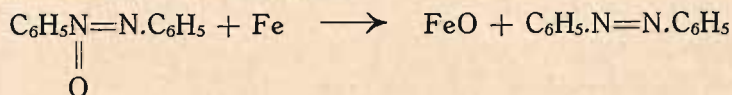


Azobenzen. Pierwszy ten przedstawiciel związków azowych bywa zazwyczaj otrzymywany w laboratoriach drogą redukcji azoksybenzeny opilkami żelaznemi.



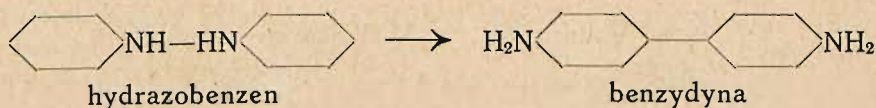
Pomarańczowo-czerwone kryształki azobenzenu topnieją w t. 63°; wrze on w temp. 295°. Łatwo rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzenie. Jego pochodniami są aminoazobenzeny i hydroksyazobenzeny. Z nich zasługują na na wzmiankę odmiany para jako najprostsze barwniki azowe. **p-Aminoazobenzen**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$, (temp. topn. 127°, temp. wrz. powyżej 360°), służący obecnie jako produkt pośredni do wyrobu barwników azowych—brunatno-żółte igiełki krystaliczne. **p-Hydroksyazobenzen**, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ (temp. topn. 152°, rozkład w wyż. temp.), pomarańczowe kryształki pryzmatyczne; szerszych zastosowań nie posiada.

Związki hydrazo.

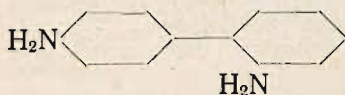
Połączenia tej kategorii o budowie Ar.NH—HN.Ar stanowią produkty bezpośrednie redukcji związków azowych. Otrzymują je, podobnie do tych ostatnich, redukując w odpowiednich warunkach alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu i pyłem cynkowym aromatyczne związki nitrowe.

Związki hydrazo są to bezbarwne substancje krystaliczne, nie destylujące się bez rozkładu, o obojętnym charakterze chemicznym.

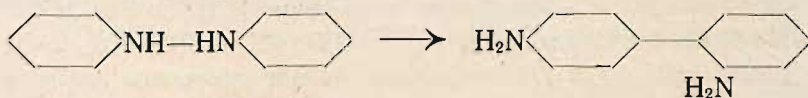
Pod wpływem silnych kwasów mineralnych ulegają ciekawej teoretycznie i cennie technicznie izomeryzacji na 4,4'-dwuaminopochodne dwufenylu (Zinin, 1846). Z hydrazobenzenu powstaje w ten sposób 4,4'-dwuaminodwufenyl czyli benzydyna; dlatego to samo zjawisko otrzymało nazwę przegrupowania benzydynowego:



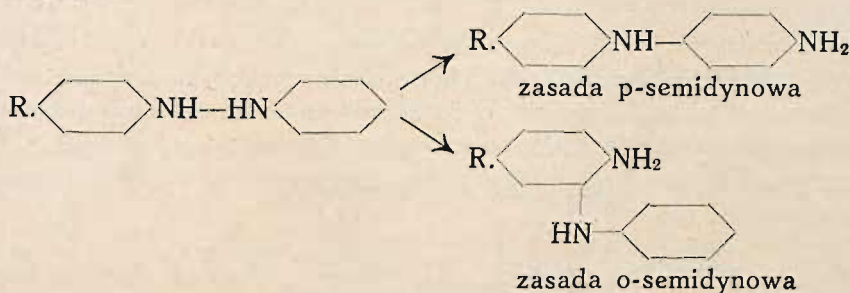
Oprócz benzydyny (temp. topn. 122°, temp. wrz. z częściowym rozkładem powyżej 360°) występuje jako produkt reakcji w niewielkich ilościach jeszcze dwufenylina:



(temp. topn. 45°, temp. wrz. 363°), której obecność jest dowodem nieco innego przegrupowania hydrazobenzenu, a mianowicie takiego, że w jednym pierścieniu benzenowym reaguje wodór w pozycji para, w drugim — w pozycji orto:



W tych pochodnych hydrazobenzenu, w których pozycja para jednego pierścienia jest zajęta, ulega izomeryzacji tylko druga połowa cząsteczki, skąd nazwa: przegrupowanie semidynowe, a rezultat — zasady para i orto-semidynowe, pochodne dwufenyloaminy:



Związki hydrazo redukują się na aminy, utleniają się już nawet tlenem powietrza na związki azowe. Podczas ogrzewania rozkładają się na związki azowe i aminy, a więc jedne cząsteczki tracą wodór, który przyłącza się do innych. Z hydrazobenzenem zjawisko to występuje już w jego temp. topn.:



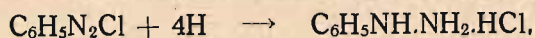
Wogóle związki hydrazo odznaczają się nietrwałością, co stanowi ich cechę różną w stosunku do połączeń azowych.

Hydrazobenzen, dobrze rozpuszczalny w alkoholu i w eterze, topnieje z jednoczesnym rozkładem w temp. 128°. Na powietrzu czerwienieje wskutek utleniania się na azobenzen. Suchy hydrazobenzen można przechowywać przez czas dłuższy bez zmiany w naczyniach zalutowanych.

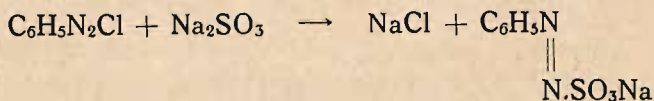
POCHODNE HYDRAZYNY.

Z aromatycznych pochodnych hydrazyny, do których, rzecz jasna, należą również i omówione poprzednio związki hydrazo, rolę najważniejszą odgrywają jednoarylohydrazyny — Ar.NH.NH_2 .

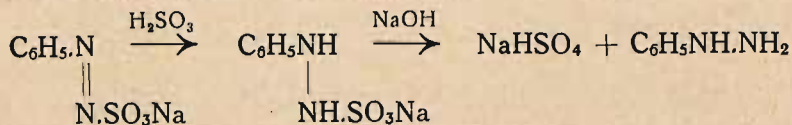
Z nich najpospolitszą jest, wielokrotnie przez nas w działach związków karbonylowych wspominana fenylohydrazyna, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$, (E. Fischer, 1877). Otrzymują ją, zarówno jak i jej analogi, drogą ostrożnej redukcji odpowiednich związków dwuazonowych. Redukcję tę przeprowadzić można dwoma sposobami: bądź działając chlorkiem cynawym i kwasem solnym w niskiej temp.:



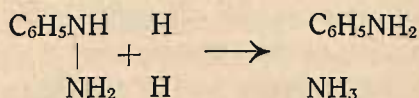
bądź, jak to jest w użyciu przy wyrobie fenylohydrazyny na większą skalę, zadając chlorek benzenodwuazonowy początkowo nadmiarem roztworu siarczynu sodowego, następnie kwasem solnym, na koniec ługiem sodowym. Zachodzące tu reakcje są następujące: z chlorku benzenodwuazonowego i siarczynu sodowego powstaje sulfonian fenylo-antidwuazowy:



Kwas solny powoduje wytworzenie się z pozostałego w roztworze siarczynu sodowego kwasu siarkawego, który redukuje związek dwuazowy na sulfonian fenylohydrazyny; z niego pod wpływem ługu tworzy się wolna fenylohydrazyna:



Świeżo otrzymana fenylohydrazyna jest to bezbarwna ciecz o swoistym zapachu. Na powietrzu z biegiem czasu żółknie, następnie czerwienieje. W niskich temp. zestala się w bezbarwne kryształy, które topnieją w temp. 23°; wrze w temp. 243,5°, ulegając nieco rozkładowi. Z kwasami daje trwałe sole, jak np. chlorowodorek, $C_6H_5NH.NH_2.HCl$. Utlenia się ze znaczną łatwością i jest silnym środkiem redukującym. Utleniając ostrożnie w warunkach odpowiednich, można ją przeprowadzić w związek dwuazonowy. Roztwór siarczanu miedzi lub chlorku żelazowego powoduje wydzielenie się z fenylohydrazyny całego jej azotu z jednoczesnem wytworzeniem się benzenu. Nawet w postaci rozcieńczonych roztworów redukuje płyn Fehlinga; uwodornia również związki nitrowe na aminy. Redukcji poddaje się trudno, jednakże pod działaniem kwasu solnego i pyłu cynkowego tworzy się z niej anilina i amonjak:

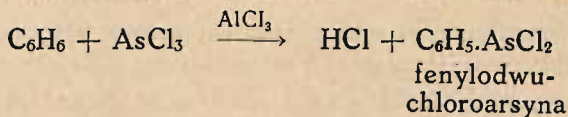


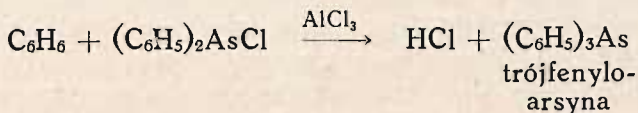
Reaguje z grupami karbonyłowemi, dając fenylohydrazony, osazony, co sprawiło, że odegrała ona rolę historyczną w rozwoju badań nad budową węglowodanów prostych. Jest silną trucizną. Dzięki możliwości wytwarzania z jej udziałem pewnych związków heterocyklicznych, fenylohydrazyna służy nie tylko jako odczynnik laboratoryjny, lecz również ma zastosowanie w technice do wyrobu środków leczniczych i barwników.

ZWIĄZKI Z ARSENEM.

Pośród związków aromatycznych z pierwiastkami V-ej grupy układu perjodycznego, oprócz połączeń, zawierających azot, największe znaczenie zdobyły sobie pewne związki arsenu.

Z kategorii pochodnych arsyn aromatycznych zatrzymamy się na dwufenylochloaroarsynie, $(C_6H_5)_2As.Cl$. Można ją preparować kilkoma różnemi metodami; sposób najmniej kłopotliwy polega na ogrzewaniu benzenu z trójchlorkiem arsenu w obecności chlorku glinowego (analogia z reakcją Friedela i Craftsa):



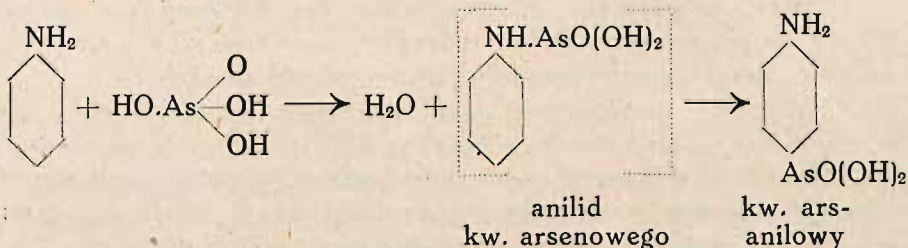


W rezultacie otrzymuje się mieszaninę wyżej wymienionych produktów, które można rozdzielić zapomocą destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym.

Dwufenylochloarsyna jako produkt techniczny jest to brunatna ciecz, w stanie czystym—substancja bezbarwna krystaliczna, topn. w temp. 44°, wrząca w temp. 333°; w wodzie nie rozpuszcza się i woda chemicznie na nią nie działa. W wyższych temp. sublimuje i wskutek swej nierozpuszczalności w wodzie daje trwałą zawiesinę w powietrzu, powodującą przy wdychaniu początkowo podrażnienie błon śluzowych, objawiające się kichaniem, a następnie coraz silniejsze zatrucie organizmu. Wskutek tych własności należy ona do chemicznych środków bojowych (Sternit II). Więcej napastliwymi są pewne pochodne dwufenylochloarsyny, a zwłaszcza dwufenylocyjanoarsyna, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As.CN}$.

Z innych aromatycznych związków arsenu omówimy głównie te, które posiadają mniej lub więcej doniosłe znaczenie lecznicze.

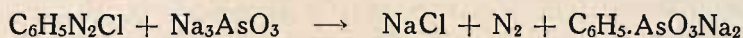
Podczas ogrzewania aniliny z kwasem arsenowym przebiegają procesy analogiczne do jej sulfonowania (patrz str. 131), których wynikiem jest wytworzenie się kwasu arsanilowego:



Kws arsanilowy, dzięki obecności grupy NH_2 , daje z kwasami sole, hydrolizujące się pod wpływem wody, daje również sole, i to trwałe, z zasadami dzięki grupie arsynowej. Jego sól jednosodowa,

pod nazwą *a t o k s y l u*, była szeroko stosowana przeciw śpiączce, a także przeciw malarji, gruźlicy i innym. Lepszym od tego preparatu środkiem leczniczym jest *a r s a c e t y n a*, t. j. acetylowany atoksyl: $(1)CH_3CO.HN.C_6H_4.AsO(OH)(ONa)(4)$.

Zaznaczyć tu wypada, że wprowadzenie reszty arsynowej do pierścienia udaje się dobrze przez współdziałanie odpowiednich soli dwuazonowych i arseninu sodowego (roztwór arseniku w ługu sodowym), np.:

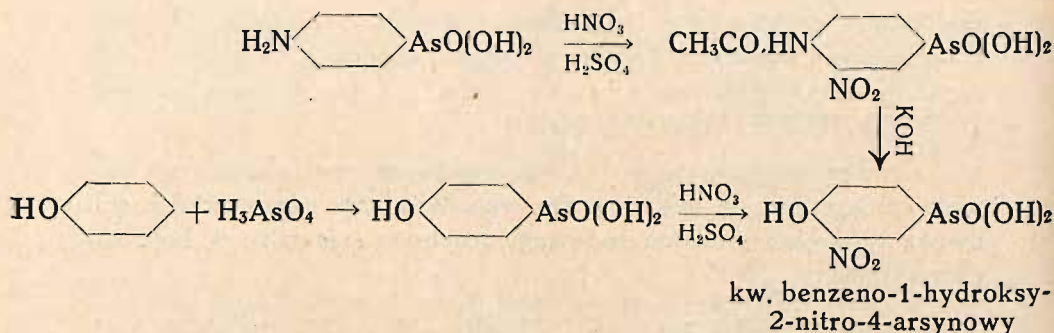


Wychodząc *p*-nitroaniliny można w powyższy sposób łatwo dojść do kwasu benzenonitroarsynowego, a z niego do kwasu arsanilowego.

