

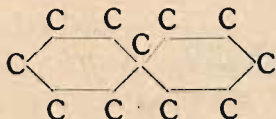
D w u f e n y l o a c e t y l e n czyli t o l a n,  $C_6H_5.C\equiv C.C_6H_5$ , (temp. topn.  $60^0$ ), powstaje z dwubromku stilbenu, gdy go ogrzewać z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu:



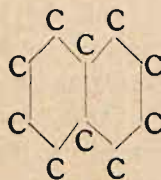
### Węglowodory o pierścieniach skondensowanych.

Pośród związków organicznych spotykamy połączenia o takim zachowaniu się chemicznem, że przypisujemy im wzory, składające się z pewnej liczby pierścieni, w których jeden lub więcej atomów pierwiastków wielowartościowych, jak np. C lub N, stanowią ogniwą wspólną. Ugrupowanie tego rodzaju nosi nazwę układu o pierścieniach skondensowanych.

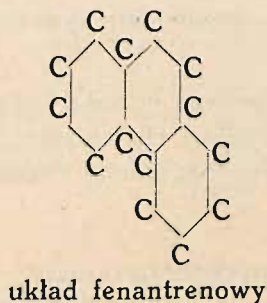
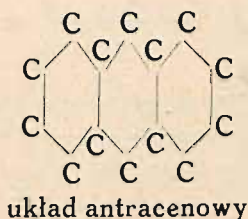
Nie trudno zrozumieć, że panuje tu ogromna różnorodność. Za- trzymując się na układach karbocyklicznych i mając przedewszyst- kiem na widoku aromatyczne związki o pierścieniach skondensowa- nych, łatwo dojdziemy do wniosku, że najprostszym takim układem będzie szkielet węglowy, złożony z dwóch pierścieni benzenowych, mających jeden atom węgla wspólny:



Związki tego typu są dotychczas prawie nieznanne. Szczególne natomiast znaczenie i obszerną literaturę mają te połączenia, w któ- rych pierścienie posiadają po dwa węgle wspólne, a te ze sobą bez- pośrednio sąsiadują, czyli zajmują pozycję orto. Układy takie mogą się składać z wielu pierścieni benzenowych; najprostszymi przykła- dami są:



układ naftalenowy

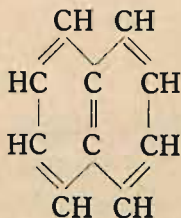


Jako części składowe układów z pierścieniami skondensowanymi występować mogą nie tylko pierścienie, złożone z sześciu członów, lecz także i z innej ich liczby; następuje dzięki temu możliwość różnorodnych kombinacji. Od każdego układu, wysyciwszy wartościowości wolne wodorami, przejść możemy do węglowodoru, a ten, podobnie jak benzen, będzie związkiem podstawowym, z którym są związane rodowo rozmaite pochodne, należące do różnych klas związków organicznych.

Do najważniejszych tego rodzaju węglowodorów zaliczamy naftalen, antracen i fenantren.

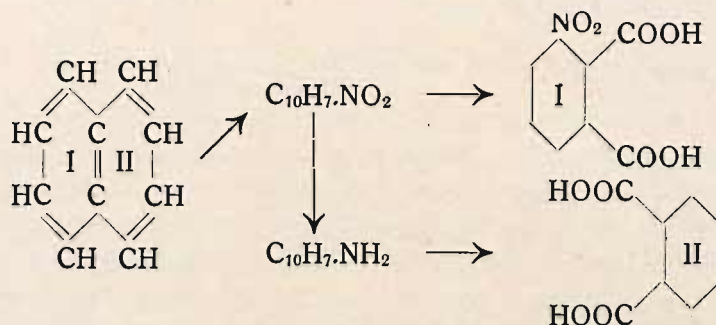
### Naftalen i jego homologi.

Wzór i jego udowodnienie. Naftalen,  $C_{10}H_8$ , został wykryty w smole węglowej przez Garden'a w r. 1819. Opublikowanie teorii benzenu przez Kekulégo umożliwiło niebawem (1866) Erlenneyerowi st. wyprowadzenie dla naftalenu wzoru, składającego się z dwóch skondensowanych pierścieni benzenowych.



