

# الْبَابُ الرَّابِعُ عَشْرُونَ

## مشتقات المركبات العطرية

- ١ - مشتقات النيترو العطرية
- ٢ - الامينات العطرية .
- ٣ - أملاح ثامى الأزونيوم .
- ٤ - الفينولات .
- ٥ - الكحولات العطرية .
- ٦ - الأحماض الكربوكسيلية العطرية .
- ٧ - الألدهيدات العطرية .
- ٨ - الكيتونات العطرية .
- ٩ - الأحماض الكبريتونية العطرية .



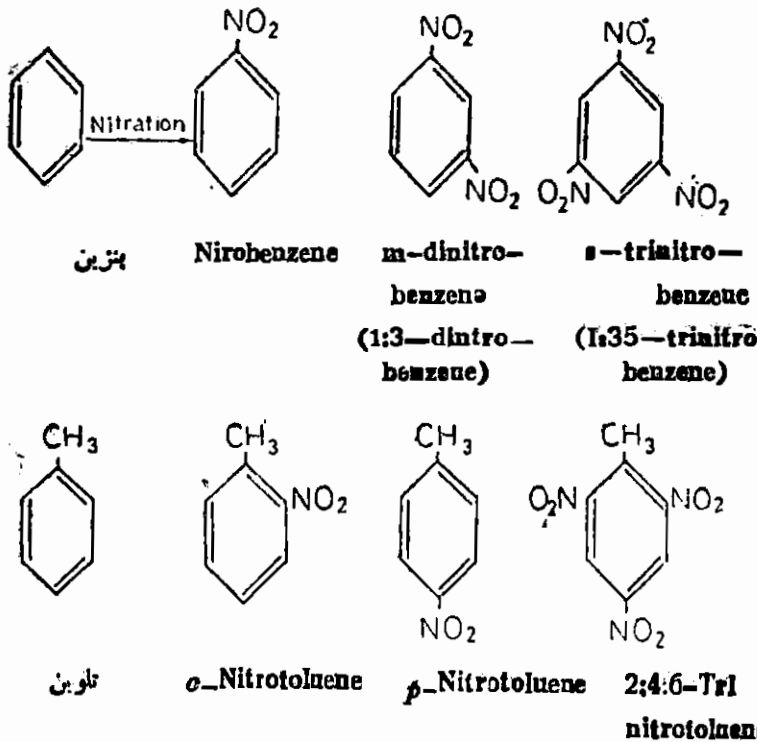
## الباب الرابع عشر

### أولاً : مشتقات النيترو العطرية

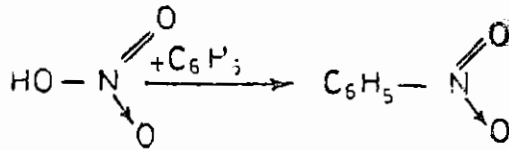
#### AROMATIC NITRO COMPOUNDS

أولاً : مقدمة :

هذه المجموعة من المركبات هي أيدروكربونات عطرية تستبدل فيها ذرة أو أكثر من ذرات أيدروجين النواة العطرية بمجموعة نيترو أو أكثر وعلى هذا فترسم :



كما يمكن اعتبار مشتقات النيترو العطرية على أنها مشتقات حامض النيتريك والذي فيها يتم استبدال مجموعة OH - من حامض النيتريك بمجموعة عطرية aryl group



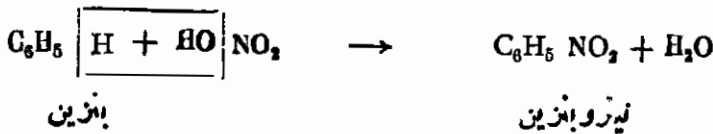
ومركبات النيترو العطرية أكثر أهمية من مركبات النيترو الاليفاتية وذلك لسهولة تحضير الأول ولأنه يمكن منها تحضير الأمينات العطرية ومشتقات ثنائي الأزوئيوم العطرية - والمشتقين العطريين الآخرين يستعملان بسكيات طالية لتحضير الأصباغ والعقاقير الطبية والمفرغات وغيرها .

### ثانيا - طرق التحضير

عملية استبدال ذرة أيروجين حلقة عطرية بمجموعة نيترو وتسمى نيترة الحلقة العطرية Nitration - ويمكن أن تتم عملية النيترة بواحد من الطرق التالية :

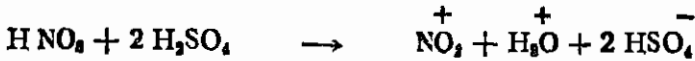
١ - تأثير حامض النيتريك :

من أكثر طرق النيترة شيوعا تلك التي يستعمل فيها حامض النيتريك مباشرة ولهذا فاستعمال حامض نيتريك مركز مع البنزين يعطى النيتروبنزين على درجة حرارة الغرفة وذلك حسب المعادلة التالية :

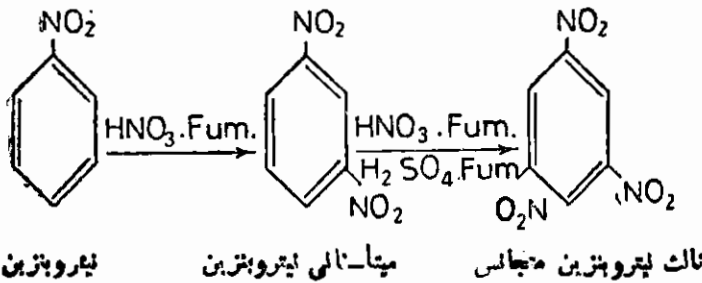


وعمليا فإنه يستعمل خليط من حامض النيتريك وحامض الكبريتيك المركزين - وفائدة حامض الكبريتيك في هذه الحالة هو سحب جزيئات الماء المتكونة مما يجعل التفاعل يسير في اتجاه تكوين النيتروبنزين كما لا يؤدي ذلك إلى تخفيف حامض النيتريك - كما يعمل هذا العامل أيضا على تكوين أيون

النيترونيو Nitronium ion  $\text{NO}_2^+$  الذي يعتبر هو الجوهر الحقيقي لعملية النيترة. وذلك حسب المعادلة :



أما إذا أردنا إستبدال ذرتي أيديروجين أو ثلاث ذرات بمجموعتي نيترو أو ثلاث مجموعات فيلزم لذلك استعمال خليط من حمض النيتريك المدخن وحمض الكبريتيك المركز أو المدخن على درجة حرارة مرتفعة وعلى هذا فإن :



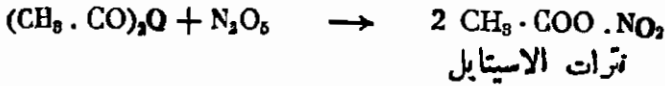
ونظراً لأن كل مشتقات النيترو لا تذوب في الماء فإنه يمكن فصلها من مخلول التفاعل بصب هذا المخلول على كمية كبيرة من الماء فينفصل مشتق النيترو العطري مباشرة إما في صورة سائل أو في صورة صلبة حسب طبيعة هذا المنتج.

## ٢ - تأثير نيترات الأستينايل Acetyl nitrate :

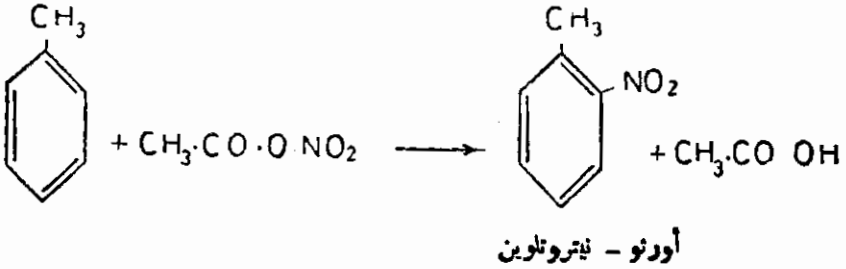
في بعض الحالات يستعمل نيترات الأستينايل كعامل نيترة - وميزة هذا العامل أنه يدخل بمجموعة نيترو على الحلقة العطرية وفي موضع الأورثو وللجموعة الموجودة أصلاً على هذه الحلقة .

ويحضر نيترات الأستينايل بمفاعلة أنديريد حمض الخليك acetic anhydride

مع خامس أكسيد النيتروجين كما في المعادلة التالية :-



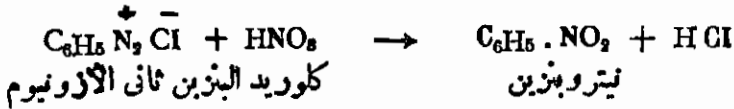
وباستعمال هذا الجوهر مع التلوين ينتج الاورثونيترو تلوين كما في المعادلة:



ولاستعمال نترات الاستايل خطر إلى حد ما لأنه يميل إلى الانفجار عندما يسخن .

(٣) من أملاح ثاني الأزونيوم Diazonium Salts :

يمكن تحضير مشتقات النيترو العطرية من أملاح إثاني الأزونيوم المقابلة وذلك بمفاعلة حامض النيتروز مع أملاح ثاني الأزونيوم في وجود أكسيد النحاسوز كعامل مساعد وذلك حسب المعادلة :-



وهذه الطريقة ليست عملية ولكن لها قيمة نظرية فقط وذلك لأن ملح ثاني الأزونيوم يحضر من الامينات التي بدورها تحضر بأختزال مشتقات النيترو العطرية.

ثالثا - الخواص الطبيعية :

١ - قليل من مشتقات النيترو العطرية بما فيها النيتروبنزين نفسه سوائا لونها أصفر باهت ورائحتها حلوة وبعضها بللورات لالون لها وليس لها رائحة مميزة.

- ٢ - مشتقات النيترو يمكن تقطيرها بالبخار .
- ٣ - كثافتها أعلا من كثافة الماء ولا تذوب فيه ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل البنزين والكحول والايثير .
- ٤ - المشتقات الأحادية والثنائية والثلاثية والنيترو للبنزين والتولين لها درجات انصهار ودرجات غليان عالية كما يتضح من الجدول التالي :
- جدول ( ١٥ ) - الخواص الطبيعية للمركبات العطرية

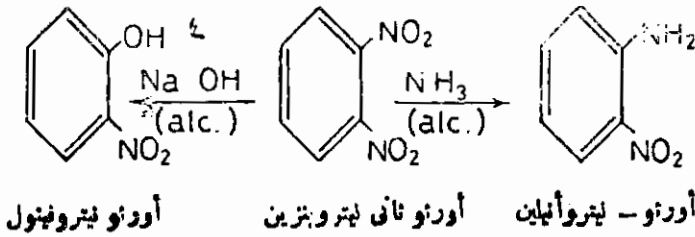
درجة الغليان °م	درجة الانصهار °م	المركب
٢١٠	٥٠٧	نيترو بنزين
٣٠٣	٩٠٠٨	ميثا - ثاني نيترو بنزين
-	١٢٢٠	ثالث نيترو بنزين متجانس
٢١٨	١٠٠٠	أورثو نيترو تلوين
٢٣٤	٥٢٠	بارا نيترو تلوين
٢٣٠	١٦٠	ميثا نيترو تلوين
-	٨٠١٥	٢:٤:٦-نيترو تلوين ثالث

٥ - مشتقات عديدة للنيترو العطرية تفجسر إذا سخنت ولذلك لا يمكن تقطيرها تحت الضغط الجوي العادي .

#### خامسا - الخواص الكيميائية :

مشتقات النيترو والعطرية تتكون من مجموعة أو أكثر من مجاميع النيترو مرتبطة مباشرة مع نواة عطرية . ولهذا فإن السلوك الكيماوي لهذه المشتقات يمكن تلخيصه فيما يلي :

١ - مجموعة النيترو متصلة بقوة بالحلقة العطرية ولا يمكن استبدالها بأى ذرة أخرى أو مجموعة أخرى . إلا أن مشتقات بارائمانى نيترو وأورثو ثانى نيترو فيمكن استبدال إحدى مجموعات النيترو فيها بمجموعة أمين أو مجموعة ايدروكسيل كما يلي :



٢ - مجموعة النيترو نفسها المتكونه من ذرات أكسجين ونيتروجين فقط لا تتفاعل مطلقا إلا فى عمليات الاختزال فتختزل مجموعة النيترو إلى مجموعة أمين .