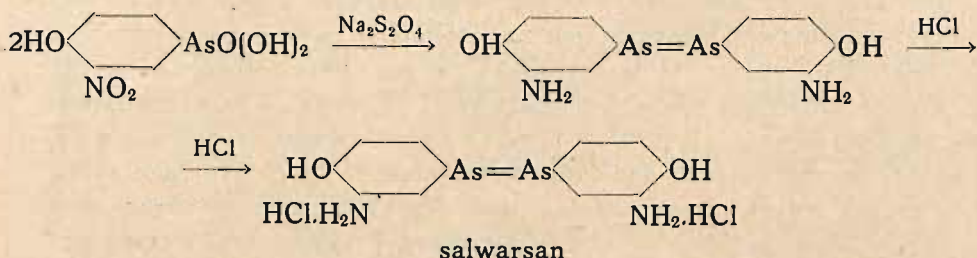
Gdy pokazało się z biegiem czasu, że zabójcze dla rozmaitych bakterij są związki z trójwartościowym arsenem, a połączenia z pięciowartościowym arsenem, jak np. atoksyl, przechodzą prawdopodobnie już w organizmie drogą redukcji w pochodne trójwartościowego arsenu, to, dzięki temu spostrzeżeniu, P. Ehrlich wraz ze swemi współpracownikami (1907 — 1912) zwrócił uwagę na pochodne arsenobenzenu i zdołał dać ludzkości skuteczne środki, leczące syfilis i szereg innych chorób infekcyjnych. Najwięcej znanym preparatem tego rodzaju jest chlorowodorek *p,p'*-dwyhydroksy-*m,m'*-dwuaminoarsenobenzenu, nazwany *s a l w a r s a n e m*. Właściwym produktem wyjściowym do jego fabrykacji jest kwas benzeno-1-hydroksy-2-nitro-4-arsynowy, do którego dojść można dwiema drogami:

1. Z kwasu arsanilowego, nitrując go po zabezpieczeniu grupy NH_2 , i następnie zamieniając grupę aminową na OH przez gotowanie z ługiem potasowym.

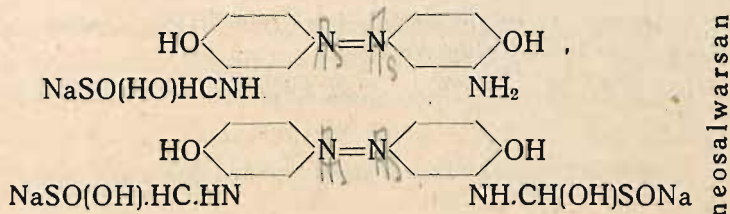
2. Korzystając z tego, że kwas arsenowy, podobnie jak z aniliną, reaguje i z fenolem, dając kwas benzeno-1-hydroksy-4-arsynowy, z którego drogą nitrowania powstaje kwas benzeno-1-hydroksy-4-arsynowy:



Gdy na ten kwas działać w warunkach odpowiednich hydro-siarczynem sodowym, to następuje redukcja nie tylko grupy NO_2 na NH_2 , lecz i reszty arsenowej, dzięki czemu powstaje p,p'-dwyhydroksy-m,m'-dwyaminoarsenobenzen, który z HCl daje chlorowodorek, salwarsan:



Salwarsan jest to żółty proszek; jego roztwory wodne mają odczyn kwaśny, z nich strąca rozcieńczony kwas siarkowy nierozpuszczalny siarczan. Z solami srebra, złota, miedzi daje związki zespolone; z nich posiada zastosowanie połączenie salwarsanu ze srebrem. Wskutek swej nietrwałości, zwłaszcza łatwości utleniania się, jest przechowywany w próżni lub w gazach obojętnych. Praktyczniej-
 niejszym od niego, gdyż rozpuszczalnym w wodzie i w fizjologicznym
 roztworze soli kuchennej z odczynem obojętnym, co ułatwia sporząd-
 zanie preparatu do zastrzyku, jest *neosalwarsan*, mieszanina
 dwóch związków, wytwarzających się przez współdziałanie salwar-
 sanu, a ściślej jego jednej lub obydwu grup NH_2 , z połączeniem al-
 dehydu mrówkowego z hydrosiarczynem sodowym:

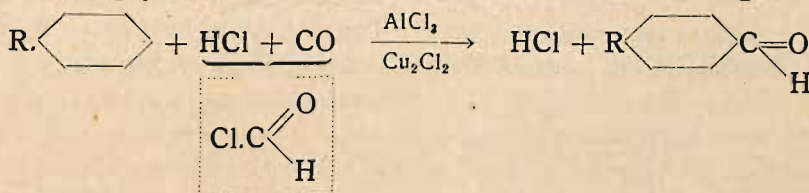


ALDEHYDY AROMATYCZNE.

Zarówno w sposobach otrzymywania, jak i w podstawowych cechach chemicznych panuje w aldehydach alifatycznych i aromatycznych znaczne, jednakże nie całkowite podobieństwo.

Oprócz metod otrzymywania wspólnych wszystkim aldehydom, do których należą np., utlenianie alkoholów pierwszorzędnych, prażenie mieszaniny soli wapniowej odpowiedniego kwasu z mrówczanem wapniowym, ważniejsze drogi wytwarzania aldehydów aromatycznych są nast.:

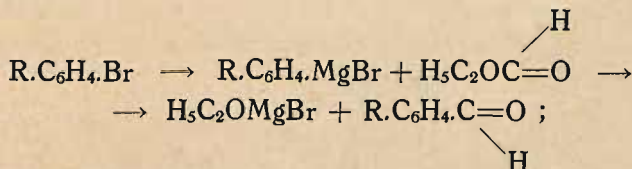
1. Z węglowodorów aromatycznych, tlenku węgla i chlorowodoru pod wpływem chlorku glinowego i chlorku miedziawego:



(Porównaj z otrzymywaniem węglowodorów metodą Friedela i Crafts'a, str. 342).

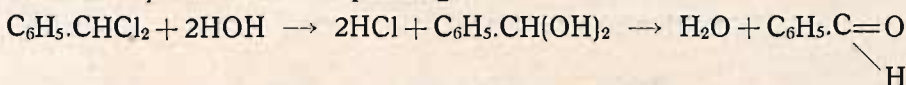
2. Z pochodnych chlorowcowych:

z chlorowcem w pierścieniu: przez wytworzenie związków magnezowych i ich współdziałanie z estrami kwasu ortomrówkowego lub mrówkowego:

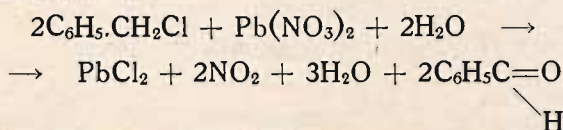


z chlorowcem w łańcuchu bocznym:

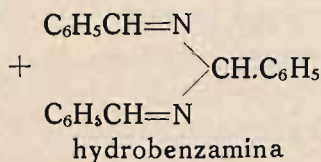
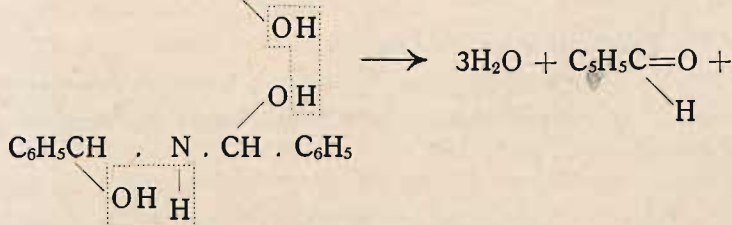
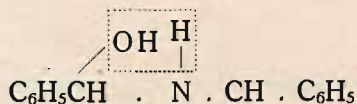
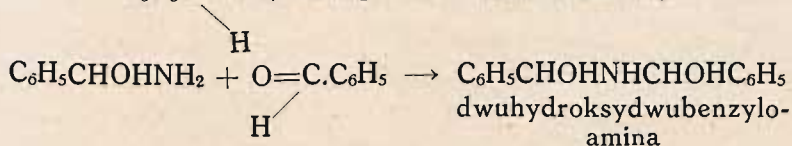
a. z chlorków aldehydowych, ogrzewanych z wodą z dodatkiem kredy lub mleka wapiennego :



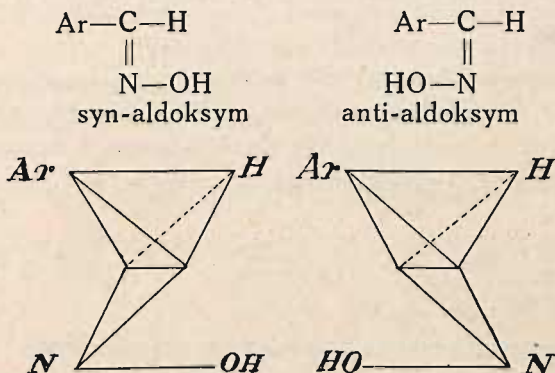
b. z chlorków pierwszorzędnych przez ich ogrzewanie z roztworem azotanu ołowiu:



Aldehydy aromatyczne są to przeważnie ciecze o przyjemnych zapachach. Tak samo jak ich analogi alifatyczne redukują się na alkohole pierwszorzędne, łączą się z NaHSO_3 , z HCN . Wynik ich reakcji z amonjakiem jest natomiast inny — tworzą się hydroaminy. Jest rzeczą możliwą, że w pierwszym stadium procesu powstają, podobnie jak z aldehydem octowym, aldehydoamonjaki. Te reagują z nową cząsteczką aldehydu, wytwarzając nietrwałe hydroksyaminy, które rozkładają się na wodę, aldehyd i hydroaminę:

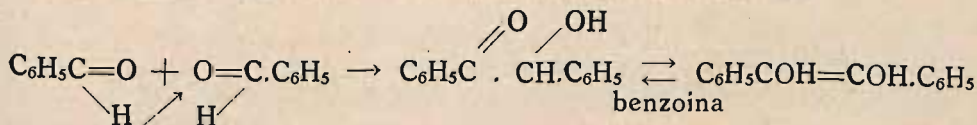


Z fenylhydrazyną, hydroksyloaminą reagują, dając fenylhydrazony i oksymy. Oksymy jednak aldehydów aromatycznych mogą występować w dwóch odmianach izomerycznych. Mamy tu do czynienia z tą samą stereoizomerją geometryczną, jaką spostrzegamy w pewnych pochodnych etylenu (patrz str. 298) i w kwasach dwuazowych (patrz str. 443). Odmiany aldoksymów możemy przedstawić zapomocą wzorów strukturalnych lub przestrzennych w sposób nast.:



Za przykład służyć mogą dwie odmiany oksymu aldehydu benzoowego: jedna, o temp. topn. 126° , łatwo pod działaniem bezwodnika octowego przechodząca w nitryl—a więc syn-aldoksym, druga, topniejąca w 35° — anti-aldoksym — dająca w zwykłych warunkach z tymże odczynnikiem octan oksymu. $C_6H_5CH:N.OCOCH_3$. Na trwałość danej odmiany aldoksymu, a nawet na możność jej istnienia, wpływa w wysokim stopniu jakość reszty węglowodorowej: aryle nadają większą trwałość odmianom anti, alkyle natomiast do tego stopnia osłabiają zdolność do istnienia izomerów anti, że oksymy aldehydów alifatycznych znamy prawie jedynie w odmianie syn.

Aldehydy aromatyczne, ogrzewane z cyjankiem potasowym, jako katalizatorem, a także pod wpływem pewnych enzymów, ulegają kondensacji, dlatego nazwanej *benzoinową*, że z aldehydu benzoowego powstaje w ten sposób *α*-ketonoalkohol — benzoina:



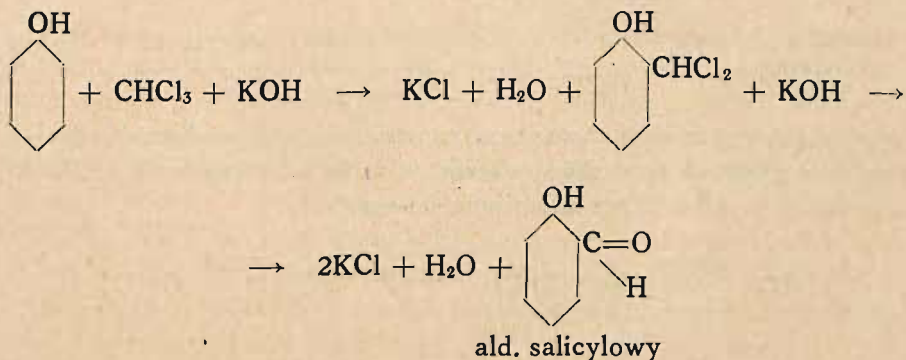
Przedstawicielem aldehydów aromatycznych jest aldehyd benzoowy, $C_6H_5.C=O$. Został on poraz pierwszy otrzymany

H

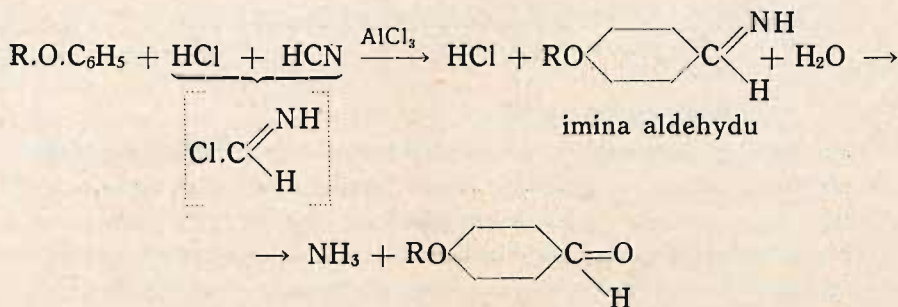
z glikozydu amygdaliny, znajdującej się w gorzkich migdałach i hydrolizującej się na glikozę, kwas pruski i ten właśnie aldehyd; dlatego to nazywają go olejkiem gorzkich migdałów. Przemysłowo, w celu zużycia do przeróbki na kwas benzoowy, kwas cynamonowy, pochodne trójfenylometanu i inne, otrzymują go z toluenu, przeważnie przechodząc przez chlorek benzylidenu. Aldehyd benzoowy, bezbarwna ciecz oleista o mocnym zapachu gorzkich migdałów, wrze w temp. 179° .

