Хінофенолі 494.
Хінський віск 128.
„ таннін 392, 393.
Хітін 238.
Хітоза 238.
Хітозамін 238.
Хльораль 49, 67, 97, *102*.
Хльоральацетоль 47.
Хльоральалькоголят 102.
Хльоральгідрат 97, *102*, 143, 173.
Хльорамільамін 488.
Хльораніль 365.
Chloralum hydratum 102.
Хльорацетестер 202.
Хльорацетоглюкоза 552.
Хльорацетоль 52.
Хльорацетопірокатехін 361.
Хльор-бензоль 338.
„ бензоові кисл. 378, 385.
„ бутани 48, 52.
„ бутільамін 458.
„ вугляна кисл. 278, 329.
„ вугляний метіль-естер 391.
„ гідрати естерів амінокисл. 204.
„ гідріни олєфінів 39.
„ діфенілі 411.
1-хльор-2-діхльоретан 52.
Хльор-етан 52.
„ етіль 51, 328.
„ етільсульфокисл. 290.
Хльорід вугляної кисл. 277.
Хльорід муравинної кисл. 370.
Хльоріди кислот 94, 124.
Хльор-індазоль 479.
„ каффеін 299.
„ метан 52.
„ метіль 458.
Хльорметілят-1-2-діметільпірролідін 458.
Хльорнафталіни 435.
Хльорофіль 455.
Хльороформ *49*, 52, 67, 102, 109, 114, 139, 265, 373, 416, 454.
Chloroformium 49.
Хльороцтова кисл. 81, 82, 161, 201, 361, 377, 471.
Хльор-пікрін 50, 51, 277.
„ піридіни 454, 489.
„ пропани 52.
„ субстітуовані кисл. 139.
„ теофіллін 299.
„ толюоль 322.
„ ціан 269, 274.
„ цинккреатінін 284.
Холєстерін 130, *410*, 411.
Холін 147, *148*, 513, 558.
Холялева кисл. 209.
Хондрозамін 238.
Хондроітінсульфатова кисл. 238.
Хрізамін 412.
Хрізаніліни 500, 501.
Хрізен 441, 450.
Хрізін 487.
Хрізоідін 348.
Хрізофан 445.
Хрізофанова кисл. 445.
Хромогени 346.
Хромон 486.
Хромонкарбонові кисл. 486.
Хромотропи 437.
Хромотропова кисл. 437.
Хромофори 346.
Хромофорні скуплення 418.

Ц

Цевадін 517.
Цедрірет 402.
Целлюльоза 66, 101, 102, 183, 233, 251, *257*, 261.
Целлюльоід 260.
Целлюльозо-ацетосульфати 260.
Целлюльозове квашення 259.
Целлюльозоксантогенати 259.
Целлюльозо-тіосульфокарбонові кисл. 259.
Целлюляза 244.
Целльобіоза 251.
Целльоза 251, 259.
Cera alba 127.
Cera flava 127.
Ceratum cetacei 128.
Ceratum fuscum 128.
Цереброзіди 235.
Церезін 33.
Церільалькоголь 62, 70, 127.
Церільцеротат 127.
Церотен 38.
Церотінова кисл. 113, 127.
Церулеін 425.
Церулігнон 412.
Цетацеум 69, 127.
Цетілєн 45.
Цетільалькоголь 62, 69.
Цетільбензоль 320.
Цефаелін 550.
Ціамелід 270, 511.
Ціан 94, 263.
Ціанамід 212, *274*, 275, 283, 285.
Ціаната кисл. 271.
Ціанати 264.
Ціанацетестер 503.
Ціанацетільметільмочовина 552.
Ціанбензоль 338.
Ціановодень = Ціанводнева кисл. 95, *264*, 266, 373, 488, 554, 555.
Ціангідріни 95, 160, 202, 218.
Ціангідрінглюкози 218.
Ціанід барія 266.
„ вапня 266.
„ калія = Ціанкалій 266, 267.
„ стронція 266.
Ціаніди 263, 265, 266.
Ціаніни 494.
Ціанметіль 503.
Ціанова кисл 269.
Ціанове скуплення 345.
Ціаноцтова кисл. 141, 182, 185, 502.