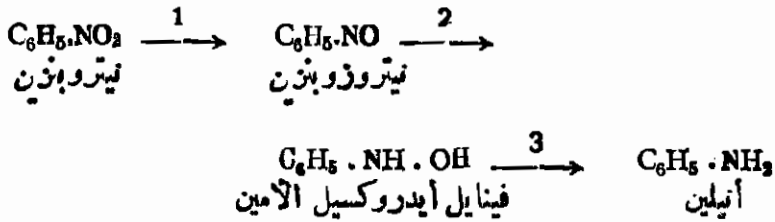
٣ - إذا وجدت مجموعة نيترو مرتبطة بحلقة البنزين فإن هذا المشتق (نيترو بنزين) يقل نشاطه الكيماوى من حيث التفاعلات الاستبدالية بالجواهر المحبة للمراكز السالبة ويكون الاستبدال فى موضع الميتا بالنسبة لمجموعة النيترو المرتبطة أصلا بالجزء .

#### ١ - اختزال مشتقات النيترو :-

يختزل مشتقات النيترو إلى أنواع مختلفة وتوقف نوع هذه النواتج كما يختلف الطريق للوصول إليها حسب قوة العامل المختزل وحسب حموضة أو قاعدية الوسط أو أن هذا الوسط متعادل .

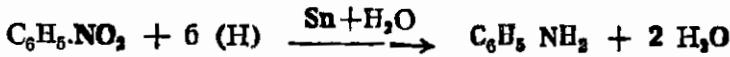
واختزال - النيترو بنزين نفسه يمر فى ثلاث مراحل يمكن تلخيصها فيما يلى :-





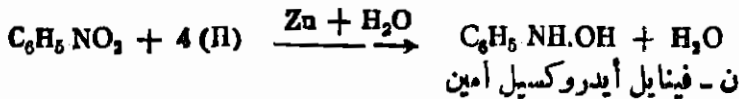
أ - الاختزال في وسط حامضي :-

اختزال للنيتروبنزين بالايديروجين النشء ( باستخدام معدن + حامض مثل  $\text{Sn} + \text{HCl}$  أو  $\text{Pb} + \text{HCl}$  ) يعطى انيلين مباشرة. ويحدث ذلك لأن المشتقات الوسيطة ( نيتروبنزين والفيينايل ايدروكسيل أمين ) تحت نفس ظروف الاختزال تتعرض للاختزال مباشر وسريع لينتهي الامر بتكوين الانيلين نفسه ، وعلى هذا :



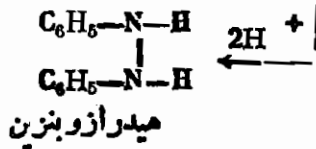
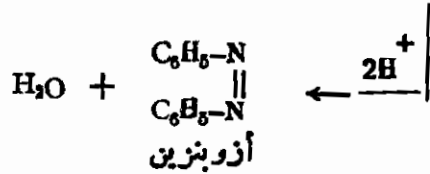
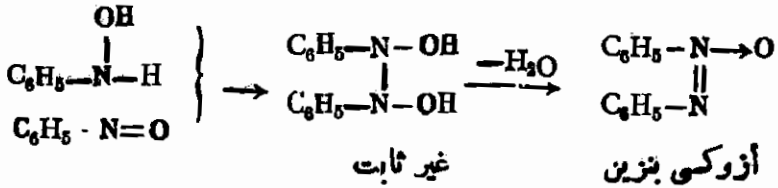
ب - الاختزال في وسط متعادل :-

الاختزال بواسطة عامل مختزل متعادل مثل بودرة زنك + محلول كلوريد الامونيوم فان الاختزال يتوقف بعد الخطوة الثانية أى يتكون الفيينايل ايدروكسيل الامين كنتاج رئيسي، بينما النيتروزوبنزين لا يتكون بصورة نهائية في التفاعل لانه لو تسكون كنتاج وسطي فانه يتعرض للاختزال إلى الناتج النهائي لهذه الخطوة وهي الفيينايل ايدروكسيل الامين ولهذا فان :-



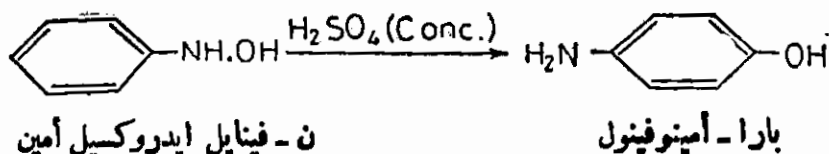
► - الاختزال في وسط قاعدي :-

الاختزال بواسطة عوامل الاختزال القاعدية مثل  $Zn + NaOH$  أو  $(SnCl_2 + NaOH)$  ... الخ يعطى خليط من النيتروزوبنزين والفينايل ايدروكسيل الامين . وهذان الناتجان يتفاعلان مع بعضهما في وسط التفاعل ليكون منهما الازوبنزين والهيدرازوبنزين كما يلي :



د - الاختزال الألكتروني :-

عندما يختزل النيتروبنزين كهربيا في محلول قوي من حامض كبريتيك فإن هذا الاختزال يتوقف بعد الخطوة الثامنة مباشرة - وذلك لانه بمجرد أن يتكون جزىء ال-ن - فينايل ايدروكسيل أمين فانه يعيد تنظيم نفسه *rearrangement* ليعطى بارا - أمينو فينول .



وعند اختزال أى مشتقات نيتروعطرية فإننا نحصل على نواتج مماثلة للنواتج السابق ذكرها فى حالة اختزال النيتروبنزين مادامت تتوفر الظروف المناسبة للاختزال .

### سادسا - طرق الكشف عن مجموعة النيترو العطرية :

١ - تختزل كمية من المركب المراد الكشف عن بمجموعة النيترو العطرية فيه فى أنبوبة لإختبار بها كمية من الماء باستعمال القصدير وحامض الأيدروكلوريك . والمخلول الناتج يبرد فى الثلج ويضاف إليه قليل من محلول نترت الصوديوم ثم نقط قليلة من محلول قاعدى من البيتانفسول ، فإذا تكونت رواسب حمراء من صبغات الأزو فهذا يدل على وجود مجموعة نيترو فى المركب الاصلى الذى بدأنا به الكشف .

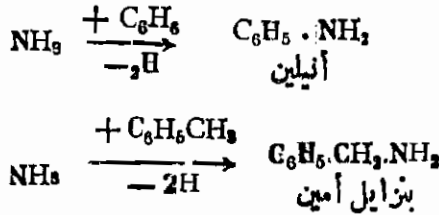
٢ - قفى كمية صغيرة من المركب المراد الكشف عن بمجموعة نيترو فيه مع كمية من الكحول المحتوى على قليل من بودرة الزنك . بعد ذلك يرشح المخلول ويضاف نقط قليلة من محلول فهلنج إلى المترشح . فإذا تكون راسب أحمر دل ذلك على وجود مجموعة نيترو فى المركب الاصلى . وفى هذا الإختبار فان مشتق النيترو يختزل أولا إلى مشتق الأزابيل ايدروكسيل أمين الذى يقوم بدوره باختزال محلول فهلنج ليعطى راسب أحمر من أكسيد النحاسوز .

## ثانيا : الامينات العطرية

### AROMATIC AMINES

#### أولا - مقدمة :

تعتبر الامينات العطرية أنها مشتقات أربيلية ( عطرية ) للامونيا . وعلى هذا فان :



ويوجد شكلين للامينات العطرية .

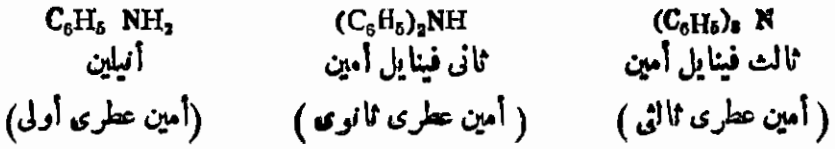
الشكل الاول، والذي ترتبط فيه ذرة نيتروجين الامين بالحلقة العطرية مباشرة كما في الانيلين .

الشكل الثاني والذي ترتبط فيه ذرة نيتروجين الامين بكاربون سلسلة جانبية مثل البنزاييل أمين .

والمشتقات الناتجة من امينات الشكل الاول تعتبر امينات عطرية وهي تختلف في خواصها الكيماوية عن الامينات الاليفاتية .

أما المشتقات الناتجة من امينات الشكل الثاني فتعتبر مشتقات استبدال عطرية لامينات اليفاتية .

ويمكن تقسيم الامينات العطرية إلى أولية وثانوية وثالثية كما يلي : -

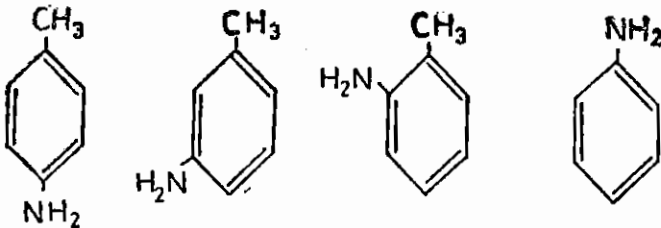


والأمينات الأولية هي الأخرى تقسم إلى أحادية الأمين *monoamine* أو ثنائية الأمين *diamines* أو ثلاثية الأمين *tri amines* ويتوقف ذلك على عدد جميع الأمين المرتبطة بالحلقة العطرية إذا كانت مجموعة واحدة أو مجموعتين أو ثلاثة جميع على التوالي :

كما أن الأمين الثانوي والأمين الثالثي يمكن أن يكون أمين عطري فقط مثل  $(C_6H_5)_2NH$  :  $(C_6H_5)_3N$  أو يكون أمين ثانوي عطري اليقاتي مثل  $(C_6H_5)_2N \cdot R$  أو  $(C_6H_5 \cdot NH \cdot R)$  .

### ثانيا - الأمينات الأروية الأحادية *Primary monoamines*

وهي الأمينات العطرية الأولية المحتوية على مجموعة أمين  $H_2N$  واحد اسكل جزئى مرتبطة بالحلقة العطرية. هذه المجموعة من الأمينات يمكن اعتبارها مشتقات إيدروكربونية استبدلت إحدى ذرات الأيدروجين فيها بمجموعة أمين وعلى هذا فيمكن تسميتها على أنها إيدروكربونات أمينية *Amino - hydrocarbons* والاملة على ذلك ما يلي :

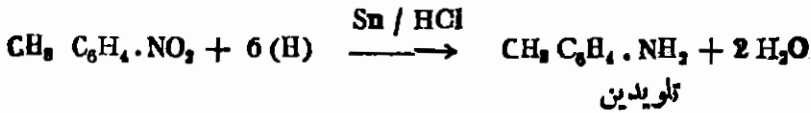
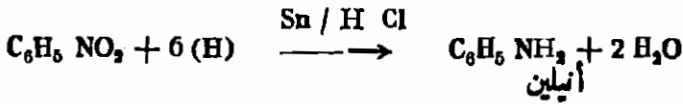


بارا-توليدين (بارا-أمينوتولوين)	ميتا - توليدين (ميتا-أمينوتولوين)	أورثو - توليدين (أورثو-أمينوتولوين)	أنيلين (أمينوتولوين)
------------------------------------	--------------------------------------	--	-------------------------

ثالثا : طرق التحضير :

١- اختزال مشتقات النيترو :-

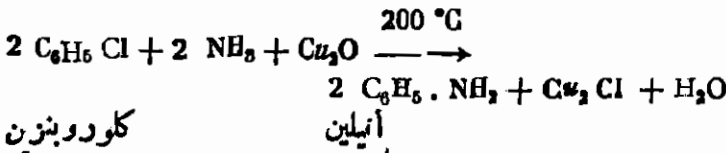
تحضر الامينات الاحادية عادة من اختزال مشتقات النيترو المقابلة باستعمال معدن وحامض مثل القصدير أو الزنك أو الحديد مع حامض الايدروكلوريك. وذلك كما يلي :



كما يمكن اختزال مشتقات النيترو إلى الامينات المقابلة بالاختزال المباشر بالايديروجين في وجود عامل مساعد على درجات حرارة عالية ٣٠٠ - ٤٠٠°م

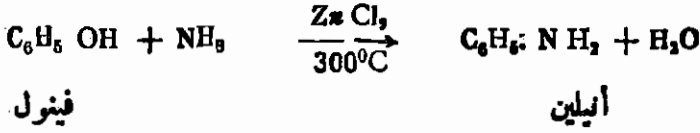
٢ - انحلال أمونيومي لمشتقات الكلور العطرية :-

تتفاعل مشتقات الكلور العطرية مع الأمونيا في وجود عامل مساعد ( ملح نحاس) على درجات الحرارة العالية وتحت ضغط عالي ينتج مشتق الامين المقابل وعلى ذلك :



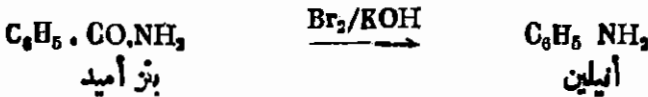
٣ - انحلال الأمونيومي لمشتقات الفينول :

يتفاعل الفينول مع الأمونيا في وجود كلوريد الزنك كعامل مساعد على درجة حرارة حوالي ٣٠°م ليتكون الامين المقابل حسب المعادلة :-



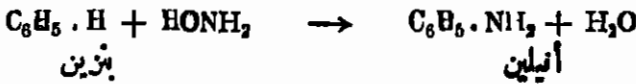
٤ - طريقة هوفمان Hoffmann's method :

يمكن للأميدات العطرية أن تتحول إلى أمينات أولية عطرية باستخدام البروم في وسط قلوى . كما في المعادلة :-



٥ - تأثير أيديروكسيل الأمين على الأيديروكربون :

تتفاعل الأيديروكربونات العطرية مع أيديروكسيل الأمين في وجود عامل مساعد (  $\text{AlCl}_3$  أو  $\text{FeCl}_3$  ) لتعطى الامينات الاحادية وذلك كما في المعادلة :



رابعاً - الخواص الطبيعية :

١ - الامينات الاحادية سوائل عديدة اللون أو مواد صلبة لها روائح كريهة مميزة ويتحول لونها إلى الرمادي وذلك إذا عرضت للهواء بتأثير الأكسدة بالأكسجين الجوى .