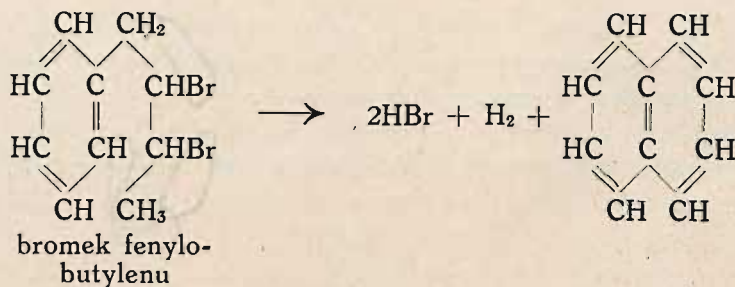
Jako udowodnienie słuszności tego wzoru służyć mogą reakcje nast.:

1. Utlenianie nitronaftalenu, który powstaje przez nitrowanie naftalenu, prowadzi do kwasu nitroftalowego; a nitronaftalen, zredukowany na aminonaftalen i poddany utlenieniu, daje kwas ftalowy:

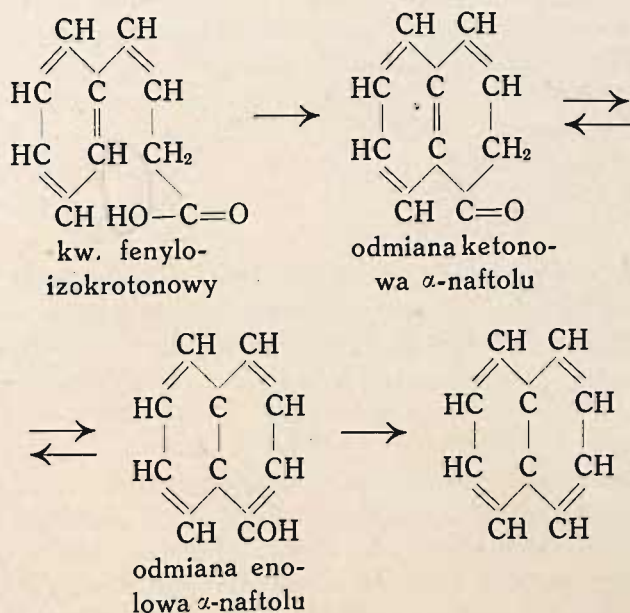


Z zestawienia powyższych dwóch reakcji analitycznych widać wyraźnie, że w pierwszej z nich ulega utlenieniu pierścień I, w drugiej — pierścień II.

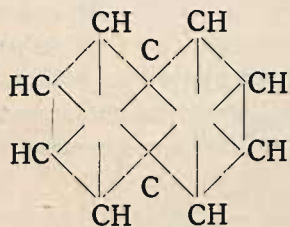
2. Bromek fenyllobutylenu, przepuszczany nad rozgrzanym do słabo czerwonego żaru tlenkiem wapniowym, traci 2HBr i  $\text{H}_2$  i daje naftalen:



3. Z kwasu fenylloizokrotonowego podczas ogrzewania wydziela się cząsteczka wody i powstaje skutkiem zamknięcia się pierścienia  $\alpha$ -naftol, który łatwo może być zredukowany na naftalen:

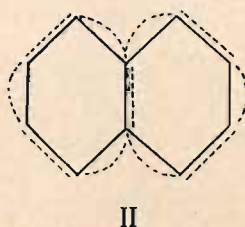
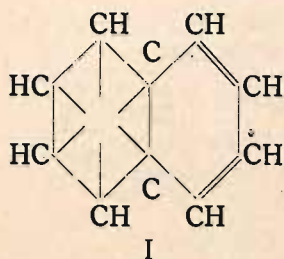


Oczywiście wzór naftalenu jest ściśle zależny od poglądów na budowę benzenu; najczęściej bywa używany wzór, oparty na teorii Kekulé'go, możliwy również jest wzór centryczny:

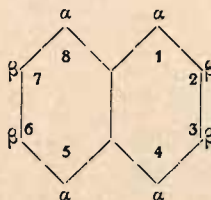


Pewne nieliczne fakty, jak np. przyłączanie wodoru, które będzie opisane później, prowadzą do możliwości zastosowania wzoru mieszanego, to jest takiego, w którym jeden pierścień ma budowę centryczną, gdy drugi posiada zwykłe wiązania podwójne (I), lub wzoru, wypływającego z hipotezy Thielego (II):