Ціанпропіонова кисл. 187.
Ціанурамід 274.
Ціанурати 271.
Ціанурова кисл. *271*, 274, 275, 281, 451, 511.
Ціанурової кисл. третинний псевдоестер 271.
Ціклічні аміни 151.
„ злуки 25.
Ціклю-бутан 300.
„ гексан 300, 395, 396.
„ гексангексоль 398.
„ гександіоль 397.
„ гександіон 399.
„ гексаноль 397, 399.
„ гексанон 399.
„ гексанпентоль 397.
„ гексантріоль 397.
„ гептадіен 523.
„ гептан 300.
„ гептатріен 302, 523.
„ гептатріенкарбонова кисл. 524.
„ гептен 523.
„ октадіен 303, 304.
„ октан 300.
„ олефіни 300, 302 і далі.
„ параффіни 300 і далі.
„ пентадіен 302, 440.
„ пентани 300, 395.
„ пропан 300.
Цімоль 317, 319, 401.
Цінен 405.
Цінеоль 402, 405.
Цинк-алькілі 53.
„ етіль 54.
„ йодід 53.
„ ляктат 163, 164.
„ метіль 35, 54.
„ пропіль 54.
„ ціанід 266.
Ціннамільекгонінметілестер 531.
Ціннамількокаіни 529, 531.
Цінноліни 505.
Цінхамідін 533.
Цінховатін 532.
Цінхомеронова кисл. 490, 498.
Цінхона 532.
Цінхонамін 533.
Цінхонідін 532, 535.
Цінхонін 191, 196, 494, 495, 496, 532, *534*, 535.
Цінхонінова кисл. 496, 497
Цінхотін 532, 535.
Ціс-транс-злуки 19, 20, 188.
Цістеіни 210.
Цістіни 210.
Цістінова кисл. 211.
Цітази 259.
Цітозін 503, 504.
Цітолітичні ензіми 259
Цітраконова кисл. 189.
Цітраль 105, 106.
Цітрен 404.
Цитринова кисл. 198, 200.
Цинамонова кисл. 370, 375, 380, *381*, 531.
Цинамоновий альдегід 371, 372.
Цинамоновий алькоголь 370.
Цукор грозновий 10, 64.
„ молочний 65.
Цукрівка 233.
Цукри 98, 101, 102, 156.
Цукрова кисл. *197*, 217, 234, 452, 453.

Ч

Червона кровна сіль 267.
Чорнило 390.

Ш

Шардоннетів шовк 261.
Швайнфуртська зелень 117.
Шведський папір до фільтрування 257.
Шліхта 255.
Шпарагова кисл. 208.
Штучна камфора 409.
Штучний виріб моносахаридів 227.

Щ

Щавелева = Оксалева кисл. 183.

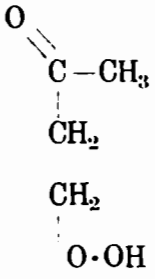
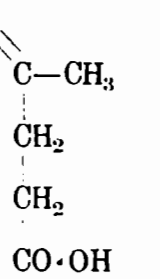
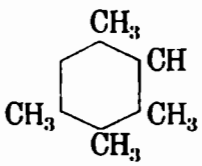
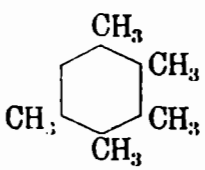
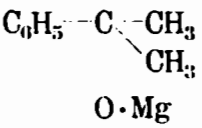
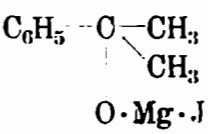
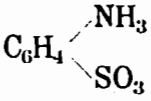
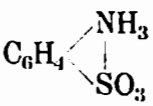
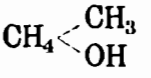
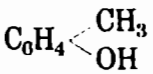
Я

Яблочна (аблушна, яблошна) кисл. 186, 188, *191*, 483.
Яборін 516.
Ядро піррольове 22.
„ тіофенове 22.
„ фуранове 22.
Янтарани 186.
Янтарова кисл. 64, 69, 182, 183, *186*.
Яра-яра 436.
Япаконітін 549.
Японська камфора 408.
Ячмінний цукор 248.

Важнійші помилки.