٢ - تتطاير بالبخار ولذلك يمكن تقطيرها بـتخارياً - كما يمكن تقطيرها بدون أن تتحطم .

٣ - تذوب بقلّة جداً في الماء كما تذوب بأى مقدار في المذيبات العضوية .

٤ - تعتبر قواعد ضعيفة ، أضعف من الامينات الاليفاتية ولا تؤثر على

عباد الشمس .

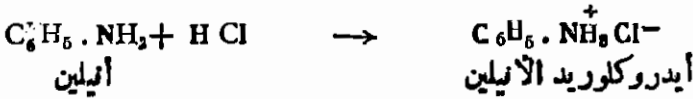
٥ - هي مواد سامة - إذا نفذت خلال الجلد تحطم كرات الدم الحمراء .

### خامسا - الخواص الكيميائية :

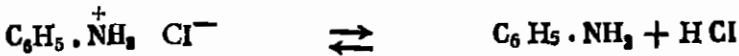
تركب الامينات العطرية الاحادية من مجموعة أمين ( $\text{NH}_2$ ) وواحدة مرتبطة بحلقة ايدوكربونية عطرية . والحلقات العطرية ( غير المشبعة ) والتي تمتلك ستة إلكترونات روابط باي  $\pi$  تؤثر إلى حد بعيد في خواص مجموعة الامين المرتبطة بها بعدة طرق . ويلاحظ أن الامينات العطرية تتفاعل بنفس طريقة تفاعلات الامينات الاليفاتية فيما عدا تفاعل واحد ، وهو تفاعلها مع حامض النيتروز ، وذلك كما سيتضح عند سرد تفاعلات هذه المجموعة من المركبات .

#### ١ - تأثير الاحماض :-

تتحل الأمينات العطرية مع الاحماض القلوية لتعطي أملاح متبلورة لهذه الاحماض مثل :



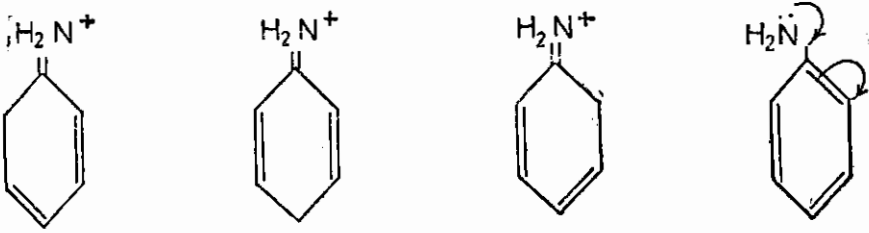
وأيدروكلوريد الأنيلين يذوب إلى حد ما في الماء ويحدث له تحلل بدرجة كبيرة فيه حسب المعادلة :



والأنيلين نفسه قاعدة ضعيفة نظرا لأن زوج الإلكترونات ذره نيتروجين الامين تميل لان تنجذب ناحية الحلقة العطرية لتشارك في التأرجح التي تمارسها روابط باي الموجودة في الحلقة . أما إذا كان هذا الزوج من الكترونات باي غير متيسر لنترة النيتروجين لان تشارك به في رابطة ما ( كما سيأتي شرحه فيما بعد ) فإن هذه الذرة لن يكون في مقدورها استقبال بروتون (أى التمويل من جانبها إلى بروتون



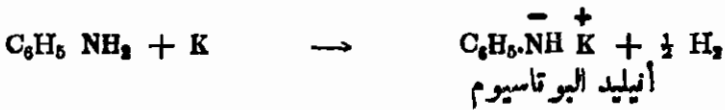
أي حامض) وبالتالي عدم مقدرتها على تكوين ملح لأي حامض في هذه الحالة .  
وفي الأنيلين نجد أن زوج الإلكترونات ذرة النيتروجين يشترك في التسارح مع  
الحلقة العطرية كما يلي :



ويجب أن نلاحظ أن أملاح الأمينات الأليفاتية المناظرة لا تتحلل مائياً كما يحدث في الأمينات العطرية .

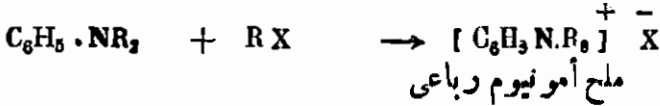
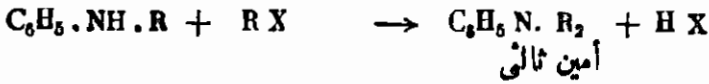
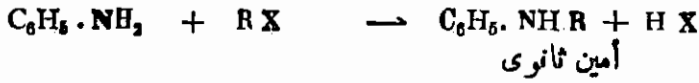
### ٢ - تأثير المعادن النشطة Active metals :

الحلقة العطرية السالبة الشحنة تقلل إلى حد كبير الخاصية القاعدية لمجموعة الأمين المرتبطة بها وقد يصل ذلك التأثير إلى حد جعلها مجموعة حامضية . ولهذا فإن الأمينات العطرية عندما تسخن مع معدن الصوديوم أو معدن البوتاسيوم فإنه يتكون مشتقات معدنية منها ويتصاعد الأيدروجين وذلك حسب المعادلة :



### ٣ - تأثير هاليدات الألكيل :

تتفاعل الأمينات العطرية مع هاليدات الألكيل ليتكون أمينات ثانوية وأمينات ثالثية وفي النهاية يمكن أن يتكون مشتق أمونيوم رباعي كما في المعادلات التالية :

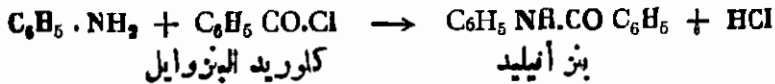
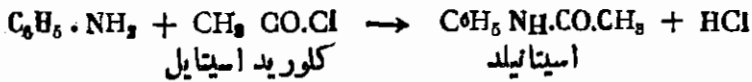


ويمكن أن يتم فصل خليط الامينات المذكور باستعمال طريقة هوفمان المستعملة في فصل الامينات الالفاتية عن بعضها .

٤ - تأثير كلوريد الاسيل Aeryl chloride :

تفاعل الامينات العطرية مع كلوريد الاسايل أو أندريد الحامض ليتكون

مشتقات تعرف بالانيليدات amilides مثل :



وتضاف عالىيل القلويات المخففة لمعادلة الحامض الناتج من التفاعلات للمذكورة ثم يرج مخلوط التفاعل أو يدفأ - وتحضير مشتقات الاحماض المذكورة

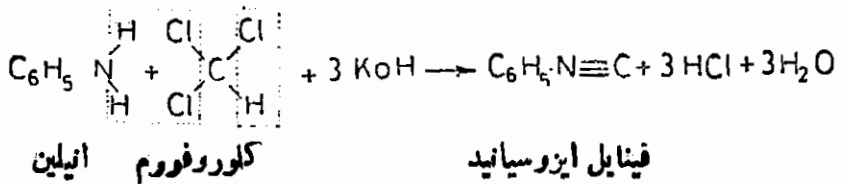
يسمى تفاعل سكوتن - بومان Schotten - Baumann reaction

والانيليدات الناتجة بالمورات معروف درجات انصهارها وتحضر لتعرف عن طريقها على الامين العطرى الموجود .

كما تحضر الانيليدات إذا أردنا حماية مجموعة  $\text{NH}_2$  - من الدخول في تفاعلات جانبية كما في حالة ليتره الانيلين لتحضير مشتقي الاورثو والبارا نيترو أنيلين .

٥ - تفاعل الكرييل أمين :

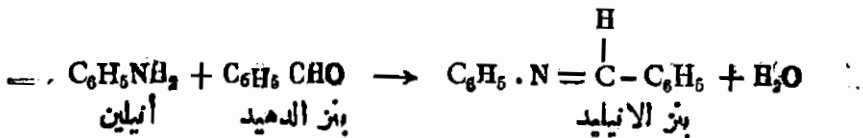
عندما يسخن الأمين العطري مع الكلوروفوم  $\text{CHCl}_3$  والبوتاسا الكحولية فإن الأمين العطري الأولي يكون رائحة كريهة جداً من الكرييل أمين أو الأيزوسيانيد العطري كما في التفاعل :



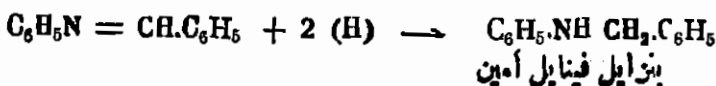
وهذا التفاعل يستعمل للكشف عن وجود الامينات العطرية الأولية ويمكن إجراء هذا التفاعل أيضاً للأمينات الأليفاتية الأولية .

٦ - التفاعل مع الالدهيدات :

الالدهيدات العطرية تتكثف مع الامينات العطرية لتتكون الاميلات  $\text{anils}$  أو قاعدة شيف Schiff's كما في التفاعل :

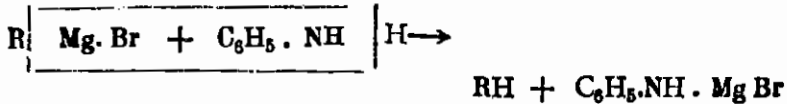


وتتخلل قاعدة شيف مائياً لينفرد الأمين الاصلي . ولذلك فتكون قاعدة شيف يعنى حماية مجموعة  $\text{NH}_2$  من الدخول في التفاعلات، وكذلك تستعمل قاعدة شيف لتحضير الامينات الثانوية إذا تم اختزالها كما يلي :



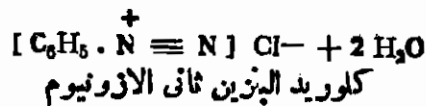
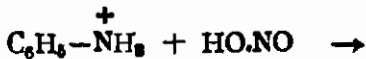
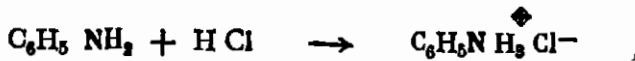
٧ - التفاعل مع جواهر جرينار Grignard reagents :

تفاعل الامينات مع جواهر جرينار ليتكون الايدروكربون مثل :



٨ - التفاعل مع حامض النيتروز Nitrous acid :

تفاعل الامينات العطرية مع حامض النيتروز في وجود زيادة من حامض معدني  $H_2SO_4$  أو  $HCl$  على درجة الصفر المتوى ليتكون أملاح ثاني الازونيوم diazonium salts كما في للتفاعل :



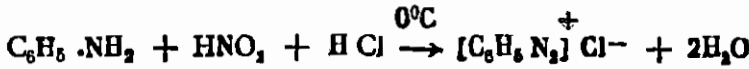
ويلاحظ أن الامينات الاليفاتية الاولية لا تكون أملاح ثاني الازونيوم تحت نفس الظروف وإنما تنتج الكحول المقابل إذا عولمت بحامض النيتروز في وجود حامض معدني مع تصاعد غاز النيتروجين . ولهذا فان التفاعل يصلح كأختبار للتمييز بين الامينات الاليفاتية الاولية والامينات العطرية الاولية .