FENOALDEHYDY I ETEROALDEHYDY.

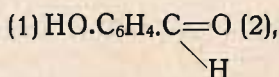
Związki o funkcji mieszanej fenolowoaldehydowej i eterowoaldehydowej spotykają się w przyrodzie, a do sztucznego ich otrzymywania służą często dwie metody, polegające na współdziałaniu fenolów lub ich eterów: 1. z chloroformem i ługiem potasowym, 2. z chlorowodem i cyjanowodem w obecności chlorku glinowego. Sposób pierwszy prowadzi do wytworzenia się o-chlorku aldehydowego, z niewielką domieszką p-pochodnej, który następnie pod działaniem ługu przechodzi w aldehyd:



Posiłkując się metodą drugą (porównaj z otrzym. aldehydów z udziałem CO i HCl, str. 459) dochodzimy do imin aldehydów, które łatwo pod wpływem wody rozszczepiają się na amonjak i aldehydy:

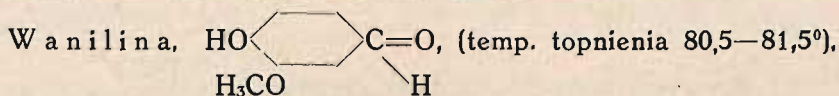


Ważniejszymi związkami z tej gromady są:
 Aldehyd salicylowy (o-hydroksybenzoesowy),

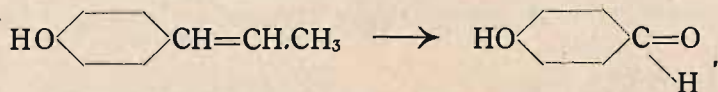


ciecz, pachnąca gorzkiemi migdałami. Wrze w temp. 197°; z chlor-
 kiem żelazowym daje zabarwienie fioletowe; ma zastosowanie do
 wyrobu pewnych barwników i w przemyśle perfumeryjnym.

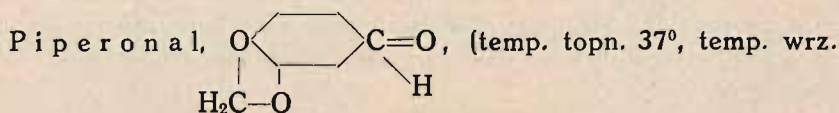
Aldehyd anyżowy, (1) $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ (4), ciecz, wrzą-
 ca w temp. 248°; używają go jako pachnidło.



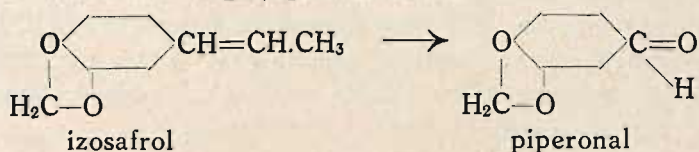
występuje w państwie roślinnem często, lecz, nie wyłączając pow-
 szechnie znanych strączków wanilji, w małych ilościach W technice
 otrzymują ją albo przez utlenianie izoeugenolu:



albo z gwajakolu, stosując metody wyżej podane.



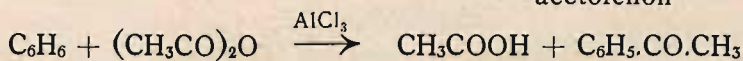
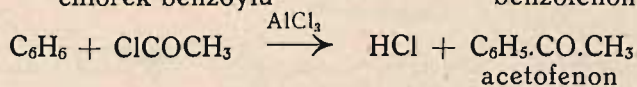
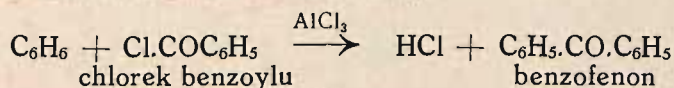
263^o) o zapachu heliotropu, skąd nazywany heliotropiną, jest produkowany z izosafrolu drogą jego utleniania:



KETONY AROMATYCZNE.

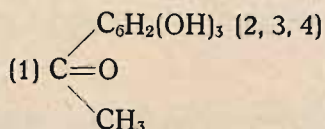
Ketony aromatyczne, których grupa karbonylowa jest połączona z dwoma arylami nazywamy czysto aromatycznymi, gdy jest ona związana z alkylem i aryłem — tłuszczowo-aromatycznymi.

Można je otrzymywać albo takimi samymi drogami, jakie służą do wytwarzania ich analogów alifatycznych (patrz str. 82), albo metodą odmienną, a mianowicie ogrzewając węglowodory aromatyczne z chlorobezwodnikami lub bezwodnikami kwasów i chlorkiem glinowym (Friedel i Crafts).

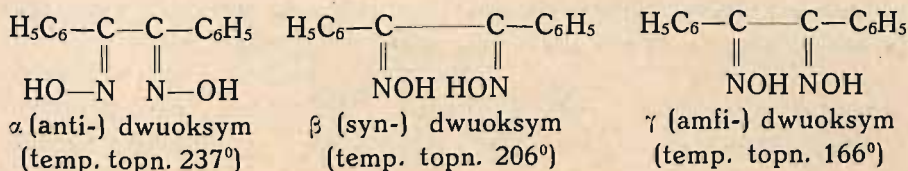


Zachowanie się chemiczne ketonów tych kategorii, występujących przeważnie w dwóch odmianach fizycznie różnych, jest na ogół jednakie z ketonami alifatycznymi. Oksymy mieszanych ketonów jednokarbonylowych mogą występować, podobnie jak oksymy aldehydów aromatycznych, w dwóch odmianach stereoizomerycznych.

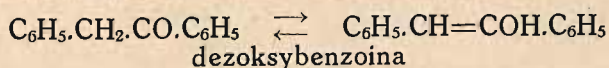
Keton metylo wofenylo w y, acetofenon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_3$, topnieje w temp. 22^o, wrze w temp. 202^o, jest lotny z parą wodną, działa jako środek nasenny. Jedną z jego pochodnych jest galloacetofenon:



barwnik nazywany żółcieniem alizarynową.

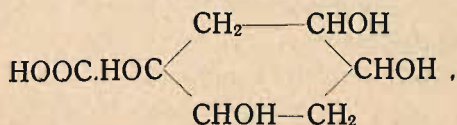


Redukując dwubenzoyl otrzymujemy keton fenyl obenzylowy czyli dezoksybenzoinę (temp. topn. 60°, temp. wrz. 314°), reagującą według dwóch wzorów tautomerycznych:

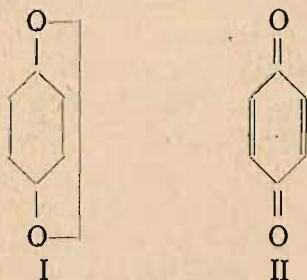


CHINONY.

Jako produkty utlenienia p i o fenolów dwuwodorotlenowych występują związki o dwa atomy wodoru od nich uboższe. Z hydrochinonu powstaje przedstawiciel tej gromady; był on po raz pierwszy otrzymany (Woskresieński, 1838) na drodze innej, a mianowicie przez utlenienie kwasu chinowego:

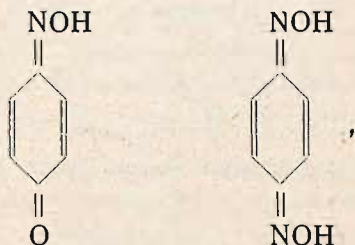


i została mu nadana nazwa chinonu, która stała się następnie ogólną dla związków tej kategorii. Ten chinon, czyli właściwie p-benzochinon, był i jest dotychczas głównym obiektem, używanym do badań, prowadzonych w celu wykrycia budowy związków tej klasy. Z proponowanych dla niego dwóch wzorów:

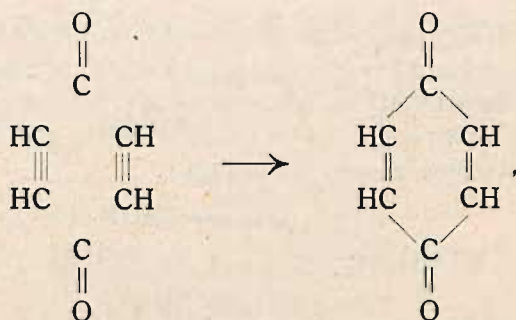


drugi wzór — ketonowy zdobył sobie ostatecznie prawo obywatelstwa, a to na zasadzie tak reakcyj wymiennych, jak również synte-

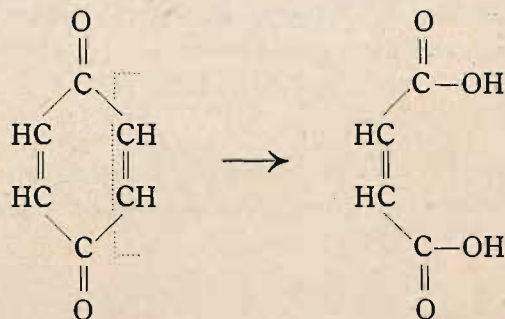
tycznych i analitycznych. Chinon zachowuje się jak keton, o czym świadczy jego zdolność do dawania jedno i dwuoksydu:



powstaje z acetylenu i tlenku węgla kondensowanych w pirydynie z udziałem chlorku miedziawego:

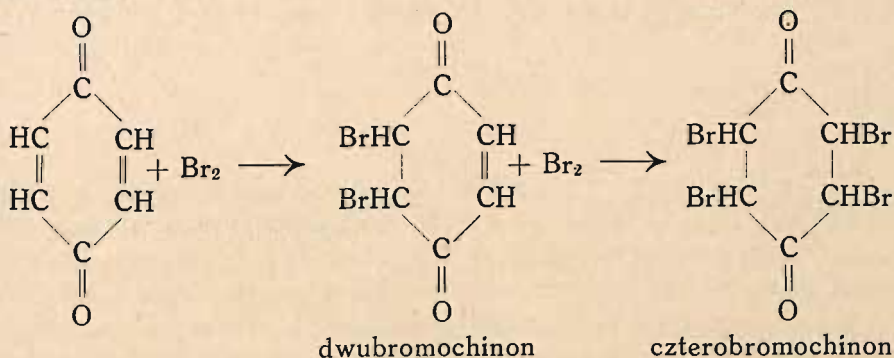


oraz utlenia się nadsiarczanem sodowym w obecności kwasu siarkowego i siarczanu srebra na kwas maleinowy:



Na podstawie faktów przytoczonych, a także na zaznaczonej poprzednio (patrz str. 108) syntezie dwumetylochinonu czyli ksylochinonu należy uważać chinony za pewnego rodzaju dwuketony,

których węgle grup karbonylowych stanowią ogniwa pierścienia. Po-
gląd powyższy pociąga za sobą ważną konsekwencję zasadniczą:
chinony nie są związkami aromatycznymi, lecz pochodnymi sześćcio-
metylenu, posiadającymi w pierścieniu dwa wiązania etylenowe.
Istotnie chinony łatwo przyłączają dwukrotnie po dwa atomy chloru
lub bromu:



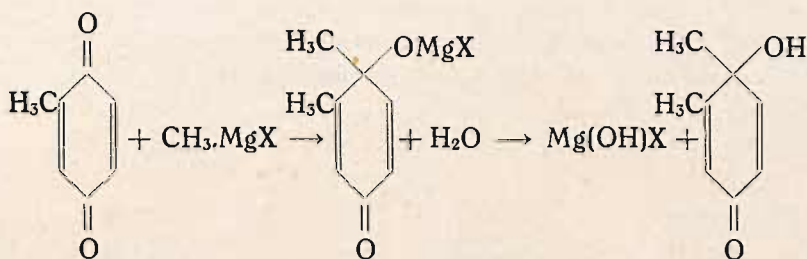
Jeżeli tedy cały układ pierścieniowy związków aromatycznych
nazwiemy benzoidowym, to układowi chinonów można nadać
miano chinoidowego. O tem, jak pożytecznem jest wprowa-
dzenie do nauki ostatniego pojęcia, będziemy mogli przekonać się,
niejednokrotnie w dalszym ciągu wykładu.