Надруковано	Сторінка	Рядок з гори	Рядок з низу	Треба
кручок	5	—	11	курочок
„	7	16	—	„
„	7	—	17	„
неремінюєся	8	—	22	перемінюєся
NCNO	10	—	14	HCNO
означенй	15	—	6	означений
мами	19	3	—	тами
a—C—N, N—b (анті-форма); a—N, N=b (анті-форма)	20	—	1—3	a—C—H, N—b (анті-форма); a—N, N—b (анті-форма)
Зглуки	27	—	14	Злуки
нормавльні	30	—	15	нормальні
закіиченням	„	—	„	закінченням
прилучепий	„	—	12	прилучений
нентатріаконтану	„	—	7	пентатріаконтану
Пертольстер	32	1	—	Петрольетер
випаровуванию	„	10	—	випаровуванню
$(CH_3)_2$:C—C:$(CH_3)_2$ (Br, No)	40	16	—	$(CH_3)_2$:C—C:$(CH_3)_2$ (Br, NO)
CH_2=CH—CH—CH=CH—CH_3	42	17	—	CH_2=CH—CH=CH—CH_3
фосфорнентахльорідом	43	10	—	фосфорпентахльорідом
пронін	46	—	17	пропін
CH_3—CH—C (OH)	49	11	—	CH_3—CH—C (OH)
M_nCl_2	51	—	13	$MnCl_2$
ненасичиник	„	—	11	ненасичених
-пронан	52	7	—	-пропан
„	„	9	—	„
„	„	13	—	„
$+N_2O$	56	9	—	$+H_2O$
$(CH_3)_2$>CH—CH_2	57	—	6	$(CH_3)_2$>CH—CH_3
C_3—CH—CH_3 (OH)	60	13	—	CH_3—CH—CH_3 (OH)
алькоголью	67	7	—	алькоголю
$C_{27}H_{55}OH$	70	4	—	$C_{26}H_{53}OH$
CH_3—C<Br, NO_2	83	19	—	$(CH_3)_2$>C<Br, NO_2
акролєн	83	—	16	акролєін
алькільгалоьґеном	84	—	8	алькільгальоґеном

Надруковано	Сторінка	Рядок з гори	Рядок з низу	Треба
ацетонітіль	85	—	4	ацетонітріль
ассіміюють	86	9	—	ассімілюють
$R_2C—CO$ $OC—R_2$	107	—	8	$R_2C—CO$ $OC—CR_2$
занаху	107	—	7	запаху
падвишці	132	3	—	надвишці
теранії	„	„	—	терапії
егенільамідоксім	137	13	—	етенільамідоксім
тріметільокестільаммоні-умгідроксід	147	—	8	тріметільоксетільаммоні-умгідроксід
діокетільаміну	148	13–14	—	діоксетільаміну
ї технічмо	154	—	1	і технічно
етереоізомерних	156	11	—	стереоізомерних
ацетільдегід	160	5	—	ацетальдегід
находиться	166	—	15	находяться
$CH_3—CO—CH_3—CO—CH_2$	170	—	2	$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$
$CH_3—CO·O·C_3H_5$	171	5	—	$CH_3—CO·O·C_2H_5$
хльоралы драт	173	14	—	хльоральгідрат
β-ацетільпроніонова	174	15	—	β-ацетільпропіонова
гіроксільаміном	179	6	—	гідроксільаміном
ацетестер	„	—	8	ацетоацетестер
$CH_3-CO-CH-CH_2-CO·O·C_2H_5$ $CO·O·C_2H_5$	180	11–12	—	$CH_3-CO-CH-CH_2-CO·O·C_2H_5$ $CO·O·C_2H_5$
кр сталлізує	184	9	—	кристаллізує
$H_3—CH_2—CH_2—CH$ (COOH, COOH)	185	—	5—7	$CH_3—CH_2—CH_2—CH$ (COOH, COOH)
2 $C_2H_5·O·CO—CH_2—$ COOK (аніон, катіон)	186	4—5	—	2 $C_2H_5–O·CO·CH_2–$ COO–K (аніон, катіон)
$C_2H_5·O·CO-CH_2-CH_2-O·O·C_2H_5$	„	„	—	$C_2H_5·O·CO-CH_2-CH_2-CO·O·C_2H_5$
тетраоксіадінінової	197	—	6	тетраоксіадіпінової
повітнім	202	14	—	новітнім
β-амінопропіонава	205	12	—	β-амінопропіонова
ріжніці	„	19	—	ріжниці
правогемідричних	209	12	—	правогеміедричних
деф нювали	215	18	—	дефінювали
фенільгідраз ну	219	—	7	фенільгідразіну
саххрін.	223	1	—	саххарін.
кетогек ози	224	8	—	кетогексози
225⁰	226	4	—	22·5⁰
d-фруктоза	„	—	6	d-фруктоза.
ґаляктоза	228	—	9	ґаляктоза.
араб ноза	230	14	—	арабіноза
етерео-ізомерних	231	—	6	стереоізомерних