## الثالثا : أملاح ثنائي الأزوونيوم

### DIAZONIUM SALTS

أولا - مقدمة :

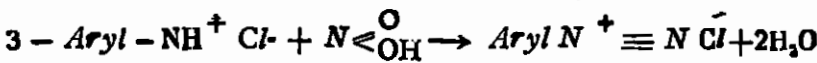
عندما تتفاعل الامينات العطرية مع حامض النيتروزي في وجود حامض معدني على درجة الصفر المتوى يتكون مركبات تسمى أملاح ثنائي الأزوونيوم .  
حسب المعادلة :



وتعتبر أملاح ثنائي الأزوونيوم من أهم المركبات، التي تستعمل في مجال تخليق المركبات العضوية - كما أنها الاصل في تحضير أصباغ الأزو المروفة .

ثانيا - تحضيرها :

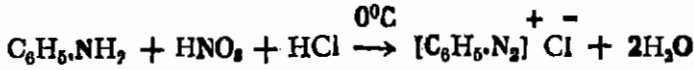
تحضر أملاح ثنائي الأزوونيوم بتفاعل نترت الصوديوم مع الامينات العطرية الاولية في وجود حامض معدني على درجة الصفر المتوى . وهذا التفاعل يسمى Diazotization ويحدث بالخطوات التالية :



ملح ثنائي الأزوونيوم

ويحضر كلوريد البنزين ثنائي الأزوونيوم بأضافة محلول مركز ( 1 جزي )

إلى ١ جزىء من الأنيلين الذائب في كمية فائضة من حامض الأيدروكلوريك على درجة الصفر المئوى :



وأما ملح ثانى الأزونيوم غير ثابتة وتنفجر إذا ما تعرضت لرفع درجة الحرارة وهى فى الحالة الصلبة وتعمل بعد تحضيرها مباشرة فى المحلول بدون فصلها منه لتحضير عدد كبير من المشتقات الاستبدالية العطرية . ويمكن فصلها فى صورة صلبة من مخلوط التفاعل بأضافة الكحول والأثير لأنها لا تذوب فيها .

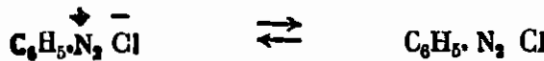
#### ثالثا - الخواص الطبيعية :

١ - أملاح ثانى الأزونيوم أملاح متبلورة عديمة اللون وتتحول إلى اللون البنى عندما تتعرض للهواء الجوى .

٢ - عدد من أملاح ثانى الأزونيوم خصوصا نترات ثانى الأزونيوم ينفجر بشدة .

٣ - شديدة الذوبان فى الماء وشحيحة الذوبان فى الكحول وحامض الخليك ولا تذوب فى الأثير .

٤ - عاليها انماية متعادلة بالنسبة لمعاد القمى وموصلة للتيار الكهربائى .



#### رابعا - الخواص الكيماوية :

أملاح ثانى الأزونيوم شديدة النشاط الكيماوى ، وتمطى بتفاعلها نوعين من المركبات .

١ - مركبات تستبدل فيها مجموعة  $N_2^+$  - المرتبطة بالحلقة العطرية بمجموعة استبدالية ويترتب على ذلك تصاعد غاز النيتروجين .

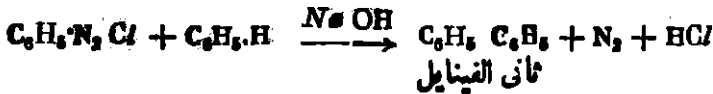
٢ - مركبات تظل فيها ذرتي النيتروجين مرتبطتين بالحلقة وتتحول إلى بخوة كيميائية أكثر ثباتا .

ولهذا يمكن تحضير عدد كبير جدا من مستقات البنزين عن طريق تحضير أملاح ثنائي الأزو نيوم - وسنقوم بمررد التفاعلات على أساس ملح كلوريد البنزين ثنائي الأزو نيوم .

(١) التفاعلات التي تحدث فيها مجموعة  $N_2^+$

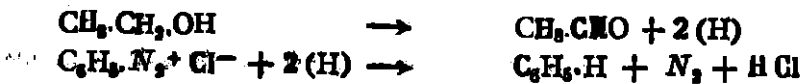
١ - الاستبدال بالأيديروكربونات :

عندما يعامل محلول قلوي من أحد أملاح ثنائي الأزو نيوم بأيديروكربون عطري فان  $N_2^+$  - تستبدل بالأصل العطري كما في للمادة :



٢ - الاستبدال بالأيديروجين :-

عندما يسخن محلول كحول من أحد أملاح ثنائي الأزو نيوم فان مجموعة  $N_2^+$  - تستبدل بالأيديروجين - بينما تؤكسد الكحول إلى الألهيد المقابل كما في للمادة



كما يمكن اختزال أملاح ثنائي الأزو نيوم بمحلول قصدي يربيع الصوديوم القاعدي أو الفورمالدهيد .

وهذه إحدى طرق التخلص من مجموعة الأمين أو مجموعة النيترو من الحلقة العطرية .

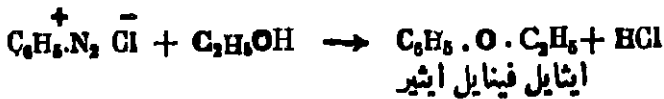
٣ - الاستبدال بمجموعة أيدروكسيل :

عندما يغلى المحلول المائي لأحد أملاح ثاني الأزو نيوم فإننا نحصل على الفينول المقابل وذلك حسب المعادلة :



٤ - الاستبدال بمجموعة الكوكسي :

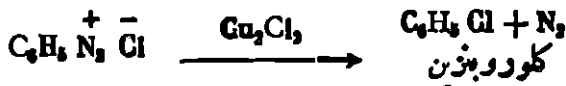
عندما يسخن محلول أحد أملاح ثاني الأزو نيوم مع الكحول فإنه ينتج أيدروكربون باستبدال مجموعة  $\text{N}_2^{\oplus}$  بواسطة الأيدروجين ( كما في تفاعل رقم ٢ ) كما ينتج معها أثير مختلط كما في التفاعل :



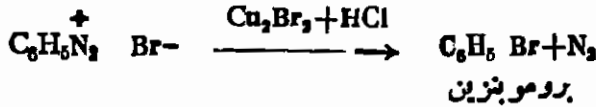
٥ - الاستبدال بواسطة الكلور أو البروم :

عندما يضاف محلول ملح ثاني الأزو نيوم إلى محلول كلوريد النحاسوز أو محلول بروميد النحاسوز في وجود حامض أيدروكلوريك أو حامض أيدروبروميك على التوالي تستبدل مجموعة  $\text{N}_2^{\oplus}$  - بذرة كلور أو ذرة بروم ويسمى

هذا التفاعل باسم تفاعل ساندمايير Sandmayer's reaction



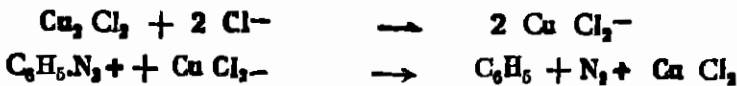




وهذا التفاعل يمكن أن يتم على البارد باستعمال بودرة نحاس محضرة حديثا بدلا من هاليد النحاسوز وفي هذه الحالة يسمى بتفاعل جاترمان

Gattermann reaction .

وميكانيكية الإستبدال بالهالوجين لأملاح ثاني الأزوئيوم تتم عن طريق تكوين أصل عطري aryl radical وذلك لأن خليط التفاعل يمكن أن يستعمل لبدا عملية تبلر polymerization لتتبريل الأرايل . وذلك كما يلي :

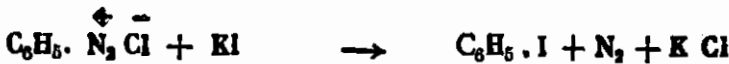


والخطوة النهائية لهذا التفاعل هي تفاعل انحلال أصل حر radical displacement بأصل أرايل على ذرة الكلور في كلوريد النحاسيك كما يلي :



٦ - الاستبدال بذرة يود :

يمكن تحضير مشتقات اليود بغلي محلول أملاح ثاني الأزوئيوم مع محلول يوريد البوتاسيوم كما في التفاعل :

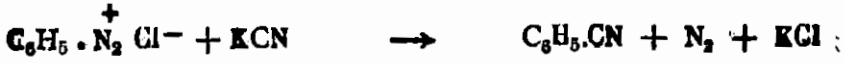


وهذه هي أحسن طريقة لإستبدال ذرة يود على نواة عطرية .

٧ - الاستبدال بمجموعة سيانيد :

عندما يضاف محلول ثاني الأزوئيوم على محلول سيانيد النحاسوز المذاب في

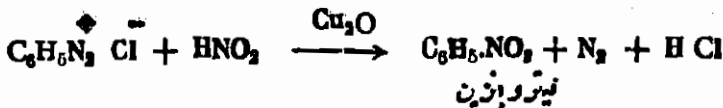
سيانيد البوتاسيوم . فإنتا نحصل على السيانيدات أو النتريلات العطرية . ويمكن استعمال بودرة نحاس محضرة حديثاً مع محلول مائى من سيانيد البوتاسيوم .



وهذا التفاعل هو حالة خاصة من تفاعل ساندمير أوجاترمان وهذا التفاعل هام جداً لتحضير الاحماض العطرية التى يمكن الحصول عليها بالتحلل المائى للسيانيدات الناتجة من هذا التفاعل .

٨ - الاستبدال بمجموعة نيترو :

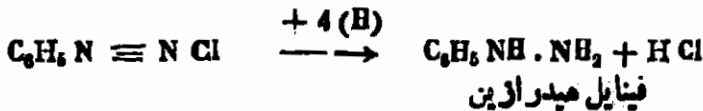
عندما يعامل محلول مالح ثنائى الازوتيوم بحامض نيتروز فى وجود أكسيد النحاسوز فإنه يتكون مشتق النيترو العطري .



(ب) التفاعلات التى تستبقى فيها ذرتى التروجين :

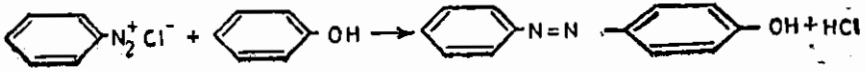
١ - الاختزال إلى مشتقات الهيدرازين Hydrazine :

عندما تختزل أملاح ثنائى الازوتيوم بكلوريد القصديروز وحامض الأيدروكلوريك يتكون مشتق الهيدرازين :



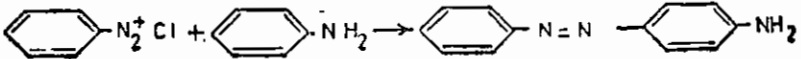
٢ - تفاعلات الأزواج Coupling :

تزوج أملاح ثنائى الازوتيوم مع الفينولات فى وجود قاعدة وعلى درجة حرارة منخفضة لتعطى صبغة الازو كما يلى :



بارا - أيدروكس آزو بنزين

وعندما تعامل الامينات الاولية أو الثانوية بأملح ثاني الازونيوم في وسط حامض ضعيف وفي وجود خلاص الصوديوم فإنه يحدث ازدواج وتتكون مشتقات ثاني الازو أمينات كما في المعادلة :

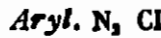


ثاني الازو أمينو بنزين

أما الامينات الثلاثية مثل نه : نه ثاني الكيل أميلين فتزدوج عن طريق موضع بارا في الحلقة كما يحدث في حالة الإزدواج مع الفينولات .

خامسا - تركيب أملاح ثاني الازونيوم :

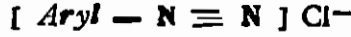
١ - وجد أن التركيب الجزئي لأملاح ثاني الازونيوم هو على صورة :



٢ - هذه الأملاح تذوب بشدة في الماء . مغطية بحاليل متعادلة موصلة للتيار الكهربائي وهذا يعني أنها تتأين كاملا في المحاليل المائية .

٣ - عندما تعامل بمحلول أيدروكسيد الفضة فإنها ترسب كلوريد الفضة وهذا يدل على أن الكلور في صورة أيونية في محلول هذا الملح .

٤ - مما سبق نستنتج أن التركيب الميكلي لاملاح ثاني الازونيوم يجب أن يوجد على الصورة التالية :



• - مما يؤكد وجود ملح ثاني الازونيوم على الصورة السابقة أن الكاتيون الناتج يتثبت بدخوله في تارجح الحلقة العطرية المرتبط بها .