Meta-chinony nie są znane. Znaczenie wybitniejsze posiadają
p-chinony i dlatego zajmiemy się głównie nimi. Tworzą się one nie-
tylko, jak to już było zaznaczone, z odpowiednich fenolów dwuwo-
drotlenowych, lecz również drogą utleniania znacznej liczby związ-
ków aromatycznych, jak np., jednoaminy, p-dwuaminy, p-aminofe-
nole i w. in. Najwięcej typowe są chinony jednopierścieniowe — pro-
dukty krystaliczne barwy żółtej o charakterystycznym przenikliwym
zapachu, lotne z parą wodną, lecz podczas tej operacji ulegają
w pewnej mierze rozkładowi. Działają utleniająco; pod wpływem
środków redukujących łatwo przyłączają wodór i przechodzą w od-
powiednie dwuwodrotlenowe fenole. Z temiż fenolami dają ciemno
zabarwione krystaliczne produkty addycji, zwane chinhydro-
nami od połączenia benzochinonu z hydrochinonem:



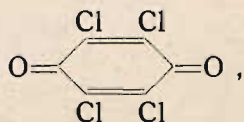
Podobne addukty tworzą chinony i z szeregiem innych związków.
Reagują, tak jak i zwykłe ketony, z haloidkami magnezoalkylowymi

z wytworzeniem alkoholów trzeciorzędnych, nazwanych chinolami:



Benzochinony. p-Benzochinon otrzymuje się w praktyce przez działanie na anilinę mieszaniny kwasu siarkowego i dwuchromianu sodowego. Przejście od aniliny do chinonu, aczkolwiek łatwo wykonalne, nie jest zjawiskiem prostym, lecz składa się z procesów dotychczas z zupełną dokładnością jeszcze nie ustalonych, a polegających, według Willstättera, na wytworzeniu się z aniliny początkowo reszt $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{}$, z których, drogą kilkakrotnej kondensacji, powstają związki coraz więcej złożone, aż do produktu o ośmiu pierścieniach, ułożonych szeregowo i połączonych ze sobą atomami azotu. Związek ten nazywamy czernią anilinową. Pod wpływem wody w obecności kwasu hydrolizuje się ona na chinon, p-fenylenodwuaminę, anilinę i amonjak.

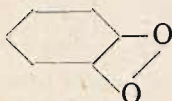
p-Benzochinon występuje w postaci złoto-żółtych igieł, topn. w temp. $115,7^\circ$. Przez zamianę jego czterech atomów wodoru na chlor, przechodzimy do czterochloro-p-benzochinonu — chloroanilu,



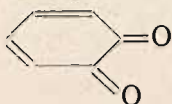
są to żółte kryształy blaszkowate o temp. topn. 290° . Chloroanil powstaje z tych samych związków, co i p-chinon, gdy działać na nie chloranem potasowym i kwasem solnym; w ten sposób technicznie otrzymują go z p-fenylenodwuaminy w celu zużytkowania jako środka utleniającego.

o-Benzochinon. Gdy utleniać pirokatechinę tlenkiem srebra w roztworze suchego eteru, to wytwarza się bardzo nietrwała

bezbarwna substancja krystaliczna o wzorze sumarycznym $C_6H_4O_2$; przypisują jej budowę nadtlenkową:

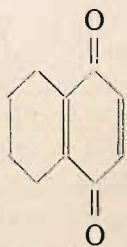


Produkt ten łatwo przechodzi w inną odmianę krystaliczną barwy czerwonej; wzór jej jest ketonowy:

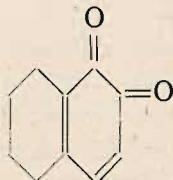


o-Chinon jest wogóle związkiem nietrwałym, specjalnie czułym na wilgoć; zapachu nie posiada.

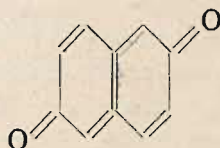
Naftochinony. Z naftalenu wyprowadzamy trzy chinony:



α -(p)-naftochinon
1, 4-naftochinon



β -(o)-naftochinon,
1, 2-naftochinon



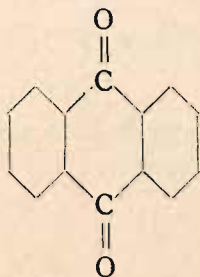
amfi-naftochinon
2, 6-naftochinon

Otrzymują się one podobnie do benzochinonów. α -(p)-Naftochinon bywa preparowany z 1,4-dwuhydroksynaftalenu lub z 1,4-aminonaftolu przez ich utlenianie mieszaniną chromową w kwasie octowym. Jego żółte, o kłującym zapachu kryształy, topnieją w temp. 125°; lotny z parą wodną.

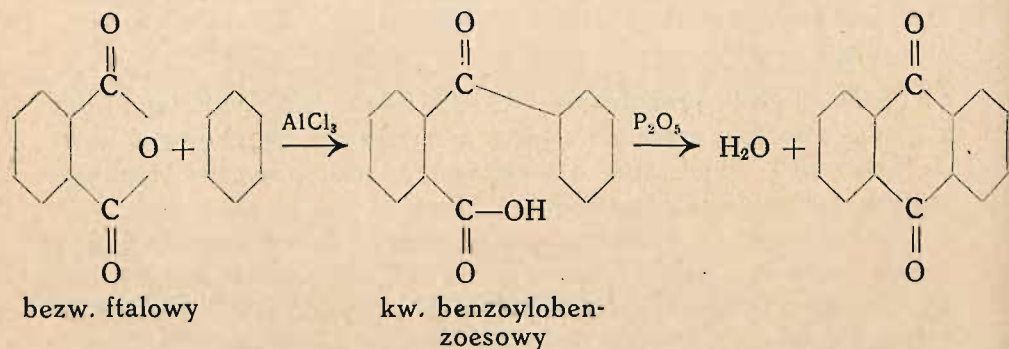
β -(o)-Naftochinon, otrzymywany z 1,2-aminonaftolu, jest barwy czerwonej, rozkłada się w temp. 120°, nie pachnie, nie jest lotny. W swych własnościach chemicznych wykazuje podobieństwo do zaznaczonego niżej chinonu fenantrenu. Amfi-naftochinon powstaje przez utlenienie 2,6-dwuhydroksynaftalenu dwutlenkiem ołowiu. Ze swych własności fizycznych najwięcej przypomina o-benzochinon, pod względem chemicznym występuje analogia z p-chinonami. W stosunku do swych dwóch izomerów odznacza się większą zdolnością utleniającą. Całokształt jego zachowania się dobrze oddaje wzór,

w którym obydwa pierścienie mają układ chinoidowy, gdy w α i β naftochinonach jeden pierścień jest benzoidowy, a drugi chinoidowy.

Antrachinon:



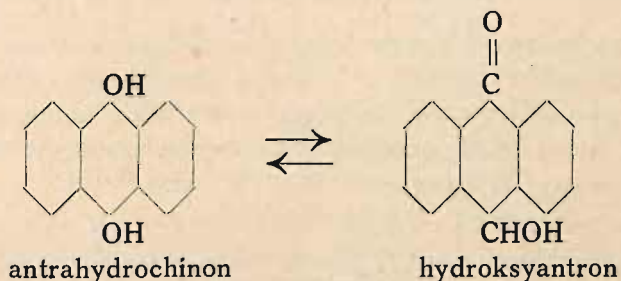
Podczas gdy utlenianie benzenu na p-chinon, wskutek złych rezultatów, nie ma zupełnie znaczenia praktycznego, to utlenianie naftalenu na p-naftochinon bywa stosowane, a także przejście od antracenu do jego chinonu odbywa się pod działaniem środków utleniających, zazwyczaj mieszaniny chromowej, bardzo dobrze i stanowi najdogodniejszy sposób otrzymywania tego związku. Metoda syntetyczna, wspominana już poprzednio (patrz str. 367), dostatecznie wyświetlająca budowę antrachinonu jako mezo-chinonu, polega na wytworzeniu z bezwodnika ftalowego i benzenu w obecności chloru glinowego kwasu benzoylobenzoowego, który tracąc H_2O pod wpływem pięciotlenku fosforu, przechodzi w antrachinon:



Antrachinon w stanie zupełnie czystym jest bezbarwną substancją krystaliczną, topn. w temp. 286° , wrz. w temp. $379 - 381^\circ$, bezwonna, nie lotna z parą wodną i źle rozpuszczalna w zwykłe używanych rozczynnikach. Już pewne przytoczone cechy wykazują jego

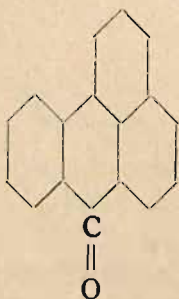
bliższe podobieństwo do ketonów, niż do typowych chinonów; analogja ta również jest widoczna w jego zachowaniu się chemicznem.

Antrachinon nie ulega redukcji zbyt łatwo; ogrzewany z ługiem sodowym lub potasowym i pyłem cynkowym, daje czerwony roztwór soli antrahydrochinonu. Sam antrahydrochinon występuje w dwóch odmianach desmotropowych: trwałej — właściwy antrahydrochinon barwy brunatnej o temp. topn. ok. 180°, utleniający się już na powietrzu z powrotem na antrachinon, i nietrwałej — hydroksyantron, bezbarwny, topn. w temp. 167°:



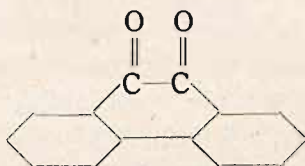
Pod działaniem cyny i kwasów antrachinon redukuje się na antron, tautomeryczny z nietrwałą odmianą — antranolem (patrz str. 410). Bardzo silne środki redukujące, jak np. jodowodór i fosfor przeprowadzają antrachinon w antracen.

Posiadając znaczenie praktyczne pochodną antrachinonu, otrzymywaną z niego przez kondensację z gliceryną w obecności stęż. kwasu siarkowego, jest benzantron,



substancja wyjściowa do wytwarzania cennych barwników.

Fenantrenochinon,



, otrzymy-

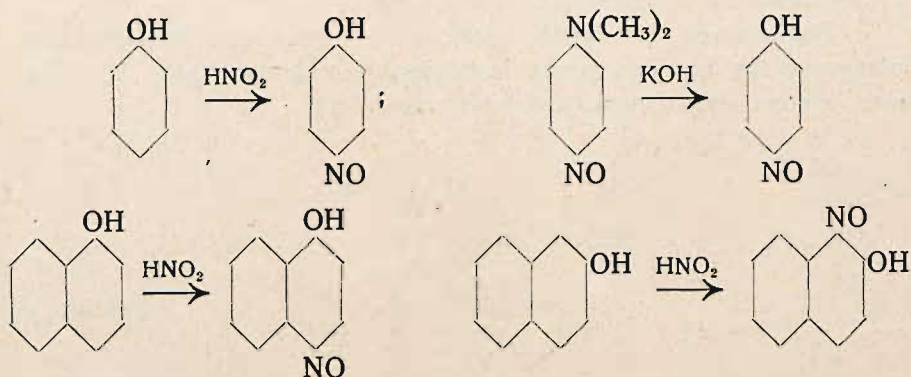
wany przez utlenienie fenantrenu, krystalizuje w duże pomarańczowe pryzmaty, topn. w temp. 208°; zapachu nie posiada, nie jest lotny z parą wodną.

Pochodne chinonów.

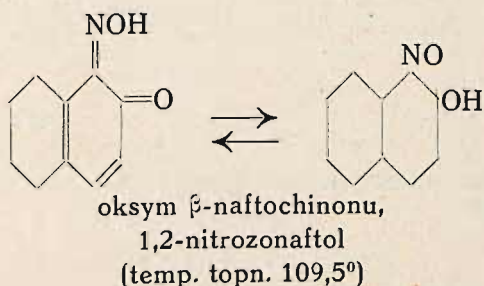
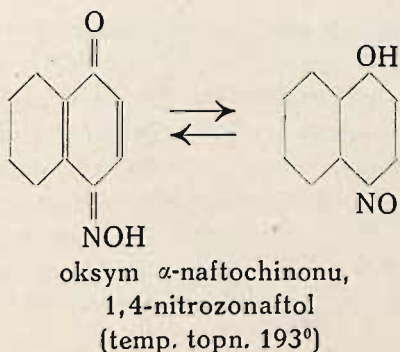
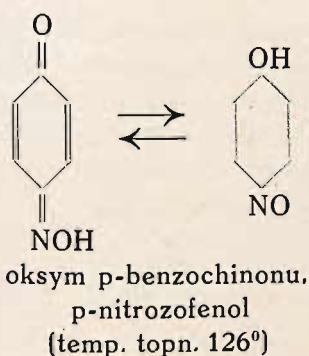
Za pochodne chinonów jedno lub dwupierścieniowych należy uważać wszystkie związki o budowie chinoidowej. Znane są one w liczbie bardzo znacznej; tu rozpatrzmy takie kategorie tych pochodnych, które bądź posiadają wybitniejsze znaczenie teoretyczne, bądź mają więcej znaczną wartość praktyczną.

Oksymy chinonów albo nitrozofenole.

p-Benzochinon oraz α i β -naftochinony reagują z solami hydroksyloaminy, dając jedno i dwuoksymy. Jednooksymy są we wszystkich swych własnościach jednakowe z nitrozofenolami, otrzymywanymi z fenolów lub naftolów i kwasu azotawego, albo z p-nitrozodwumetyloaniliny i ługu potasowego:



Zjawisko to tłumaczy się tautomerją tych związków; przyjmujemy zatem nie tylko przesuwanie się wodoru, lecz i przemiany budowy chinoidowej w benzoidową i odwrotnie:



Iminy chinonów (chinonoiminy).

Związki tej kategorii wyprowadzamy z chinonów przez zmianę w nich tlenu na grupę iminową NH:



jednoimina

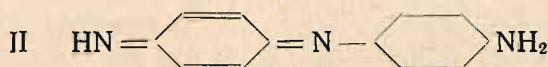
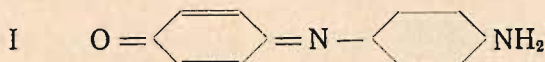


dwuimina

Jednoiminy otrzymują się z p-aminofenolów zapomocą ich utlenienia tlenkiem srebra w rozpuszczalniku obojętnym. Podobnie z p-dwuamin tworzą się dwuiminy. Chinonoiminy są to nie trwałe bezbarwne substancje krystaliczne. Z kwasami dają sole, nazywane, dla ich analogji z solami amonowemi, imonowemi. Sole te są barwne; niektóre z nich dają z różne-

mi związkami aromatycznymi również barwne związki addycyjne typu chinhydronów. Iminy chinonów, ogrzewane z rocieńcz. kwasami mineralnymi, hydrolizują się na chinon i amonjak. Chlorek cyjankowy i kwas solny redukują je na związki, z których bywają otrzymywane. Posiadają ważne znaczenie zasadnicze jako związki macierzyste, od których wywodzą się odpowiednie barwniki.