Надруковано	Сторінка	Рядок з гори	Рядок з низу	Треба
ґрознах	232	8	—	грознах
Псефдофруктоза	238	1	—	Псевдофруктоза
життевим	241	15	—	життєвим
вирішити,	„	16	—	вирішити.
ґлюкозідґаляк оза	246	—	12	ґлюкозідгаляктоза
відпаровоють	248	6	—	відпаровують
між	„	—	9	ніж
ґідролітично	250	4	—	гідролітично
Розпустнний	255	1	—	Розпустний
ґідролізується	„	—	10	гідролізується
сульфідрату	261	—	21	сульфгідрату
ґліоксалєва	290	7	—	ґліоксалева
алькаліам	297	—	1	з алькаліями
зотроєння	299	—	2	затроєння
кальціумадінінат	301	22	—	кальціумадіпінат
фульвєву	302	—	6	фульвену
	305	2—7	—	
	320	5—8	—	
	321	9–11	—	
тетоди	„	—	17	методи
бензолових	322	1	—	бензольових
m-нітроаналіну	325	—	13	m-нітроаніліну
Тетрафе ільгідразін гл.	341	—	6	Тетрафенільгідразін гл.
хінодіімін	345	8	—	хінондіімін
азобензолью	346	—	7	азобензолю
сильфокислоти.	350	1	—	сульфокислоти.
	351	7—8	—	
вироблювано	352	—	8	вироблювано
затоплює	353	—	15	затоплюється
антісентичного	357	18	—	антісептичного
	359	—	16	
оксіданії	362	—	18	оксідації

Надруковано	Сторінка	Рядок з гори	Рядок з низу	Треба
ам ном	367	10	—	аміном
злькоголі	369	1	—	алькоголі
$= CH_5—CH_2·O·OC—CH_3$	370	4	—	$= C_6H_5—CH_2·O·OC—CH_3$
Вензоільхльорід	377	1	—	Бензоільхльорід
нзоової	379	—	16	бензоової
сособша	380	7	—	солодша
з фосформентахльорідом	382	16	—	з фосфорпентахльорідом
кнслоту	383	—	14	кислоту
довґих	387	—	16	довгих
C_6H_5(CHO, COOH)	389	20–21	—	C_6H_4(CHO, COOH)
C_6H_3($CH_2—CH(OH)—COO$, OH, OH)	390	5	—	C_6H_3($CH_2—CH(OH)—COOH$, OH, OH)
протокахуової	391	—	5	протокатехуової
Hydrardyrum	394	11	—	Hydrargyrum
тегра-	395	—	10	тетра-
162^9	397	2	—	162^0
гідродеріватати	401	11	—	гідродерівати
$C_2C—CH—CH_2$ Камфенхльоргідрат	407	—	2	$H_2C—CH—CH_2$ Камфенхльоргідрат
Стеріин.	410	1	—	Стеріни.
гексагідрофлюрен	415	—	6	гексагідрофлюорен
500.000	424	—	1	40·000·000
альколічнім	434	17	—	алькоголічнім
аммононіаком	452	11	—	аммоніаком
аммононатих	„	„	—	аммонатих
паракумаром	463	—	15	паракумарон
Вдасности	465	1	—	Власности
стільанініліну	„	—	18	етільаніліну
гальо однями	485	—	12	гальоводнями
хінол н	494	3	—	хінолін
HN—CO / CO CH_2 / $CH_3·N—C=NH$	502	—	1—3	HN—CO / CO CH_2 / $CH_3·N—C=NH$
урац ль	503	—	1	ураціль
амінофенаціни	507	10	—	амінофеназіни
оксіфенаціни	„	—	12	оксіфеназіни
итворюється	525	4	—	витворюється
норозпустні	537	24–25	—	нерозпустні
діметільпрокатехуаль-	539	—	8	діметільпротокатехуаль-
сусльфат	548	—	4	сульфат

UNIVERSITAS · UCRAINENSIS · PRAGENSIS