## رابعاً : الفينولات

### PHENOLS

الفينولات مركبات عطرية تحتوي بمجموعة أو أكثر من مجاميع الأيدروكسيل OH مرتبطة مباشرة بالنواة العطرية وهذه تنقسم إلى ثلاثة مجاميع :

١ - فينولات أحادية الأيدروكسيل *monohydric phenols* : وهذه تحتوي على مجموعة أيدروكسيل واحدة مثل : الفينول .

٢ - فينولات ثنائية الأيدروكسيل *dihydric phenols* : وهذه تحتوي على مجموعتي أيدروكسيل مثل : الكاتيكول ، اليزورسينول ، الكينول .

٣ - فينولات ثلاثية الأيدروكسيل *trihydric phenols* : وهذه تحتوي على ثلاثة مجاميع أيدروكسيل مثل : بيروجالول ، هيدروكسي كينول ، فلوروجليوسينول .

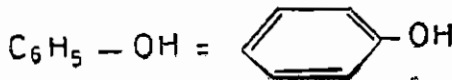
والأمثلة الآتية تبين ر.وز بعض الفينولات :-

- ١ - الفينول (أيدروكسي بنزين)
- ٢ - كاتيكول (أورثو - ثاني أيدروكسي بنزين)
- ٣ - ريزوسينول ( ميتا - ثاني أيدروكسي بنزين )
- ٤ - كينول (هيدرو كينون) أو (بارا - ثاني أيدروكسي بنزين)
- ٥ - بيروجالول
- ٦ - هيدروكسي كينول
- ٧ - فلوروجليوسينول

وسنتم هنا بدراسة مركبات المجموعة الأولى التي تحتوي على مجموعة أيدروكسيلية واحدة مرتبطة مباشرة بالنواة البنزينية والفينول من أشهر مركبات هذه المجموعة .

### الفينول Phenol

الفينول يسمى : حامض الكاربوليك أو حامض الفينيك



### طرق التحضير :

يوجد عدة طرق لتحضير الفينول سنذكر بعضها :

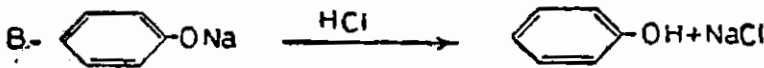
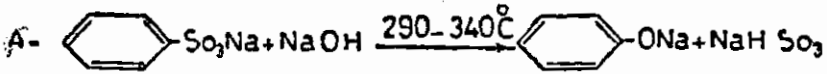
#### أولاً - في الصناعة :

يحضر من قار الفحم وهذه طريقة مهمة تجارياً . فن المعروف عليها أنه عند إجراء عملية الكربنة Carbonisation لقار الفحم على درجة حرارة من ١٧٠ - ٢٢٠°م فإن الناتج يكون الزيت المتوسط middle oil أو زيت حامض الكربوليك وهو ذو كثافة = ١.٠٥ جم/سم<sup>٣</sup> ويكون بنسبة ٧.٥٪ (نسبة حجمية) .

كمية الفينول الناتجة تكون حوالى : ١٢٪ من الزيت المتوسط .

#### ثانياً - في المعمل :

(١) صهر بنزين كبريتومات الصوديوم في وجود أيدروكسيد الصوديوم فينتج فينولات الصوديوم وبالتحليل المائي للناتج السابق في وجود حامض الايدروكلوريك ينتج الفينول .

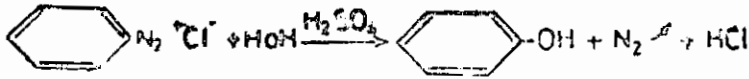


فينولات الصوديوم

الفينول

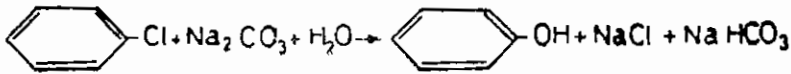
بتسخين ملح كلوريد أو كبريتات ثاني الأزنيوم إلى درجة الغليان في بيئة حامضية قوية يتصاعد غاز النيتروجين وتحل مجموعة OH محل مجموعة

$\text{N}_3^+$  - ويتكون الفينول .



الفينول

(٣) بتسخين الكلوروبنزين في وجود محلول كربونات الصوديوم ١٠ ٪  
أو أيدروكسيد الصوديوم تحت ضغط حوالي ٣٠٠ جو ينتج الفينول .



الفينول

الخواص الطبيعية للفينول :

- ١ - مركب صلب شفاف لالون له .
- ٢ - درجة انصهاره ٣ ، ٤ م° .
- ٣ - يذوب بدرجة متوسطة في الماء البارد وبدرجة كبيرة في كحول الإيثايل والإثير .
- ٤ - عند ذوبان الفينول في حامض الكبريتيك المركز مع إضافة بعض نقط من محلول مائي لنتريت الصوديوم يظهر لون أحمر ويتحول إلى لون أزرق بإضافة محلول مائي من أيدروكسيد الصوديوم :

تفاعلات الفينول :

الفينول حامض ضعيف فهو أضعف من حامض الكربونيك ولكنه يعتبر حامض أقوى من الكحولات وهذا نتيجة دخول مجموعة الأيدروكسيل في عملية تآرجح مع الحلقة البنزينية والمعادلة الآتية تبرهن على ذلك :



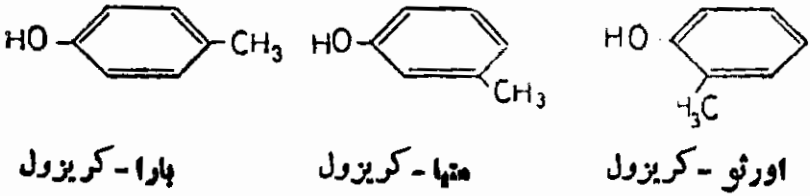
الفينول

فينولات الصوديوم



ومن الملاحظ أن هناك مجاميع تساعد على زيادة حموضة الفينول عندما تكون مرتبطة على نفس الحلقة وخصوصا عندما تكون في الموضع أورثو أو بارا بالنسبة لمجموعة الأيدروكسيل وذلك مثل مجاميع النيترو ( $-NO_2$ ) والهالوجينات ( $Cl, Br, I$ ) فالهالوفينولات أقوى حموضة من الفينول .

كما أن هناك مجاميع تقلل من حموضة الفينول ، فمجموعة الميثايل  $CH_3$  تقلل من حموضة الفينول مما كان وضعها في الحلقة بالنسبة لمجموعة الأيدروكسيل فالكريزولات الثلاثة أقل حموضة من الفينول .



ومن أهم تفاعلات الفينول :-

أ - التفاعلات الإستبدالية .

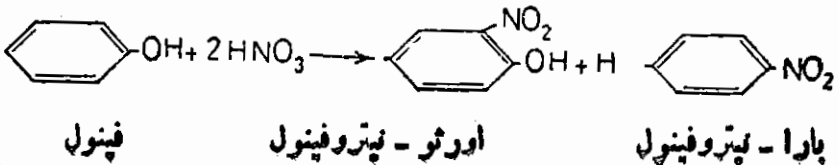
ب - تفاعلات مرتبطة بمجموعة الأيدروكسيل

ج - الأكسدة

وفيما يلي بعض هذه التفاعلات :-

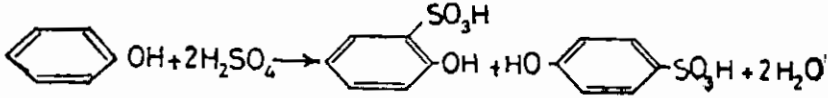
### ١ - نيترة الفينول

يمكن نيترة الفينول بسهولة أي إدخال مجموعة النيترو ( $-NO_2$ ) وذلك بإضافة حامض النيتريك إلى الفينول فستدخل مجموعة النيترو في الموضع أورثو أو الموضع بارا :



٢ - سلفنة الفينول

تستبدل المجموعة الكبريتونية ( $-SO_3H$ ) بسهولة في الفينول بإضافة حامض الكبريتيك وتدخل المجموعة الكبريتونية في الموضع أورثو أو الموضع بارا كآتي :

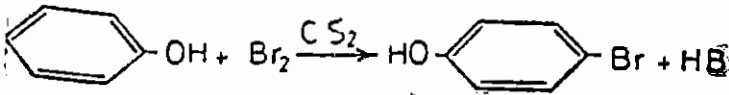


فينول                      حامض أورثو-أيدروكسي                      حامض بارا-أيدروكسي  
كبريتونيك                      كبريتونيك                      كبريتونيك

٣ - هلجنة الفينول

تستبدل ذرات الكلور أو البروم أو اليود أو الفلور في الفينول بواسطة عملية الهلجنة .

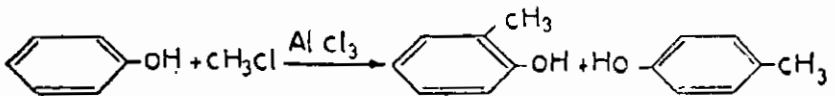
مثلا - تحضير بروموفينول يتم بتفاعل محلول بارد من الفينول مع البروميد المذاب في ثنائي كبريتيد الكربون  $\text{CS}_2$  كآتي :



فينول                      بارا - بروموفينول

٤ - تفاعل فريدل - كرافتس

لإستبدال جميع الألكيل في الموضعين أورثو أو بارا فإضافة كلوريد الميثايل إلى الفينول في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي ينتج الأورثو كريسول والبارا كريسول كآتي :

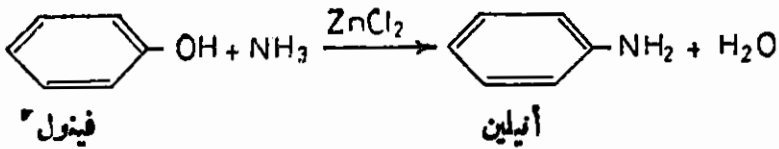


فينول                      أورثو - كريسول                      بارا - كريسول

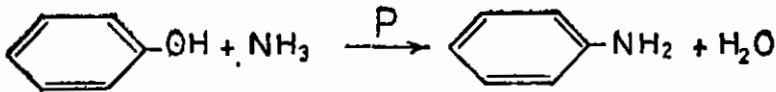
٥- تحويل الفينول إلى أميلين :

يتحول الفينول إلى أميلين وذلك كالآتي :-

١ - بتسخين الفينول في وجود الأمونيا وفي وجود كلوريد الزنك أو كلوريد الكالسيوم :



ب - بتسخين الفينول والأمونيا تحت ضغط



٦- تحويل الفينول إلى إثير الفينول :

يتحول الفينول إلى إثير الفينول وذلك بتحويل الفينول إلى فينولات الصوديوم ثم تفاعل فينولات الصوديوم مع هاليدات الألكيل وذلك مثل

تخصير إثير ميثايل فينول (الأنيسول anisol) ويتم ذلك بتفاعل فينولات الصوديوم مع يوريد الميثايل :

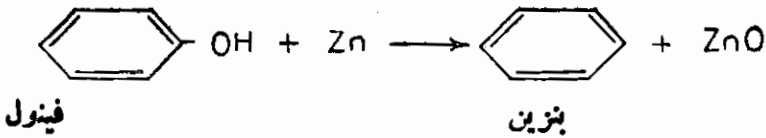


فينولات صوديوم

أنيسول

### ٧ - تحويل الفينول إلى بنزين :

يتحول الفينول إلى بنزين وذلك بتقطير الفينول في وجود مسحوق الزنك . وبالرغم من أن نسبة الناتج بسيطة فإن هذه الطريقة تستخدم للكشف عن وجود الحلقة البنزينية في النواتج الطبيعية :



### ٨ - الأكسدة :

الفينول له قابلية شديدة الأكسدة ونواتج الأكسدة تتوقف على المادة المؤكسدة . مثلاً عند معاملة الفينول بمحلول مخفف من فوق أكسيد الأيدروجين يحدث أكسدة للفينول ويتكون خليط من السكاتيكول والأيدروكينون وبيروجالول والكينون .

### استخدامات الفينولات :-

- ١ - مواد تستخدم في التقييم
- ٢ - تستخدم في تحضير الأصباغ
- ٣ - تستخدم في تحضير بعض أنواع العقاقير
- ٤ - تستخدم في تحضير بعض أنواع البلاستيك مثل البكلايت

## خامسا - الكحولات العطرية

### AROMATIC ALCOHOLS

الكحولات الأروماتية هي تلك المركبات المحتوية على مجموعة أيدروكسيل OH في سلسلة جانبية مرتبطة بالحلقة العطرية . وتنقسم إلى : -

أ - كحولات عطرية أولية :

ب - كحولات عطرية ثانوية .