Do pochodnych chinonoimin należą indofenole i indaminy. Pierwsze (I) wyprowadzamy z jednoimin przez zastąpienie wodoru grup NH resztą aminy aromatycznej, drugie (II) — podobnie z dwuiminami:

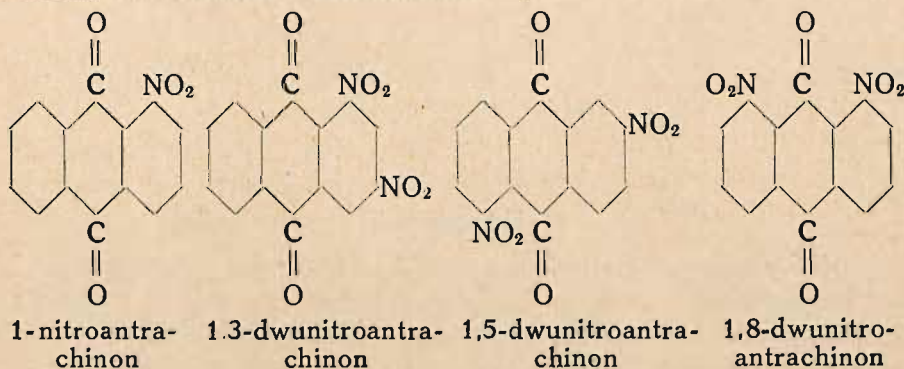


Ze związkami temi zetkniemy się nieco bliżej jeszcze raz w rozdziale o barwnikach.

Pochodne antrachinonu.

Znaczna odporność grup karbonylowych antrachinonu pozwala na zastosowanie w celu wytwarzania jego pochodnych w wielu przypadkach najprostszymi metodami. A więc antrachinon można bezpośrednio chlorować lub bromować, nitrować, sulfonować.

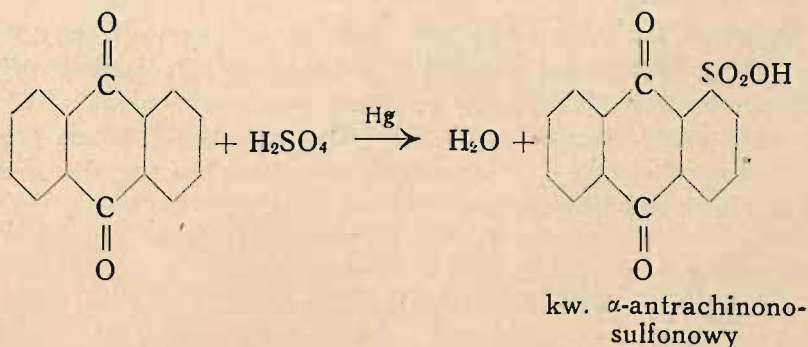
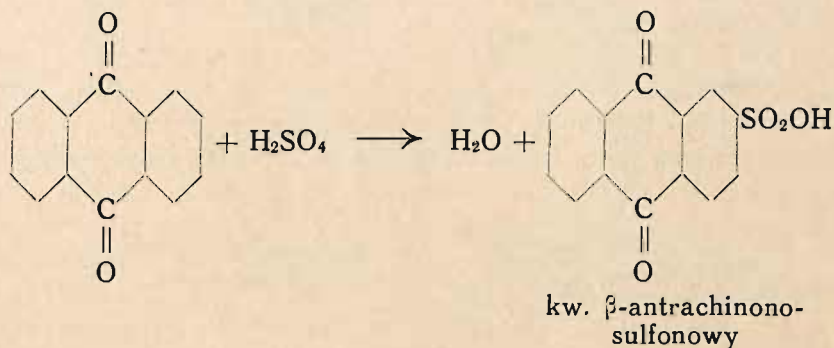
Zależnie od warunków nitrowania otrzymuje się jedenitroantrachinon lub dwunitroantrachinony:



Można je sposobem zwykłym przeprowadzać w pochodne aminowe. Znaczenie techniczne posiadają 1,3; 1,5 i 1,8 dwunitroantrachinony.

nony, gdyż z nich, przez ogrzewanie z dymiącym kwasem siarkowym, powstają wielohydroksylowe pochodne antrachinonu.

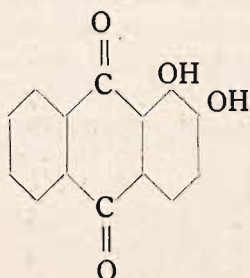
Pod działaniem stęż. kwasu siarkowego na antrachinon tworzy się kwas β -antrachinonosulfonowy oraz nieco kwasu α , natomiast w obecności rtęci z tychże składników otrzymuje się prawie całkowicie, i w dodatku łatwiej, kwas α -antrachinonosulfonowy:



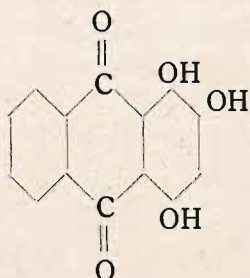
Istota wpływu rtęci, dającego się zauważyć i w innych reakcjach antrachinonu, nie jest poznana. Wymienione kwasy sulfonowane dalej dają kwasy dwusulfonowe. Te pochodne antrachinonu pod względem swych zdolności do przemian chemicznych wykazują podobieństwo do kwasów arylosulfonowych, tak np. pod działaniem wodnego amonjaku lub amin powstają z nich aminoantrachinony, ogrzewane z mlekiem wapiennym dają hydroksyantrachinony. Specjalnie podatna do reakcji jest grupa sulfonowa, zajmująca pozycję 1.

Hydroksyantrochinony, do których powrócimy jeszcze w dalszym ciągu wkleśadu, zasługują na szczególną uwagę, gdyż pomię-

dzy niemi znajdują się cenne barwniki, otrzymywane dawniej tylko z przyrody, a obecnie na wielką skalę wytwarzane sztucznie. Jako ich przedstawicieli można przytoczyć 1,2-dwuhydroksyantrachinon czyli alizarynę i 1,2,4-trójhdroksyantrachinon czyli purpurynę:



1,2-dwuhydroksyantrachinon, alizaryna



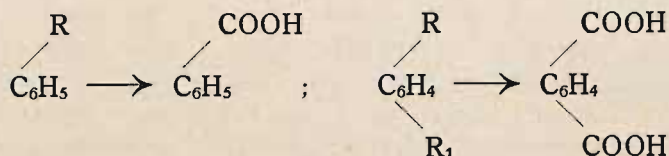
1,2,4-trójhdroksyantrachinon, purpuryna

W swem zachowaniu się chemicznem hydroksyantrachinony, będąc bardzo bliskimi do fenolów, posiadają jednak pewne cechy godne zanotowania, jak np. łatwość wstępowania nowych OH do cząsteczki, w której znajduje się już jedna lub więcej takich grup, oraz procesu odwrotnego, t. j. zamiany hydroksylów na wodór za pomocą środków redukujących.

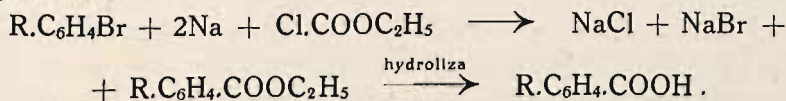
KWASY AROMATYCZNE.

Do otrzymywania kwasów aromatycznych, oprócz wszystkich sposobów ogólnych, służących do wytwarzania ich analogów alifatycznych (patrz str. 114), mogą być stosowane metody nast.:

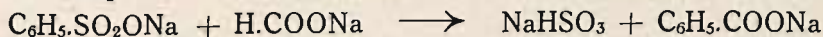
1. utlenianie węglowodorów, posiadających łańcuchy boczne:



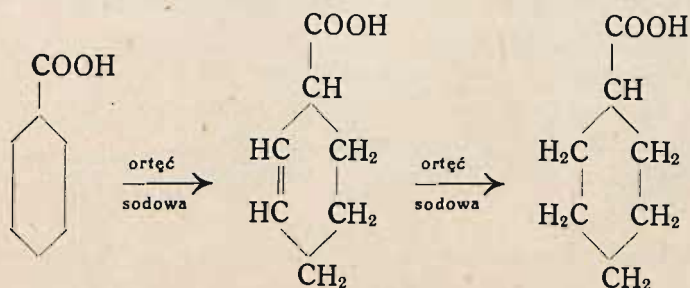
2. współdziałanie bromków arylów. estru kwasu chlorowęglowego i sodu:



3. stapianie sulfonianów alkalicznych z mrówczanem sodowym:



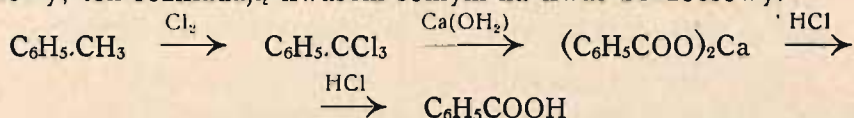
Kwasy aromatyczne są to łatwo krystalizujące produkty stałe. Kwasy jednozasadowe rozpuszczają się w zimnej wodzie źle, w gorącej — dobrze. Przemiany chemiczne dotyczą grupy lub grup COOH albo pierścienia. Reakcje, w których zmianie ulega grupa karboksylowa, są takie same, jak w szeregu kwasów alifatycznych i prowadzą w wyniku do analogicznych pochodnych, jak sole, estry, chlorobezwodniki, aminy kwasów. Należy zaznaczyć, że, dzięki rozpuszczalności soli metali alkalicznych, kwasy aromatyczne roztwarzają się w ługach, z których HCl lub H_2SO_4 wytrąca w postaci osadów wolne kwasy. Podczas prażenia ich soli wapniowych z tlenkiem wapnia, w praktyce mieszaniny kwasu z nadmiarem CaO, tworzy się węglan wapnia i węglowodór aromatyczny (patrz str. 342). Do reakcyj pierścienia należą, znane z innych klas związków aromatycznych, zjawiska podstawiania, a więc zamiana wodorów pierścienia na Cl lub Br, na NO_2 , na SO_2OH . Pewną osobliwością pierścienia aromatycznego, związanego z karboksylami, jest jego zdolność, i to tem większa im więcej karboksylów, do przyłączania atomów wodoru i przechodzenia wskutek tego w t. zw. związki hydroaromatyczne:



(O redukcji pierścienia w kwasie p-ftalowym patrz str. 333).

Kwas benzoesowy, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{COOH}$. Pierwszy ten przedstawiciel kwasów aromatycznych spotyka się w różnych żywicach i bal-

samach, a także i w państwie zwierzęcem, np. w moczu zwierząt trawożernych w postaci kwasu hipurowego czyli benzoiloglikokolu, $C_6H_5CO.NH.CH_2COOH$, (temp. topn. 190°). Technicznie otrzymują kwas benzoesowy z toluenu, chlorując go na chlorek benzylidenu, który z mlekiem wapiennem daje benzoesan wapienowy; ten rozkładają kwasem solnym na kwas benzoesowy:



Kwas benzoesowy krystalizuje w bezbarwne błyszczące blaszki; topnieje w temp. 121°, wrze w temp. 250°; łatwo sublimuje i ulatnia się z parą wodną. Jest on kwasem silniejszym od kwasu octowego. Bywa używany do syntez pewnych barwników, jako środek leczniczy, a wtedy wytwarzają go z żywicy benzoesowej zapomocą sublimacji, oraz, dzięki jego własnościom antyseptycznym, jako środek konserwujący produkty spożywcze.

Z najbliższych pochodnych kwasu benzoesowego większe znaczenie posiadają związki niżej podane.

Chlorobezwodnik kwasu benzoesowego czyli chlorek benzoylu, $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$, ciecz bezbarwna

o zapachu drażniącym (błony śluzowe dróg oddechowych, wrze w temp. 198°. Otrzymuje się, jak i wszystkie wogóle chlorobezwodniki, z kwasu benzoesowego i pięciochloru fosforu. Służy głównie do benzoylowania, to znaczy do wytwarzania z alkoholów i fenolów estrów kwasu benzoesowego.

Do tego samego celu bywa używany bezwodnik kwasu benzoesowego, $(C_6H_5CO)_2O$, (temp. topn. 42°), wytwarzany z chlorku benzoylu i benzoesanu sodowego.

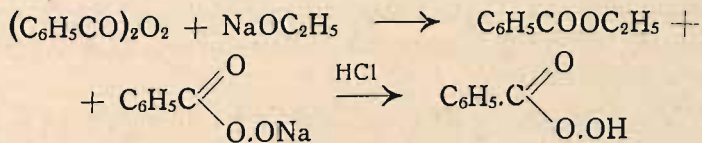
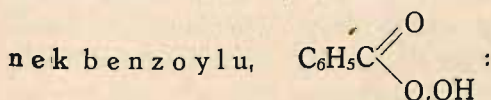
Z tegoż chlorku benzoylu i nadtlenu sodowego powstaje

nadtlenek benzoylu, $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} - O - O - \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} C.C_6H_5$, w myśl równania:



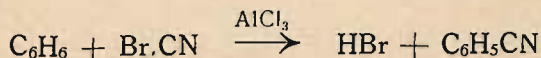
Związek ten jest to substancja stała, topn. w temp. 104°; posiada znaczną trwałość. Pod działaniem alkoholów daje sól wodo-

ronadtlenku, która wytwarza z kwasem wolny w o d o r o n a d t l e-



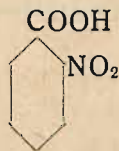
Wodoronadtlenek benzoylu, produkt stały krystaliczny, topn. w temp. 42°, nie wybuchowy, lecz niezbyt trwały, odznacza się własnością utleniającą, którą można spożytkować w praktyce laboratoryjnej.