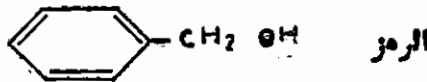
ج - كحولات عطرية ثالثة .

ويوجد تشابه بين طرق تحضير الكحولات العطرية والكحولات الأليفاتية وسيقتصر الشرح هنا على الكحولات العطرية (الأروماتية) الأولية :

### كحول البنزائل

#### BENZYL ALCOHOL

ويسمى كربينول الفينائل phenylcarbinol

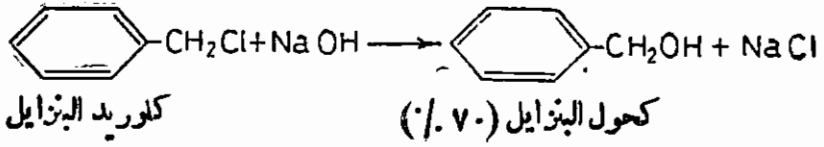


طرق التحضير

١ - التحليل المائي

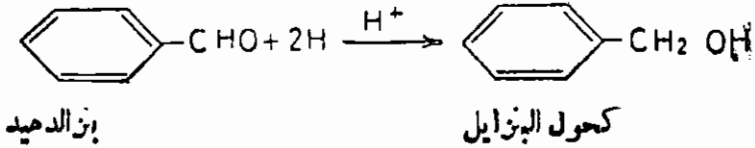
يحضر كحول البنزائل بالتحليل المائي لكلوريد البنزائل في وجود محلول

لايدروكسيد الصوديوم :



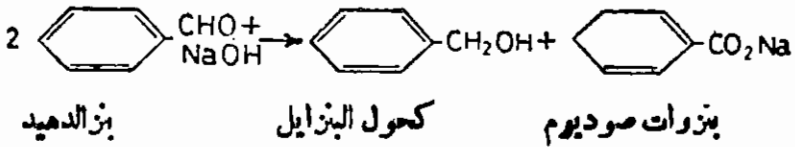
### ٣ - الاختزال

ياختزال البنزالدهيد بواسطة الحارصين وحامض الايدروكلوريك ينتج كحول البنزاييل .



### ٣ - بواسطة تفاعل كانيزارو Cannizzaro Reaction :

بتفاعل جرئين من البنزالدهيد في بيئة قلوية ينتج مركبان أحدهما كحول البنزاييل والآخر بنزوات الصوديوم كالآتي :



### الخواص الطبيعية :

- ١ - سائل شفاف عديم اللون .
- ٢ - درجة الغليان ٢٠٥ °م .
- ٣ - مركب شحيح الذوبان في الماء ولكنه سريع الذوبان في المذيبات العضوية .

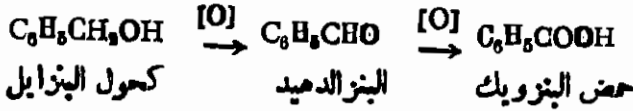
التفاعلات :

١ - يشبه في تفاعلاته الكحولات الأولية الأليفاتية .

٢ - الأكسدة :

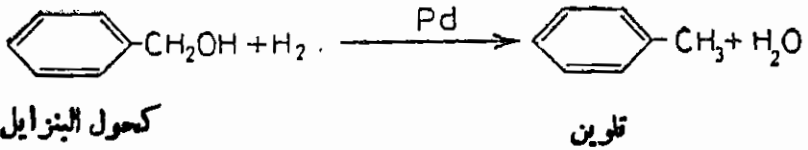
يتأكسد كحول البنزائل مكونا البنزالدهيد وباستمرار الأكسدة يتحول إلى

حامض البنزويك :



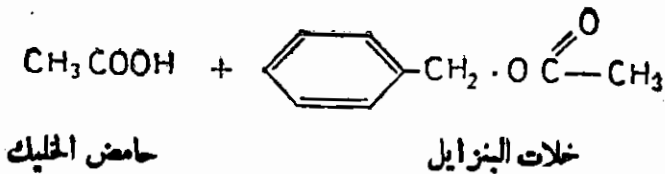
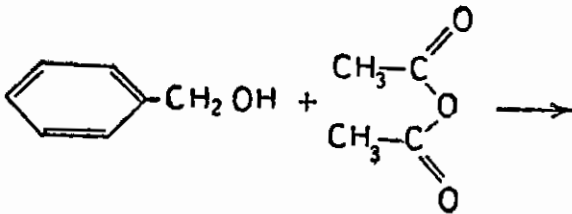
٣ - الأختزال :

يختزل كحول البنزائل في وجود البلاتينيوم إلى التولوين :



٤ - تكوين الأسترات العطرية :

يتفاعل كحول البنزائل مع أنهريد حامض الخليك مكونا خلاص البنزائل .



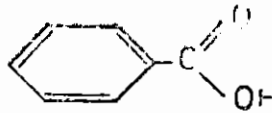
## سادسا : الاحماض الكربوكسيلية العطرية

### AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS

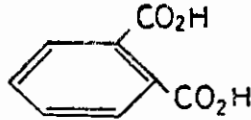
الاحماض الكربوكسيلية العطرية هي تلك المركبات المحتوية على مجموعة واحدة أو أكثر من المجاميع الكربوكسيلية ( $\text{CO}_2\text{H}$ ) ( $\text{COOH}$ ) المرتبطة ارتباطاً مباشراً بالنواة العطرية .

والاحماض الكربوكسيلية العطرية تمتاز معظمها بأنها مواد صلبة لها قابلية للذوبان في الماء لوجود المجموعة الكربوكسيلية في النواة العطرية وقابلية ضعيفة للذوبان في المذيبات العضوية وتزداد قابلية هذه الاحماض للذوبان في الماء بإحلال الصوديوم محل ايدروجين المجموعة الكربوكسيلية .

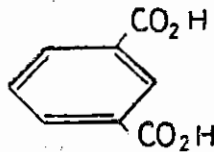
أمثلة للاحماض الكربوكسيلية:



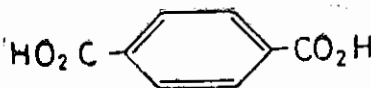
١ - حامض البنزويك



٢ - حامض التاليك



٣ - حامض الايزوثاليك



٤ - حامض التيرثاليك

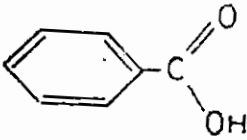
والاحماض العطرية أحماض أقوى من الاحماض الاليفاتية ويوع المجموعة المرتبطة بالحلقة البنزينية تؤثر على حموضة المجموعة الكربوكسيلية في الاحماض العطرية فالجمايع الجاذبة للإلكترونات مثل مجاميع النيترو تزيد حموضتها بينما الجمايع الدافعة مثل مجاميع الايدروكسيل والامهين تقلل هذه الحموضة .



وسيقصر الشرح هنا على حامض كربوكسيل واحد هو :

### حامض البنزويك *Benzole acid*

ويسمى : حامض البنزين كربوكسيليك *Benzene Carboxylic acid*



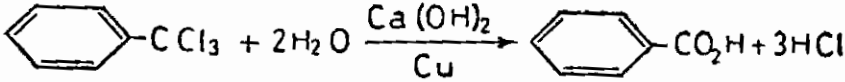
رمزه

طرق التحضير :

(١) التحليل المائي :

بإجراء التحلل المائي للبنزوات كلوريد في وجود محلول مائي لايدروكسيد

الكالسيوم ووجود مسحوق الحديد كعامل مساعد ينتج حامض البنزويك :



بنزوات كلوريد

حامض البنزويك

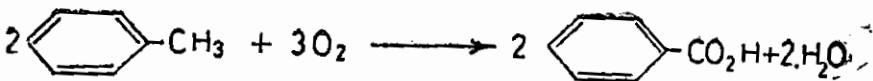
(٢) الأكسدة

بأكسدة التولوين بواسطة محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم

على درجة التليسان بواسطة الهواء في وجود فانييدات القصديريك

*Stannic Vanadate* كعامل مساعد أو بواسطة أكسيد المنجنيز

وحامض الكبريتيك ينتج حامض البنزويك :



تولوين

حامض البنزويك

### الخواص الطبيعية .

- ١ - مركب صلب بللورى .
- ٢ - درجة الانصهار ١١٣° م .
- ٣ - يذوب فى الماء ويزداد الذوبان فى الماء الساخن وكحول الإيثايل والإثير .

### التفاعلات :

إن مراكز النشاط فى جزيء حامض البنزويك عديدة ويمكن تلخيصها فى الآتى :-

- ( ١ ) استبدال ذرة الايدروجين فى المجموعة الكربوكسيلية :  
وهذا مرجعه إلى الخاصية الحامضية ويؤدى إلى تكوين الأملاح .
- ( ٢ ) استبدال بمجموعة ( OH ) من المجموعة الكربوكسيلية :  
تستبدل المجموعة الإيدروكسيلية فى المجموعة الكربوكسيلية بذرات أو بمجاميع أخرى ويؤدى هذا إلى تكوين مشتقات عديدة مثل :  
( أ ) الاستبدال بذرات هالوجين وهذا يؤدى إلى تكوين هاليدات الأحماض العطرية .  
( ب ) الاستبدال بمجموعة أمين وهذا يؤدى إلى تكوين أميدات الأحماض العطرية .  
( ج ) الاستبدال بمجموعة الفينوكسى وهذا يؤدى إلى تكوين أسرات الأحماض العطرية .  
( د ) الاستبدال بمجموعة اسيتوكسى بنزين وهذا يؤدى إلى تكوين أندريدات الأحماض العطرية .

٣ - إزالة المجموعة الكربوكسيلية .

٤ - إختزال المجموعة الكربوكسيلية .

٥ - تفاعل المجموعة الكربونيلية . وهذا النوع من النشاط يظهر في منتهى

الضعف أو لا يظهر نهائيا .

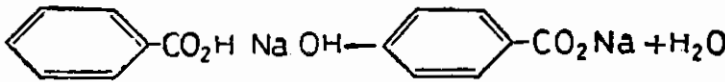
وسنذكر هنا مجموعة من التفاعلات التي يمارسها جزيء حامض البنزويك

كالآتي :

١ - تكوين الأملاح :

بتفاعل حامض البنزويك مع أيديروكسيد الصوديوم يتكون ملح بنزوات

الصوديوم .



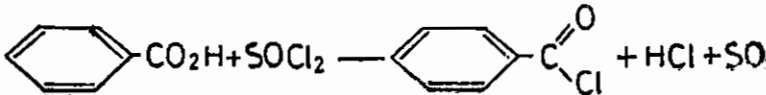
حامض البنزويك

بنزوات الصوديوم

٢ - تكوين هاليدات حامض البنزويك :

المثال هنا هو كلوريد البنزوايل الذي يحضر بتفاعل حامض البنزويك مع

خامس كلوريد الفوسفور أو كلوريد الثيونايل .



حامض البنزويك

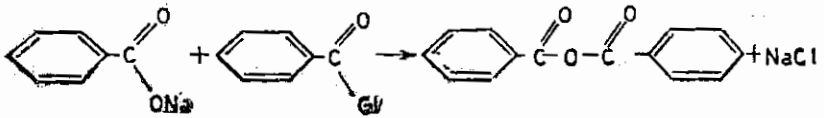
كلوريد الثيونايل

كلوريد البنزوايل

وكلوريد البنزوايل سائل مدخن درجة غاياته تساوي ١٩٧° م .

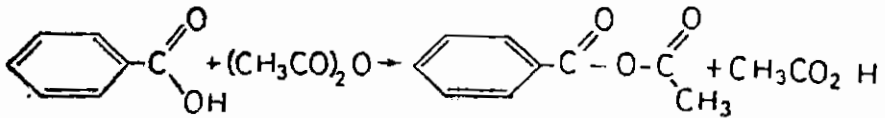
### ٣ - تكوين أندريد حامض البنزويك :

ويحضر بتسخين مخلوط من بنزوات الصوديوم ( المحضر من تفاعل حامض البنزويك مع أيروكسيد الصوديوم ) وكلوريد البنزوايل ( المحضر من تفاعل حامض البنزويك وكلوريد الثيونايل ) .