Nitryl kwasu benzoesowego, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, wytwarza się wieloma sposobami. Oprócz metod, znanych z chemji związków alifatycznych, do których należy np. przejście od kwasu przez jego sól amonową, aminę kwasu do nitrylu, dogodna droga do nitrylu kwasu benzoesowego prowadzi od aniliny przez chlorek benzenodwuazotowy (patrz str. 449), interesujące teoretycznie jest jego powstawanie z benzenu i bromku cyjanu w obecności chlorku glinowego:

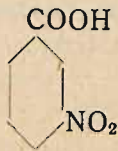


Nitryl kwasu benzoesowego jest to ciecz, wrze w temp. 191°, pachnie gorzkiemi migdałami, w wodzie się nie rozpuszcza.

Kwa sy nitrobenzo esow e, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Nitrowanie kwasu benzoesowego daje w rezultacie głównie kwas m-nitrobenzoesowy; obok niego występuje w nieco większej ilości izomer orto i niewiele izomeru para. Te dwa ostatnie związki otrzymują przez utlenienie grupy metylowej w odpowiednich nitrotoluenach.



kw. o-nitrobenzo-
esowy (t. top. 148°)

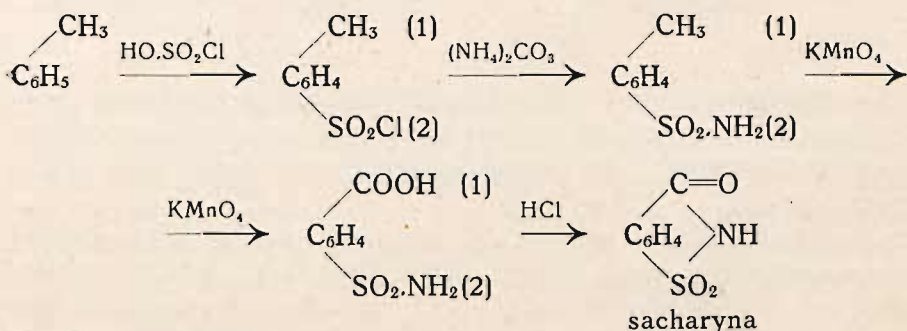


kw. m-nitrobenzo-
esowy (t. top. 141°)

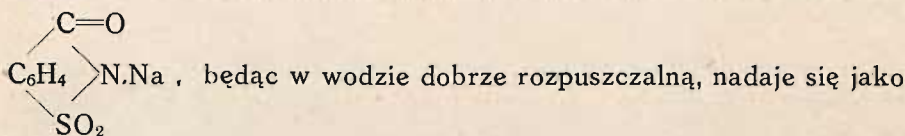


kw. p-nitrobenzo-
esowy (t. top. 240°)

Kwasy sulfobenzoesowe, $\text{HOO}_2\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Trzy kwasy jednosulfobenzoesowe powstają drogą utlenienia odpowiednich kwasów toluenosulfonowych. Same one większego znaczenia nie posiadają, ważną natomiast jest pochodna kwasu o-sulfobenzoesowego — jego imina, znana pod nazwą sacharyny (Remsen, Fahlberg, 1879). Otrzymywanie sacharyny wyjaśnia łatwo zrozumiały schemat poniższy:

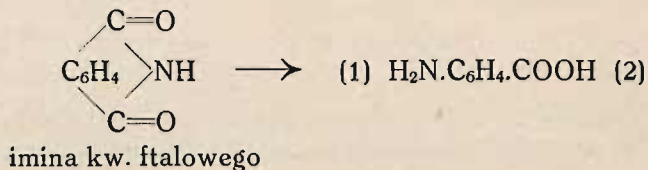


Sacharyna jest to bezbarwna substancja krystaliczna, topn. w temp. 229° , trudno w wodzie rozpuszczalna, 500 razy słodsza od sacharozy. Jak każda imina kwasowa tworzy sole, — jej sól sodowa:

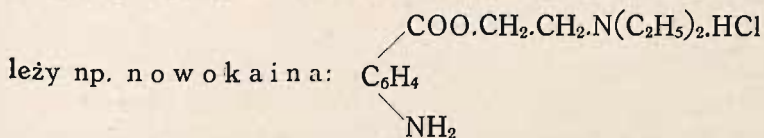


surogat cukru, wskazany tylko dla chorych na cukrzycę.

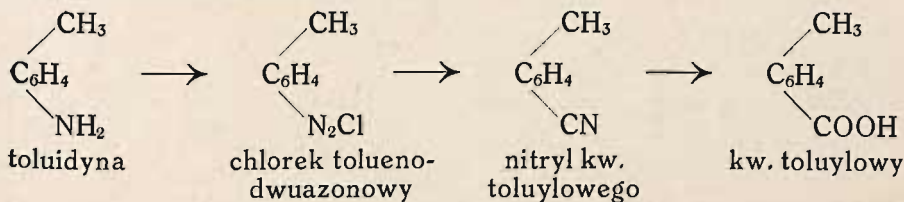
Kwasy aminobenzoesowe, $\text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Największe znaczenie posiada kwas o-aminobenzoesowy czyli antanilowy (temp. topn. 145°), potrzebny do syntezy indyga, a produkowany z iminy kwasu ftalowego zapomocą działania bromem i ługiem potasowym albo wapnem bielącym, analogicznie do przejścia amin kwasowych w aminy (patrz str. 230):



Kwasy m i p aminobenzoesowe otrzymują się z odpowiednich kwasów nitrobenzoesowych drogą redukcji. Estry kwasu p-amino-benzoesowego mają własności miejscowo znieczulające; do nich na-

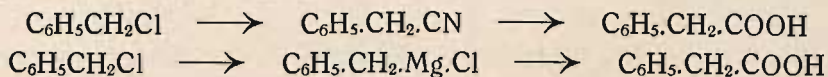


Kwasy toluylowe, $\text{H}_3\text{C.C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, (temp. topn.: o—102°, m—110,5°, p—180°). Otrzymują je z odpowiednich toluidyn, jak wskazują wzory poniższe:



Kwas fenylooctowy, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$.

Materiałem wyjściowym jest chlorek benzylu; z niego można przejść do kwasu fenylooctowego albo przez nitryl, albo posiłkując się reakcją Grignarda (patrz str. 115):

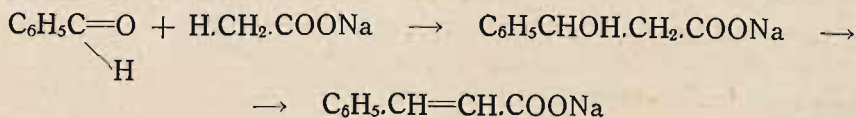


Kwas fenylooctowy (temp. topn. 76,5°; temp. wrz. 265,5°) w zimnej wodzie rozpuszcza się źle, w gorącej znacznie lepiej; jest kwasem słabszym od kwasu benzoowego. Wodory, znajdujące się przy węglu, sąsiadującym z karboksylem, są podatne do reakcyj (patrz syntezę fenantrenu str. 370).

Kwas β -fenyloakrylowy czyli cynamonowy, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$.

W celu otrzymywania tego kwasu, spotykanego w przyrodzie tak w stanie wolnym, jak i w postaci estrów, znamy kilka sposobów:

1. Z aldehydu benzoowego i octanu sodowego w obecności bezwodnika octowego (Perkin 1877):

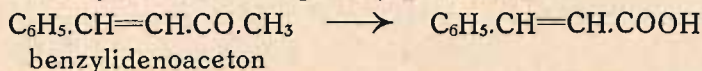


2. Z aldehydu benzoesowego, estru octowego i sodu lub alkoholu sodowego:



Mechanizm tej reakcji jest taki sam, jak syntezy estru acetylooctowego (patrz str. 176).

3. Z benzylidenoacetonu przez jego utlenienie:

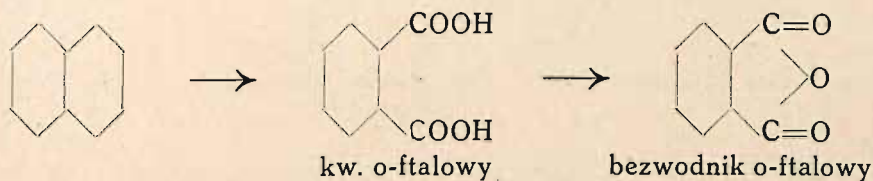


Wzór kwasu cynamonowego pozwala przewidywać możliwość cis-trans izomerji. Istotnie substancja, otrzymywana z pewnych żywic lub zapomocą metod podanych wyżej, topniejąca w temp. 133°, okazała się odmianą trans; kwas cynamonowy, otrzymywany przez uwodornienie kwasu fenylopropionowego $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}\equiv\text{CCOOH}$, jest znany w trzech postaciach (kwas izocynamonowy Libermanna, kwas izocynamonowy Erlenmeyera, kwas allocynamonowy) o różnych temperaturach topnienia i różnej budowie kryształów (polimorfizm), stanowi on jednak jeden izomer przestrzenny — cis. Reakcje, do jakich jest zdolny kwas cynamonowy, są uwarunkowane obecnością grupy karboksylowej, wiązania etylenowego i pierścienia aromatycznego. Znaczenie tego produktu w technice polega głównie na fabrykowaniu kilku jego estrów, z których jedne służą jako preparaty lecznicze, inne, jako pachnidła.

Kwas yftalowe, $\text{C}_6\text{H}_4.(\text{COOH})_2$.

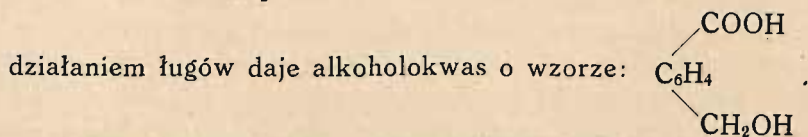
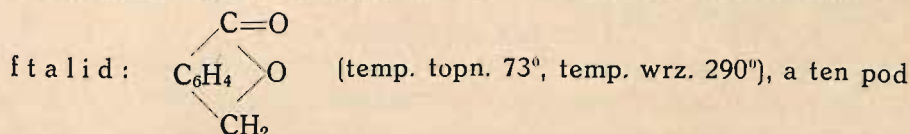
Nazwa tych związków pochodzi stąd, że najważniejszy z trzech izomerów kwas o-ftalowy powstaje z naftalenu i wielu jego pochodnych drogą utlenienia. Jedną z cech wybitniejszych tego kwasu jest łatwość z jaką już w temperaturach niezbyt wysokich (od 140°) z szybkością mierną, w temp. wyższej, rzecz jasna, prędko, przechodzi w bezwodnik (porównaj z kwasem bursztynowym str. 131 i kwasem maleinowym str. 324).

Na utlenianiu naftalenu opierają się dwa, stosowane obecnie w technice, sposoby otrzymywania kwasu o-ftalowego. Metoda dawniejsza polega na ogrzewaniu naftalenu z dymiącym kwasem siarkowym w obecności siarczanu rtęciowego, nowsza — na działaniu na naftalen tlenu powietrza w obecności pewnych katalizatorów, jak np. tlenek molybdeny.

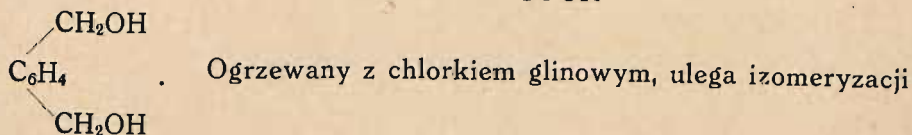
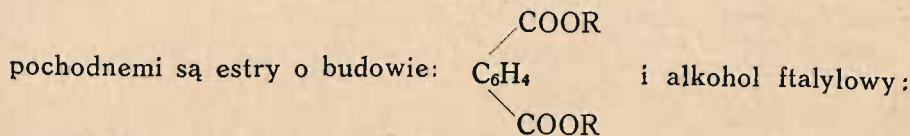
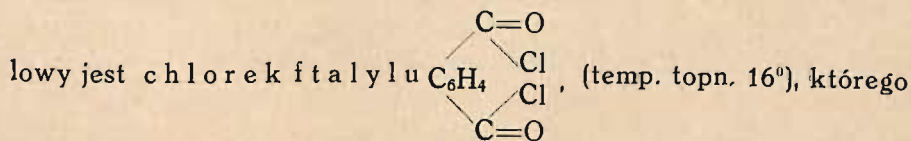


Ponieważ procesy powyższe są prowadzone w wyższych temp., to główną masę otrzymywanego produktu stanowi nie wolny kwas, lecz jego bezwodnik. Kwas o-ftalowy wypada podczas stygnięcia jego roztworów wodnych w postaci lśniących blaszek. Tworzy właściwe kwasom dwuzasadowym sole i estry.

Bezwodnik o-ftalowy, oczyszczony przez sublimację, ma wygląd białych, długich i cienkich igieł krystalicznych; jego temp. topn. wynosi 128°, temp. wrzenia 284,5°. Tak w znaczeniu praktycznym, jak i teoretycznym posiada on znacznie większą wartość niż kwas o-ftalowy. Redukowany, najpraktyczniej wodorem w obecności sproszkowanego niklu w temp. 200°, przechodzi we



Rezultatem działania pięciochlorku fosforu na bezwodnik fta-



na niesymetryczny chlorek ftalylu: $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=O} \end{array}$

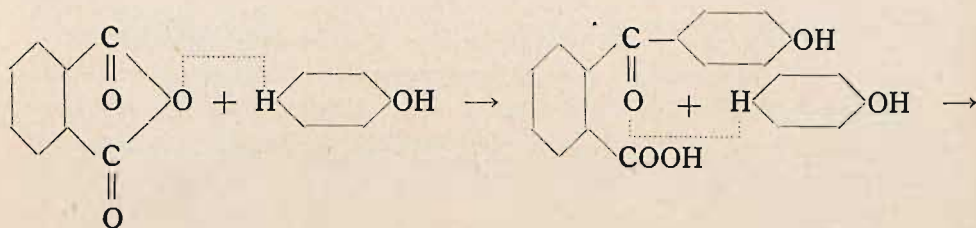
o temp. topn. 88—89° (porównaj z chlorkiem sukcylnu str. 135). Ten, poddany ogrzewaniu, przekształca się z powrotem w chlorek symetryczny.