أندريد حامض البنزويك      كلوريد البنزوايل      بنزوات الصوديوم

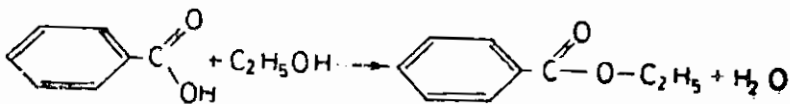
أو يحضر بتفاعل حامض البنزويك من أندريد حامض الخليك ( به كمية بسيطة من حامض الفوسفوريك ) ثم يقطر المزيج الناتج :



أندريد حامض البنزويك      أندريد حامض الخليك      حامض البنزويك

### ٤ - تكوين استر حامض البنزويك :

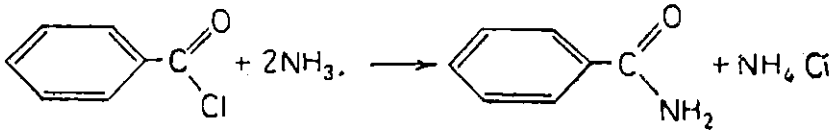
المثال تحضير بنزوات الإيثايل ويتم ذلك بمفاعلة حامض البنزويك مع كحول الإيثايل في وجود آثار من حامض معدني .



بنزوات الإيثايل      الإيثانول      حامض البنزويك

٥ - تكوين أمهات حامض البنزويك :

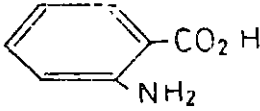
المثال البنزاميد Benzamide الذى يحضر بتفاعل كلوريد البنزوايل ( المحضر من حامض البنزويك كما سبق ) مع محلول مركز من الامونيا :



كلوريد البنزوايل

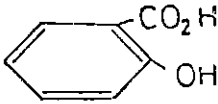
البنز أميد

أمثلة لبعض المشتقات المشهورة



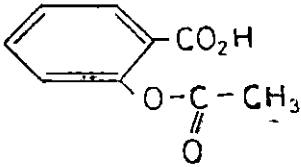
١ - حامض الانثرانيليك

أورثو - أمينو حامض البنزويك



٢ - حامض الساليسيك

أورثو - أيدروكسى حامض البنزويك .



٣ - الاسبيرين

حامض الاستيايل ساليسيليك ،

## سابعاً - الألدهيدات العطرية

### AROMATIC ALDEHYDES

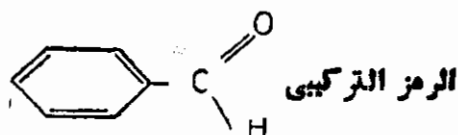
الألدهيدات العطرية هي تلك المركبات التي تربط فيها الحلقة العطرية بمجموعة الفورمايل CHO - أي أن المجموعة الألدهيدية تكون مرتبطة ارتباطاً مباشراً بالحلقة العطرية .

ووجود المجموعة الألدهيدية في المركب العطري تجعله يميل إلى توجيه التفاعلات الاستبدالية إلى الموضع ميتا *meta position* أي الإستبدال دائماً في الموضع ميتا

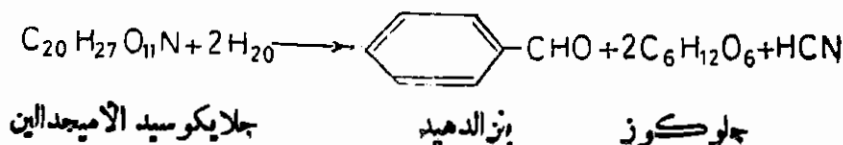
ومعظم الألدهيدات العطرية مواد سائلة .

وسيقصر الشرح على أول فرد في سلسلة الألدهيدات العطرية وهو :

#### البنزالدهيد Benzaldehyde



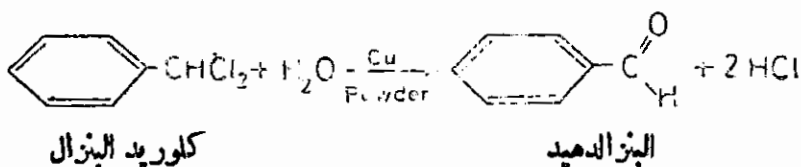
ويسمى باسم : زيت اللوز المر وهو يستخرج من بذور اللوز المر من مادة جللايكوسيد الأميجدالين الموجودة في البذور بإجراء عملية تحليل مائي لها في وجود وسط حامضي أو بواسطة تحمّل إنزيمي بواسطة إنزيم الإميلوسين ومعادلة التعلال الإنزيمي هي :



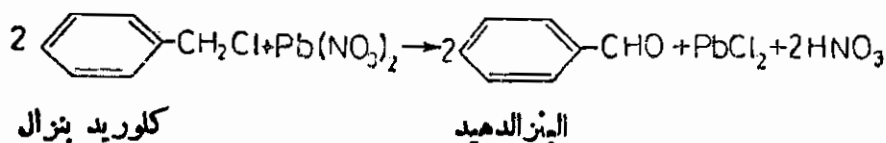
طرق التحضير

١ - التحلل المائي

يُجرى التحلل مائى لسكلوريد البنزال على درجة حرارة ١٠٠°م وفي وجود مسحوق الحديد كعامل مساعد ينتج البنزالدهيد بنسبة ٧٦٪.

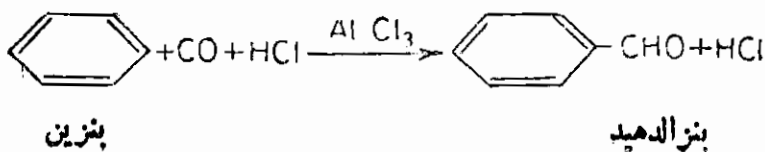


٢ - بغليان كلوريد البنزايل مع محلول نحاس مائى أو محلول مائى لنترات الرصاص والناتج بنسبة ١٠٠٪.



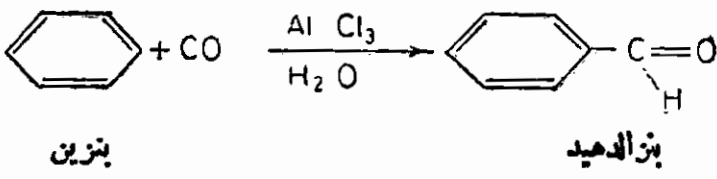
٣ - تفاعل جاترمان - كوخ لتخليق الألددهيد

أ - بامرار مخلوط من غازى أول أكسيد الكربون وككلوريد الأيدروجين خلال محلول من النتروبينزين أو الإيثير المحتوى على البنزين وفي وجود كلوريد الألومنيوم اللامائى كعامل مساعد وكمية بسيطة من كلوريد للنحاسوز :



### ملاحظات :

- ١ - في غياب كلوريد النحاسوز يكون الناتج بسيط جدا .
  - ٢ - في وجود كلوريد النحاسوز + ضغط مادي يكون الناتج ٣٠-٥٠٪ .
  - ٣ - في وجود كلوريد النحاسوز + ضغط مرتفع يكون الناتج ٧٠-٩٠٪ .
- (ب) يحضر البنزالدهيد من أول أكسيد الكربون تحت ضغط ٩٠ جو في وجود كلوريد الألومنيوم مع ملاحظة وجود كمية بسيطة من الماء (يتكون حامض الأيدروكلوريك نتيجة تحلل مائي لكلوريد الألومنيوم)



يلاحظ أن هذه الطريقة تستخدم تجاريا .

### الخواص الطبيعية

- ١ - سائل شفاف عديم اللون .
- ٢ - درجة الغليان ١٧٩° م .
- ٣ - له رائحة اللوز المر .
- ٤ - يذوب بدرجة بسيطة في الماء وبدرجة كبيرة في كحول الايثانيل وفي الاثير .

### التفاعلات

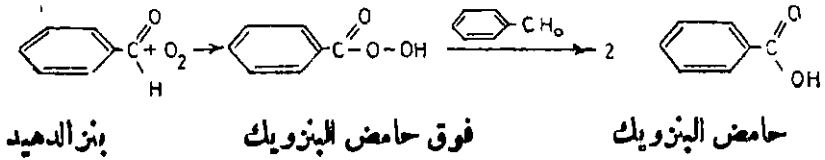
البنزالدهيد له تفاعلات كثيرة منها :-



١ - يعطى نتائج موجبة مع مهتقات الهيدرازين وإختبارات فبلنج وقوانز وشيف وكلهما تثبت وجود المجموعة الكربونيلية في صورة ألدهيدية .

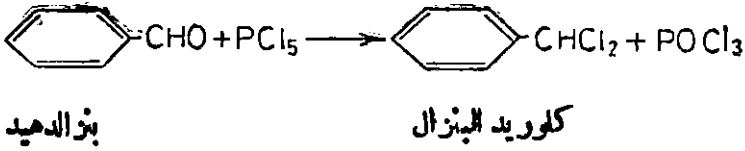
٢ - الألكسدة :

بألكسدة البنزالدهيد يعطى حامض البنزويك كالتالى :

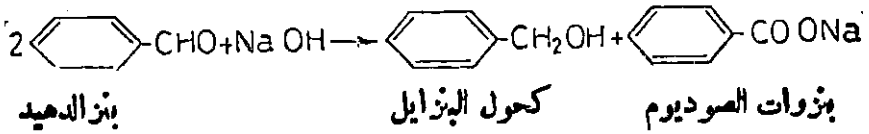


٣ - التفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور :

بمفاعل البنزالدهيد مع خامس كلوريد الفوسفور ينتج كلوريد البنزال .



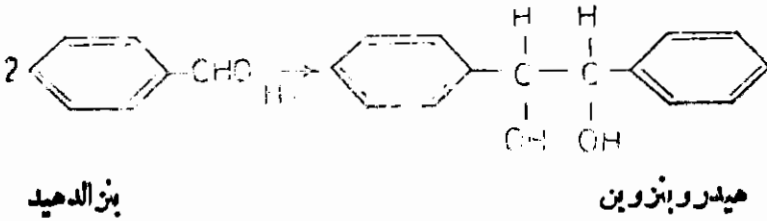
٤ - تفاعل كانيزارو ( التفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم ) :



٥ - الأختزال :

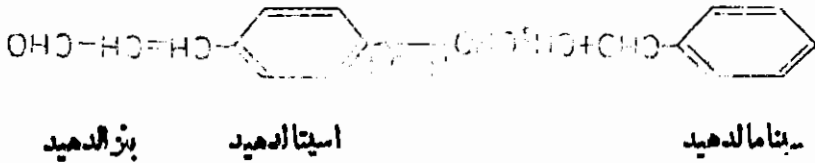
يمكن إختزال البنزالدهيد بواسطة الزنك وحامض الأيدروكلوريك

فيتكون مركب الهيدروبنزوين كالتالى : Hydrobenzoin



٦ - تفاعل كلايزن Claisen Reaction

هذا يؤدي إلى تحويل البنزالدهيد إلى مركب السينامالدهيد  
Ginnamaldehyde بواسطة تكثيف البنزالدهيد مع الاسيتالدهيد (الدهيد  
أليفاتي) في وجود بيئة قلوية كالآتي :



الفوائد

- ١ - يستخدم البنزالدهيد في صناعة الأصباغ .
- ٢ - يستخدم البنزالدهيد في صناعة الروائح العطرية .
- ٣ - يستخدم البنزالدهيد لإعطاء النكهة المناسبة لبعض المشروبات .

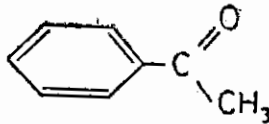
## ثامنا : الكيتونات العطرية

### AROMATIC KETONES

الكيتونات العطرية هي تلك المركبات التي ترتبط فيها الحلقة العطرية بالمجموعة الكربونيلية الموجودة في الصورة الكيتونية والإرتباط مع الحلقة العطرية يقسم الكيتونات العطرية إلى :

#### أ - أرايل ميثايل كيتونات

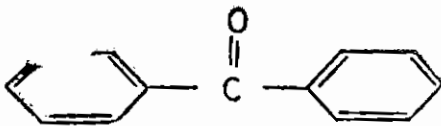
والارتباط يكون مع كيتون أليفاتي



المثال الاستوفينون

#### ب - ثاني أرايل كيتونات

والارتباط يكون مع كيتون اروماتي



المثال البزوفينون

ووجود المجموعة الكيتونية في المركب العطري تجعله يميل إلى التوجيه إلى الموضع ميتا أي الاستبدال يكون في الموضع ميتا .

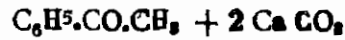
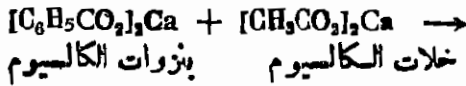
#### أولا : الاستوفينون Acetophenone

يسمى : ميثايل فينايل كيتون أو استايل بنزين .

## طرق التحضير

### أ - في الصناعة

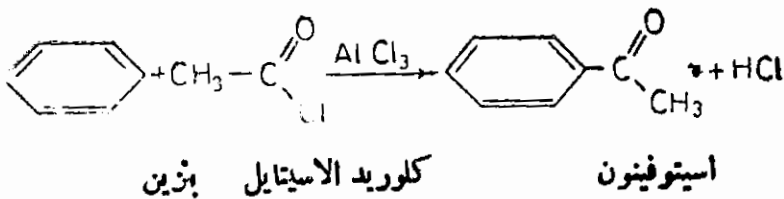
بتقطير مخلوط من بزوات الكالسيوم وخلات الكالسيوم ينتج  
الاستيوفينون .



### ب - في العمل

بواسطة تفاعل فريدل كرافتس Friedle-Craft's Reaction

تفاعل فريدل كرافتس من التفاعلات الهامة لإدخال المجموع الألكيلية أو  
المجموع الأسيالية ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) في الحلقة البنزينية في وجود كلوريد الألومنيوم  
اللامائي . فيتفاعل البنزين مع كلوريد الاستايل في وجود كلوريد الألومنيوم  
اللامائي وينتج الاستيوفينون كالآتي :



### ملحوظة

باستخدام مخلوط من كلوريد الزئبق والألومنيوم كعامل مساعد تزداد  
نسبة الناتج إلى ٦٠ ٪ .

الخواص الطبيعية :

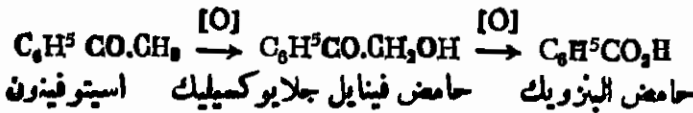
- ١ - مركب صلب .
- ٢ - درجة الانصهار تساوي ٢٠°م

التفاعلات :

- ١ - يعطى نتيجة موجبة مع مشتقات الهيدرازين وهذه تثبت وجود المجموعة الكربونيلية .
- ٢ - يعطى نتائج سالبة مع اختبارات شيف ، فهلنج ، تولنز وهذه تثبت وجود المجموعة الكربونيلية في صورة كيتونية .

الأكسدة :

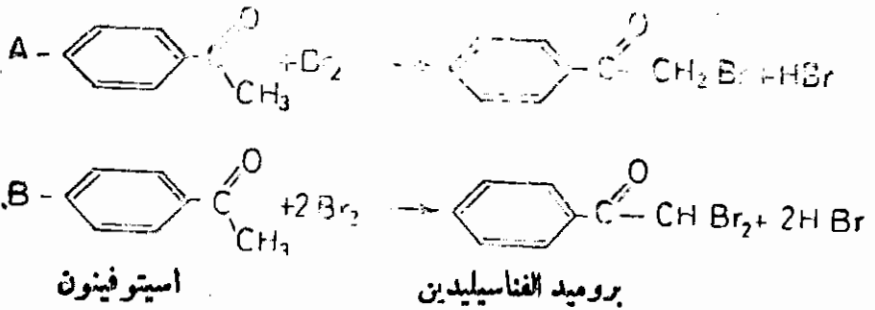
إستخدام محلول بارد من برمنجنات البوتاسيوم يتأكسد الأستوفينون إلى حامض فينايل جلايوكسيليك Phenyl glyoxylic acid وباستمرار الأكسدة يعطى حامض البنزويك .



٤ - التفاعل مع البروم :

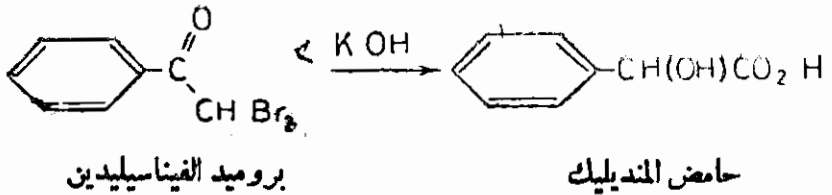
عند معاملة الأستوفينون بالبروم في بيئة من الإيثير على درجة صفر مئوية في وجود كمية بسيطة من كلوريد الألومنيوم تدخل ذرة بروم واحدة في مجموعة الميثايل الطرفية عند إستخدام واحد مكافئ من البروم ويتكوم بروميد الفيناسيل Phenacyl bromide وتدخل ذرتي بروم في المجموعة الميثيلية باستخدام ٢ وزن مكافئ من البروم ويتكون من بروميد الفيناسيليدين phenacylidene

bromide



٥ - تكوين حامض المندليك mandelic acid

من التفاعل السابق يمكن تحويل الاسيتوفينون إلى بروميد الفيناسيليدين .  
 المركب الاخير يحدث له إعادة تنظيم في بيئة قلوية مكونا حامض المندليك .



استخدام الاسيتوفينون :

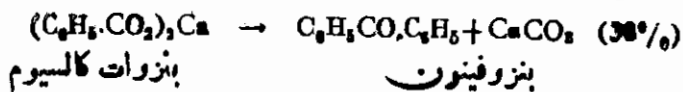
- ١ - يستخدم في صناعة الورايح العطرية .
- ٢ - يستخدم كنوم .

ثانياً: البنزوفينون

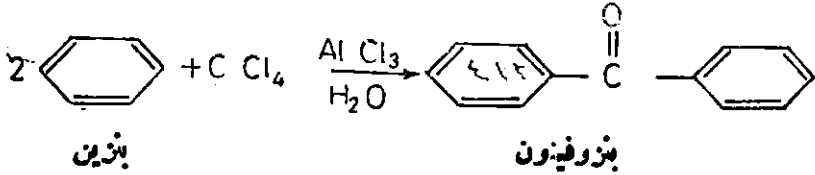
ويسمى . ثاني فينابل كيتون

طرق التحضير :

( ١ ) تسخين بنزوات الكالسيوم :



٢ - تفاعل فريدل - كرافتس :



الخواص الكيميائية :

١ - مركب صلب .

٢ - له صورتين : ( ا ) صورة ثابتة . درجة الانصهار ٤٩° م .

( ب ) صورة غير ثابتة ، درجة الانصهار ٢٦° م .

الخواص الطبيعية :

يشبه الاستيوفينون فهو يعطى كشف موجب مع مشتقات الهيدرازين وسالب

مع اختبارات % فهلنج % تولنز .

١ - الاختزال :

( ا ) بواسطة الحارصين وأيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية يعطى مركب

البنزوهيدروكسيل Benzhydrol ( ثاني فينيل كربينول ) وهو مركب

درجة انصهاره تساوى ٦٨° م .

( ب ) بواسطة الحارصين وحامض الخليك يعطى مركب البنزوبيناكول

Benzopinacol وهو مركب صلب درجة انصهاره ١٨٨° م .



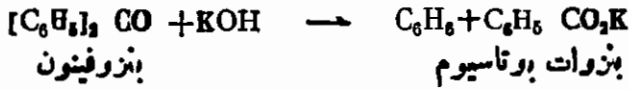
بنزوهيدروكسيل

بنزوفينون



بنزوبيناكول

٤ - بههر البنزوفينون مع أيدروكسيد البوتاسيوم يتكون البنزين مع  
بنزوات البوتاسيوم .



النواتج :

تستخدم مشتقات البنزوفينون في تحضير سلسلة من المركبات المستخدمة  
كأصباغ .



## تاسعا: الاحماض الكبريتونية العطرية

### AROMATIC SULPHONIC ACIDS

الاحماض الكبريتونية العطرية هي المركبات التي تحتوي على المجموعة الكبريتونية ( $-SO_3H$ ) مرتبطة ارتباطا مباشرا بالحلقة العطرية . ويتم إجراء عملية الكبرنة أى الإدخال المباشر للمجموعة الكبريتونية في النواه العطرية بسهولة .

#### عوامل الكبرنة :

عوامل الكبرنة كثيرة منها :-

١ - حامض الكبريتيك المركز (٩٨ ٪)

٢ - حامض الكبريتيك المدخن (المحتوى على  $SO_3$ )

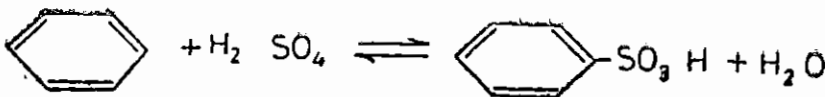
٣ - كلوريد الحامض الكبريتوني ( $Cl SO_3H$ )

٤ - كلوريد الكبريتورايل ( $SO_2Cl_2$ )

وسنقتصر هنا على شرح نموذج واحد الاحماض الكبريتونية العطرية وهو :

بنزين الحامض الكبريتوني Benzene sulphonic acid

#### طريقة التحضير :



بنزين

حامض بنزين كبريتونيك

ملحوظة : لمجمل التفاعل طردى وكامل باستمرار لا بد من التخلص من الماء الناتج من التفاعل وهذا يتم بواسطة طرق كثيرة أهمها استهلاك حامض الكبريتيك المدخن .

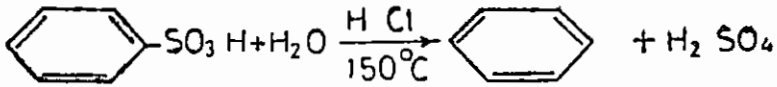
الخواص الطبيعية :

- ١ - مركب صلب مائع شفاف عديم اللون .
- ٢ - درجة الانصهار ، ٤٠ م° .
- ٣ - محلوله حامض قوى جدا مثل حموضة حامض الكبريتيك .
- ٤ - شديد الذوبان في الماء فيصعب عزله وتنقيته لذلك يفصل عادة في صورة ملح كالحل الصوديوم أو البوتاسيوم أو الباريوم .

التفاعلات :

١ - إزالة المجموعة الكبريتونية *Desulphonation*

ويتم ذلك بواسطة تسخين الحامض الكبريتوني في وجود حامض الأيدروكلوريك المخفف تحت ضغط بين ١٥٠ - ٢٠٠ جو

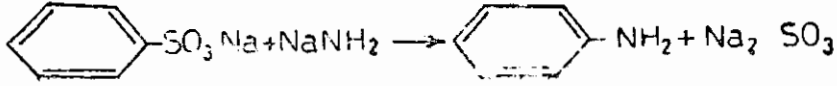


حامض بنزين كبريتونيك

بنزين

٢ - التفاعل مع أميد الصوديوم (تكوين الأنيلين)

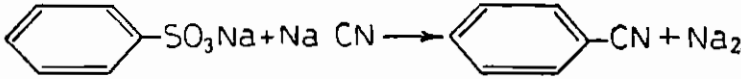
عند صهر بنزين كبريتونات الصوديوم (المحضر من تفاعل حامض بنزين كبريتونيك مع أيدروكسيد الصوديوم) مع أميد الصوديوم يعطى الانيلين .



أنيلين

### ٣ - التفاعل مع سيانيد الصوديوم

عند صهر بنزين كبريتونات الصوديوم مع سيانيد الصوديوم ينتج سيانيد الفينيل .



بنزين كبريتونات صوديوم

سيانيد الفينيل

### ٤ - مشتقات حامض بنزين كبريتونيك

يتكون لهذا الحامض مشتقات كثيرة كما في الاحماض الكربوكسيلية العطرية وذلك مثل تكوين :

أ - أملاح الحامض الكبريتوني العطري

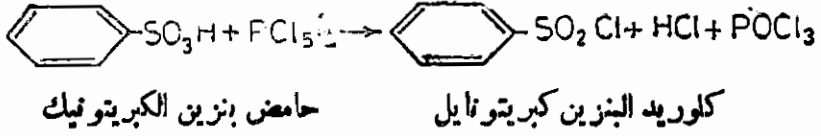
ب - هاليدات الحامض الكبريتوني العطري

ج - استرات

د - أميدات

المثال: تحضير كلوريد البنزين كبريتونيل *Benzene sulphonyl chloride*

و يتم ذلك بتفاعل حامض بنزين كبريتونيك مع خامس كلوريد الفوسفور



### الاستخدام والفوائد :

- ١ - يستخدم حامض بنزين الكبريتونيك كعامل مساعد في عمليات إزالة الماء والاسطرة من حامض الكبريتيك .
- ٢ - يستخدم في تحضير العقاقير والأصباغ .
- ٣ - له فائدة كجوهـر تخليقي وذلك لتخليق كثير من المركبات العطرية بسهولة إستبدال المجموعة الكبريتونية بذرات ومجاميع كثيرة مثل :  
Hydrogen, Amine, Hydroxyl, Cyano, Thiol, Nitro groups,