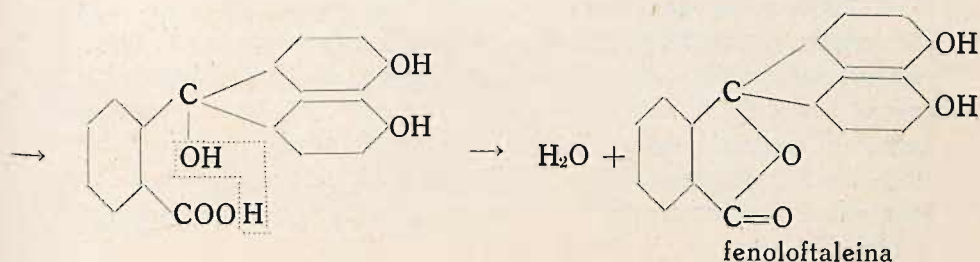
Bezwodnik ftalowy, ogrzewany z amonjakiem, daje iminę

kwasu ftalowego, nazywaną inaczej ftalimidem, $\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=O} \end{array}$,

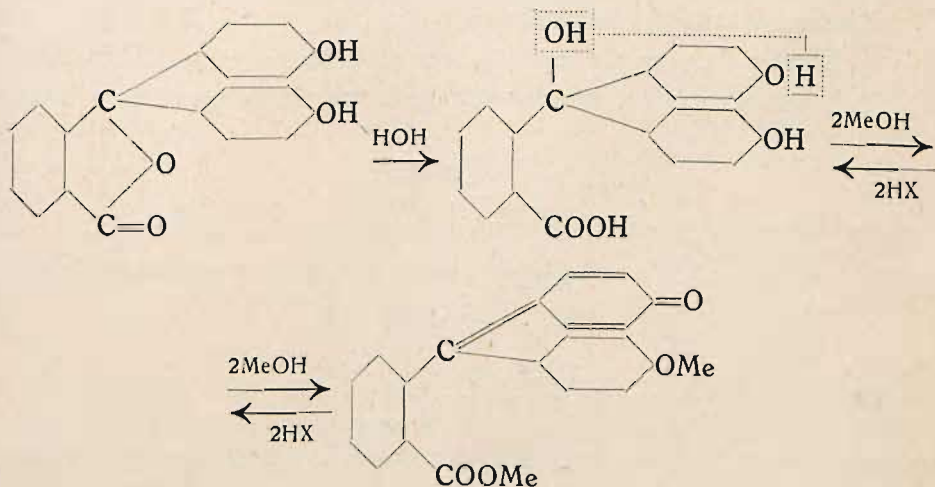
substancję stałą, topn. w temp. 233,5°. Z soli tego związku i odpowiednich pochodnych chlorowcowych mogą być otrzymywane aminy, aminoalkohole, aminokwasy, jak o tem była już mowa poprzednio (patrz str. 237); służy on także do wytwarzania kwasu antranilowego (patrz str. 482).

Duże znaczenie praktyczne posiada zdolność bezwodnika kwasu ftalowego do kondensacji z fenolami, aminofenolami i t. p., wskutek czego wytwarzają się rozmaite barwniki. Z przedstawicielami tych barwników zapoznamy się w dziale właściwym, na tem miejscu omówimy tylko reakcje, jakim ulega bezwodnik ftalowy, ogrzewany z fenolem i substancjami odciągającymi wodę, jak ZnCl_2 lub H_2SO_4 . Produktem głównym jest **f e n o l o f t a l e i n a**. Proces jej tworzenia się tłumaczymy w sposób nast.: wodór fenolu, zajmujący położenie para, przyłącza się do tlenu bezwodnikowego, wskutek czego powstaje grupa COOH , reszta fenolowa łączy się z węglem grupy karbonylowej; następnie para-wodór drugiej cząsteczki fenolu staje przy tlenie karbonylowym, reszta cząsteczki przy węglu — wytworzony γ -alkoholokwas zamienia się na lakton—fenoloftaleinę:

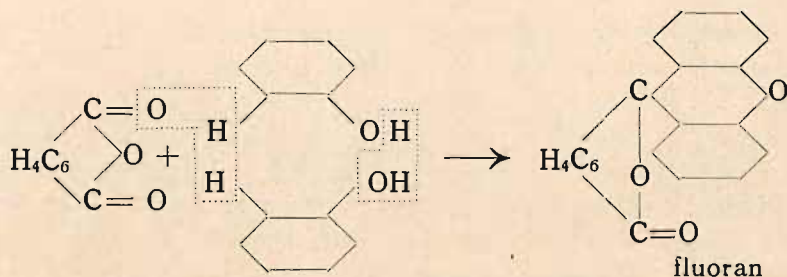




Zwykle używana fenoloftaleina jest to żółtawy proszek; przekrystalizowana — bezbarwna, topnieje w temp. 250—253°; źle rozpuszcza się w wodzie i w eterze, dobrze w gorącym alkoholu. Roztworza się w alkaliach, nadając roztworowi silną barwę czerwoną, znikającą, gdy za dodaniem kwasu, roztwór przestanie być alkaliczny. Dzięki tej własności fenoloftaleina ma zastosowanie jako wskaźnik w alkalimetrii. Istotę zaznaczonych zjawisk objaśniają obecnie, jak nast.: w środowisku alkalicznym ma miejsce uwodnienie fenoloftaleiny, t. j. przejście laktonu w alkoholokwas, oraz wytworzenie soli. Aby wytłumaczyć powstawanie barwy, przyjmują, że kosztem hydroksylów alkoholowego i fenolowego wydziela się woda, wskutek czego w jednym z pierścieni benzenowych wytwarza się układ chinoidowy, warunkujący zjawianie się barwy:



Jak wspomniano wyżej, fenoloftaleina występuje jako produkt główny kondensacji bezwodnika ftalowego z fenolem, obok niej wytwarza się jeszcze związek heterocykliczny, z którego wywodzi się szereg barwników, nazwany **fluoranem**. Może on powstawać wskutek wydzielania się dwóch cząsteczek wody: jednej kosztem tlenu karbonylowego w bezwodniku i dwóch orto-wodorów z dwóch cząsteczek fenolu, drugiej — kosztem fenolowych grup hydroksylowych:

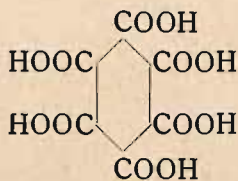


Kwas m-ftalowy, nazywany izoftalowym i kwas p-ftalowy, inaczej tereftalowy, bywają otrzymywane przez utlenienie nadmanganianem potasowym m lub p-ksylenu, a także kwasu m albo p-toluyłowego.

Kwas m-ftalowy topnieje w temp. powyżej 300°, sublimuje bez rozkładu, nie tworząc bezwodnika.

Kwas p-ftalowy nie topi się, lecz sublimuje w temp. około 300°.

Z kwasów więcej zasadowych zasługuje na uwagę kwas melitowy:



Jego sól glinowa, $C_{12}O_{12}Al_2 \cdot 18H_2O$, występująca jako minerał „kamień miodowy” w złożach węgla brunatnego, może być źródłem otrzymywania wolnego kwasu. Powstaje on również przez utlenienie sześciometylobenzenu, a także znajduje się pomiędzy produktami

utlenienia kwasem azotowym grafitu i węgla drzewnych. Z tego ostatniego faktu wysnuto wniosek, poparty następnie na drodze badań spektroskopowych zapomocą promieni Röntgena, że w węglu bezkształtnym i w graficie atomy węgla są ułożone w pierścienie sześcioczłonowe.

Kwas melitowy topnieje w zalutowanych rurkach w temp. 286° — 288° , destylacji nie wytrzymuje; łatwo rozpuszcza się w wodzie i w alkoholu.

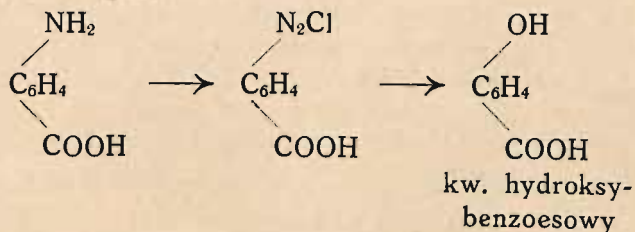
FENOLOKWASY.

Gromada związków, posiadających charakter fenolów i kwasów jest działem dobrze opracowanym. Niektóre fenolokwasy lub ich pochodne spotykają się w przyrodzie, inne zostały otrzymane sztucznie. Pewne z nich posiadają znaczenie dosyć wybitne.

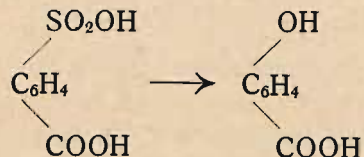
Sposoby ogólne otrzymywania fenolokwasów możemy podzielić na dwie kategorie: 1. ze związków, zawierających grupę karboksylową, przez wprowadzenie OH; 2. z fenolów, przez wprowadzenie karboksylu.

Z kategorii pierwszej wymienimy:

a. z aminokwasów, poddając je dwuazonowaniu, a następnie ogrzewaniu z wodą, np.:

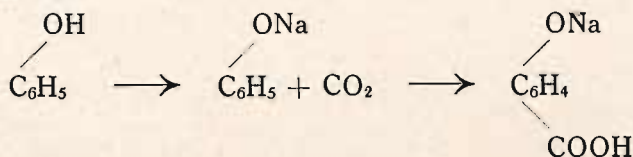


b. z kwasów sulfoaromatycznych przez stapianie z wodorotlenkami alkalicznymi, np.:

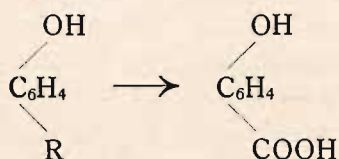


Do kategorii drugiej należy:

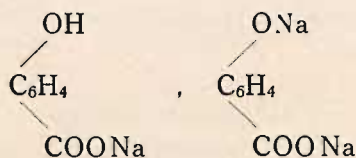
a. ogrzewanie wytworzonych z fenolów fenolanów z dwutlenkiem węgla, np.:



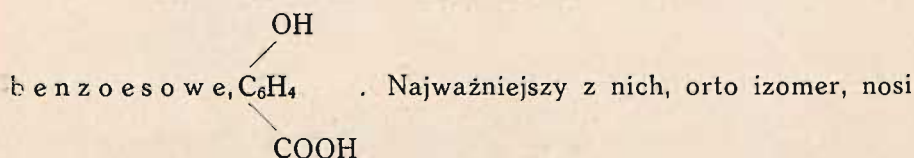
b. utlenianie łańcuchów bocznych w fenolach zapomocą stapiania tych fenolów z wodorotlenkiem potasowym i dwutlenkiem węgla, np.:



Fenolokwasy, substancje bezbarwne, krystaliczne, wysycane w roztworach węglanami dają sole obojętne, wysycane alkalkami — zasadowe, np.:

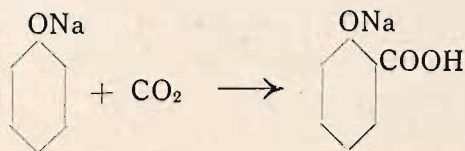


Na czele fenolokwasów stoją trzy k w a s y h y d r o k s y -



miano kwasu salicylowego, gdyż po raz pierwszy został otrzymany z aldehydu tejże nazwy. Metoda techniczna fabrykowania kwasu salicylowego, której podstawy zostały opracowane dosyć dawno (Kolbe, 1874), polega obecnie na ogrzewaniu w temp. 120—145° pod ciśn. zwiększ. fenolanu sodowego z dwutlenkiem węgla (Schmitt, 1884). Według nowszych poglądów (Tijmstra, 1905)

następuje w tych warunkach wprost przyłączenie się CO_2 do fenolanu:



Użycie fenolanu potasowego prowadzi częściowo do kwasu p-hydroksybenzoesowego

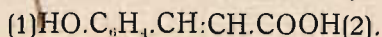
Kwas salicylowy topnieje w temp. $155-156^\circ$ wolno ogrzewany sublimuje bez rozkładu, podczas szybkiej destylacji częściowo traci dwutlenek węgla i przechodzi w fenol; posiada smak słdkawo kwaśny ściągający. Wyżera skórę. Dobrze rozpuszcza się w gorącej wodzie, w alkoholu, w chloroformie. Jest lotny z parą wodną. Z chlorkiem żelazowym daje zabarwienie fioletowe.

Kwas salicylowy posiada dosyć różnorodne zastosowania: służy do wyrobu szeregu barwników azowych, do konserwowania produktów spożywczych, do wytwarzania pochodnych, stosowanych w lecznictwie i w przemyśle perfumeryjnym. Z takich właśnie jego pochodnych zanotujemy: salicylan sodowy, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{COONa}$, środek przeciwrumatyczny; salicylan metylowy, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{COOCH}_3$ (temp. wrz. $222,2^\circ$), otrzymywany syntetycznie, a także występujący w olejku z bluszczu europejskiego (*Gaultheria procumbens*) i służący dawniej za jedyne źródło fabrykacji kwasu salicylowego, używany jako pachnidło; salicylan fenylowy, inaczej salol, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{COO.C}_6\text{H}_5$ (temp. topn. 42° , temp. wrz. 173°), stosowany głównie jako dezynfektor wewnętrzny; kwas acetylosalicylowy, powszechnie znana aspiryna, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$, (temp. topn. 135°) — środek obniżający gorączkę.

Kwasy mip hydroksybenzoesowe, topniejące, pierwszy w temp. 200° , drugi — w temp. 210° mają małe znaczenie.

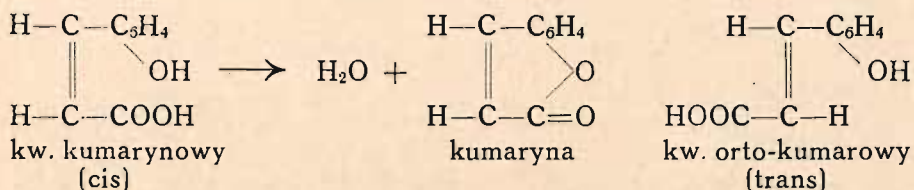
Eter metylowy kwasu p-hydroksybenzoesowego, $(1)\text{H}_3\text{C.O.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$ (4), nosi nazwę kwasu anyżowego (temp. topn. $184,2^\circ$).

Kwas o-hydroksycynamonowy,

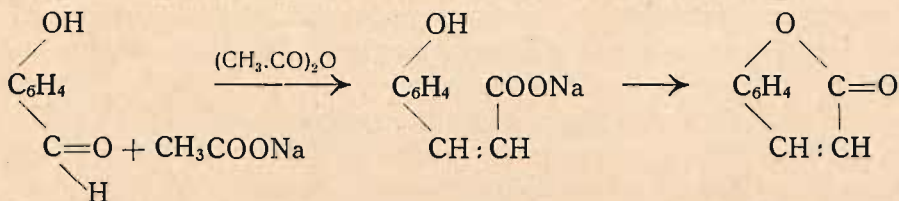


Zgodnie z teorią znamy dwa izomery geometryczne o powyższym

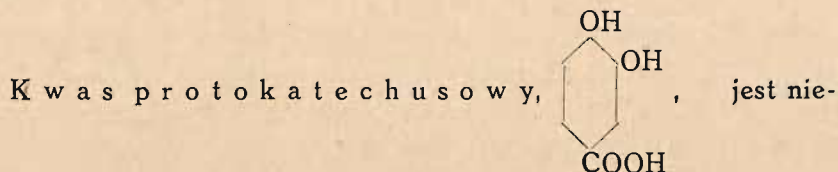
wzorze budowy. Jeden z nich, k w a s k u m a r y n o w y, istnieje tylko w postaci soli, a zamiast wolnego kwasu otrzymuje się jego lakton — kumaryna. Łatwość tworzenia się tego związku wskazuje, że kwas kumarynowy jest odmianą cis. Trwałość i niezdolność do tworzenia laktonu drugiego izomeru, k w a s u o r t o - k u m a r o w e g o (temp. topn. 208°) jest świadectwem jego układu trans.



K u m a r y n a, o której znajdziemy jeszcze wzmiankę w działle związków heterocyklicznych, znajduje się w olejkach, otrzymywanych z wielu roślin, zwłaszcza z marzanny wonnej (*Asperula odorata*) i tonki wonnej — żubrówki (*Anthoxanthum odoratum*). Syntetycznie produkują ją z aldehydu salicylowego i octanu sodowego:

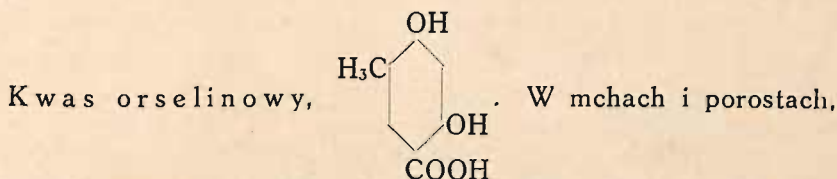


Krystaliczny ten produkt, topniejący w temp. 67°, posiada zapach suchego siana i w tem leży jego zastosowanie głównie w perfumerji. Reszta kumarynowa znajduje się w roślinach prawdopodobnie w postaci glikozydów; jednocześnie ze schnięciem skoszonego siana następuje ich hydroliza i stąd zapach charakterystyczny kumaryny.

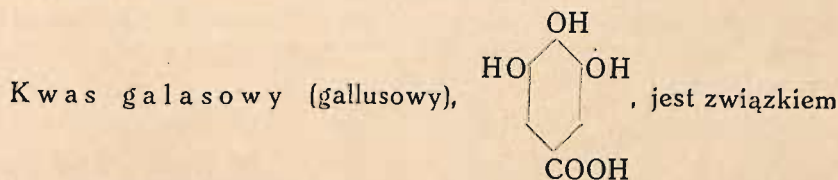


tylko formalnie, lecz i faktycznie blisko spokrewniony z pirokatechiną: ogrzany do temp. 199°, topnieje z jednoczesnym rozkładem na CO₂ i pirokatechinę, ta znowu zmieszana z węglanem amonu daje

w temp. 140° kwas protokatechusowy. Związek ten powstaje również przez stapianie wielu żywic z alkalkami. Jego roztwory zabarwiają się od chlorku żelazowego na zielono, za dodaniem sody albo amonjaku następuje zmiana barwy początkowo na niebieską, następnie na czerwoną.



z których otrzymuje się lakmus (patrz str. 414), znajdują się związki, w których podczas ogrzewania z alkalkami powstaje jako jeden z produktów kwas orselinowy. Zachowuje się on podobnie do kwasu protokatechusowego. Już podczas ogrzewania do wrzenia jego wodnych roztworów rozkłada się na CO₂ i orcynę; takiemu samemu rozkładowi ulega stały kwas podczas topnienia w temp. 176°. Z chlorkiem żelazowym daje zabarwienie czerwono-fioletowe.



szeroko rozpowszechnionym w państwie roślinnem, występuje rzadziej i w mniejszych ilościach w stanie wolnym, np. w herbacie, bardzo często w postaci swych pochodnych. Do jednej ich kategorii należą taniny (o nich będzie mowa niżej); z ich wodnych roztworów kwas galasowy otrzymuje się technicznie drogą hydrolizy albo pod wpływem kwasów, albo pod działaniem pewnych pleśni, np. pędzłaka (*Penicillium glaucum*), które zawierają enzym tanazę. Kwas galasowy, produkt stały krystaliczny, jest środkiem silnie redukującym, z soli srebra i złota wytrąca te metale i dlatego posiada zastosowanie w sztuce fotograficznej. Jego roztwory, zwłaszcza alkaliczne, na powietrzu brunatnieją wskutek utleniania się. Traci powyżej temp. 220° CO₂, przechodząc w pirogallol, dzięki czemu służy do jego otrzymywania. Z chlorkiem żelazowym wytwarza ciemny błękitno-czarny osad.

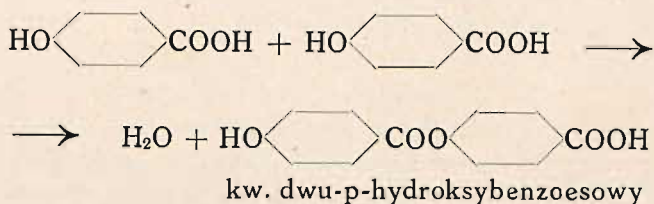
Kwasu galasowego lub wyciągu z galasówek używają wraz

z siarczanem żelazawym do wyrobu zwykłego a t r a m e n t u. W celu niedopuszczenia, aby sól żelazawa utleniła się tlenem powietrza na sól żelazową, zakwaszają roztwór kwasem siarkowym lub solnym. Z innych dodatków wymienimy gumę arabską, niewielkie ilości pewnych kwaśnych barwników (od czego pochodzą nazwy atramentów, jak np. alizarynowy, antracenowy) oraz nieco fenolu, działającego antyseptycznie. Gdy atrament wsiąka w papier klejony, to następuje, dzięki obecności w tym ostatnim substancji zasadowych, zobojętnienie kwasu mineralnego i pod działaniem tlenu powietrza wytwarza się czarny osad galasanu żelazowego.

Kwas galasowy jest produktem wyjściowym do fabrykacji szeregu barwników, a także stosują go czasami jako środek przeciwnieślny.

Depsydy i garbniki.

Depsydami (od *δέψιν* — garbować) nazwano (E. Fischer, 1908 — 1919) związki o charakterze estrów, które powstają tak z jednego fenolokwasu, jak i z dwóch różnych, gdy ich cząsteczki reagują ze sobą: pewne jako fenole inne jako kwasy, np.:

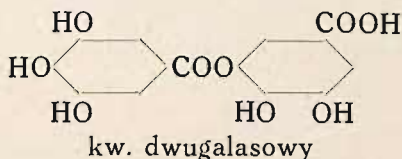
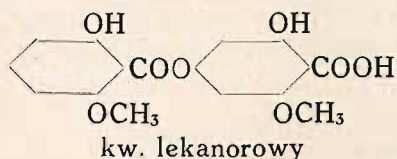


Z wytworzonego dwudepsydu i nowej cząsteczki fenolokwasu może powstać trójdepsyd i t. d.

Zapomocą ogrzewania pewnych fenolokwasów można wprost otrzymać depsydy; metodą lepszą, ogólną, jest współdziałanie chlorobezwodników fenolokwasów, w których grupy wodorotlenowe, w celu ich ochrony, zostały zestryfikowane metylanem chlorowęgłowym, z solami zasadowymi tychże lub innych fenolokwasów.

Depsydy, produkty bezbarwne krystaliczne, źle rozpuszczalne w zimnej wodzie, dobrze w alkoholu, hydrolizują się pod wpływem alkaliów na składowe fenolokwasy. Pewne depsydy posiadają własność, nie spotykaną u fenolokwasów, a zwykłą u garbników, strąca-

nia białka (żelatyny) z jego rozcieńczonych roztworów. Depsydy nie są wytworami tylko sztucznymi; wchodzi one w skład więcej złożonych związków organicznych, spotykanych w roślinach, głównie w porostach. Jako przykład depsydu naturalnego przytaczamy niżej kwas lekanorowy, pochodną kwasu orselinowego; ważnym depsydem jest kwas dwugalasowy:



Z badań nad depsydami pokazało się, że są one w pewnych cechach podobne do garbników; rezultat ten wniósł nieco światła w dotychczas jeszcze mglistą dziedzinę materiałów organicznych, używanych do garbowania skór. Materiały te bardzo rozpowszechnione w świecie roślinnym, znajdują się w korze wielu drzew iglastych i liściastych (dąb), w żywicach, w naroślach na liściach (galasówki), w owocach (kasztany u nas pospolite) i t. p. Z miejsc swego istnienia mogą być wyodrębnione wodą, dzięki rozpuszczalności w niej. Kryształiczne garbniki znane są w mniejszości, ogromną większość stanowią bezkształtne proszki o smaku ściągającym. Ich roztwory wodne zabarwiają się od chlorku żelazowego na granatowo lub zielono, strącają żelatynę, dają osad z octanem ołowiu i z barwnikami zasadowymi.

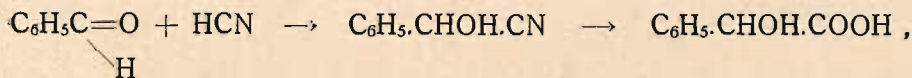
Jedne z garbników posiadają charakter estrów, gdyż tak jak one podlegają rozpadowi hydrolitycznemu, inne nie są zdolne do hydrolizy, na czym opieramy wniosek, że części składowe ich złożonych cząsteczek powiązane są ze sobą nie zapomocą tlenu, lecz węgli; o tej kategorii garbników wiemy dotychczas niewiele.

Najważniejszymi przedstawicielami garbników hydrolizujących, używanymi nie tylko w garbarniach, lecz do wyrobu atramentu, jako zaprawy i w lecznictwie, są t a n i n y różnego pochodzenia: z galasówek dębu, z galasówek liści sumaka (*Rhus semialata*), z kory oczara (*Hamamelis virginica*), uważane doniedawna za jedno indywiduum chemiczne. Taniny, z wyjątkiem otrzymywanej z oczara, która jest substancją krystaliczną, są bezkształtne, skręcają na prawo płaszczyznę światła spolaryzowanego.

Z trudnych i mozolnych prac nad niemi (E. Fischer, Freudenberg) wypływa, że są to estry, wytworzone z węglowodanów i depsydów oraz fenolokwasów. Główną rolę odgrywa tu kwas dwugalasowy. Wspomnianej wyżej taninie krystalicznej przypisują wzór, składający się z heksozy, w której dwie grupy wodorotlenowe zostały zastąpione przez dwie reszty kwasu galasowego. Pozostałe taniny są to mieszaniny w rozmaitym stopniu zestryfikowanej glikozy; jako kwasowe części składowe występuje głównie kwas dwugalasowy, a oprócz niego kwas galasowy i prawdopodobnie kwas trójgalasowy.

ALKOHOLOKWASY.

Przedstawicielem aromatycznych alkoholokwasów jest kwas fenylglikolowy czyli migdałowy, $C_6H_5CHOH.COOH$. Zwyczajnymi sposobami laboratoryjnymi, np.:



otrzymuje się go w odmianie racemicznej, nazywanej kwasem paramigdałowym. Z produktów naturalnych uzyskujemy go w odmianach optycznie czynnych, np. amigdalina, pod działaniem kwasu solnego, daje kwas l, mniej znany glikozyd sumbunigrina — d.

Kwas paramigdałowy topnieje w temp. 119° , w wodzie rozpuszcza się łatwo; izomery optycznie czynne topią się w temp. 134° , w wodzie są trudno rozpuszczalne. W reakcjach chemicznych panuje podobieństwo do hydroksykwasów alifatycznych.

W badaniach nad kwasem migdałowym uzyskano pewne ciekawe dane, oświetlające tak zjawisko rozkładu na antypody optyczne, jak i mechanizm naturalnej syntezy niesymetrycznej. Estryfikując kwas paramigdałowy l-mentolem (alkohol z gromady terpenów), przekonano się, że reaguje on szybciej z prawą odmianą kwasu, dzięki czemu można częściowo wyodrębnić izomer lewy.

Dodając emulsyny, enzymu gorzkich migdałów, do reagującej mieszaniny aldehydu benzoowego i cyjanowodoru, uzyskano w rezultacie l-cyjanohydrynę i z niej kwas l-migdałowy. Wykazano następnie, że wpływ analogiczny do emulsyny wywierają pewne alkałoidy, np. chinina.