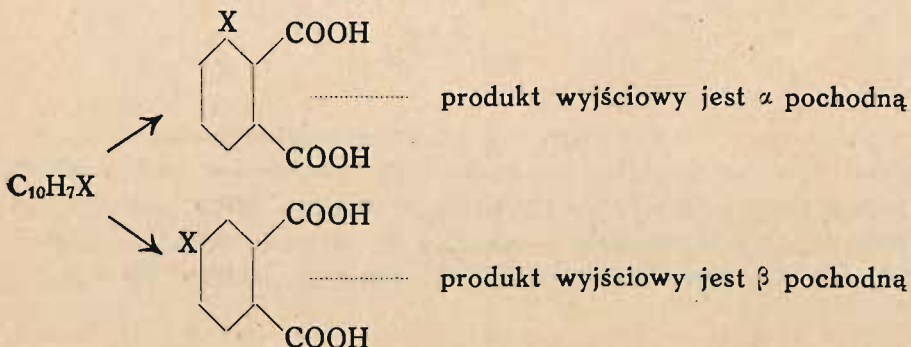




Jak widzimy, sprawa wzoru naftalenu, związana z rozmieszczeniem wartościowości w jego cząsteczce, nie jest jeszcze ustalona, przeto w dalszym ciągu wykładu będziemy się przeważnie posługiwać schematem uproszczonym, który wraz z przyjętymi oznaczeniami podajemy:



**Izomerja.** Jednopolstawione pochodne naftalenu występują w dwóch odmianach izomerycznych, a to wskutek tego, że wodory przy węglach  $1 = 4 = 5 = 8 = \alpha$  nie są równocenne wodorom przy węglach  $2 = 3 = 6 = 7 = \beta$ . Stwierdzenia czy dany związek jest  $\alpha$ , czy też  $\beta$  pochodną dokonywa się najczęściej drogą jego utlenienia; tworzy się wtedy odpowiednio podstawiony kwas o-ftalowy: w przypadku związku  $\alpha$  — o ugrupowaniu szeregowem, w przypadku związku  $\beta$  — o ugrupowaniu niesymetrycznem:



Pochodne, w których zastąpione zostały dwa wodory, znajdujące się przy węglach sąsiednich, odpowiadają swem zachowaniem się orto pochodnym benzenu. Zupełnie podobnie zachowują się w wielu razach, a zwłaszcza w tworzeniu bezwodników i zdolności do kondensacji, te związki, w których zostały zastąpione wodory przy węglach 1 i 8 lub 4 i 5. Pozycję 1,8 = 4,5 nazwano *peri*. Nazwy innych pozycji są nast.: 1,5 — *ana*, 1,6 — *epi*, 1,7 — *kata*, 2,6 — *amfi*, 2,7 — *pros*.

Liczba izomerów wielopodstawionych naftalenów o podstawnikach niejednakowych jest bardzo znaczna. Wyliczono, że zamiana wodorów naftalenu na osiem różnych grup może dać w rezultacie 10766600 izomerów.

**O t r z y m y w a n i e.** Naftalen powstaje wskutek procesów pirogenetycznych z wielu związków organicznych, a między innymi z metanu, alkoholu etylowego, kwasu octowego, acetyleny, toluenu, ksyleny. Otrzymują go ze smoły węglowej, a ściśle z oleju średniego i ciężkiego (patrz str. 344). Do wytwarzania homologów naftalenu są najzupełniej dostępne te same sposoby, którymi posilkują się, chcąc otrzymać węglowodory szeregu benzenu; najważniejsze — to metoda Fittiga i Tollensa oraz Friedel'a i Crafts'a.

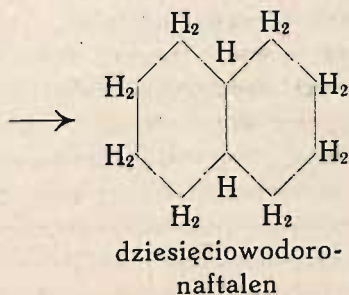
**Wła s n o ś c i f i z y c z n e.** Węglowodory szeregu naftalenu są to substancje cięższe od wody o swoistych zapachach, rozpuszczalne w pospolitych rozczynnikach organicznych, destylujące się bez rozkładu.

Tabelka własności fizycznych naftalenu i pewnych jego homologów.

N A Z W A	W z ó r	Pozycja łań. boc.	Temp.		Ciężar wł.
			topn.	wrz.	
Naftalen . . . .	$C_{10}H_8$		80	218	1,145
Metylnaftalen .	$C_{10}H_7.CH_3$	1	—22	241	1,029
" .	"	2	32,5	241	
Etylnaftalen . .	$C_{10}H_7.C_2H_5$	1	ciecz	251	1,018
" . .	"	2	—19	251	1,008
Dwumetylnaftalen	$C_{16}H_6(CH_3)_2$	1,4	ciecz	263	1,018





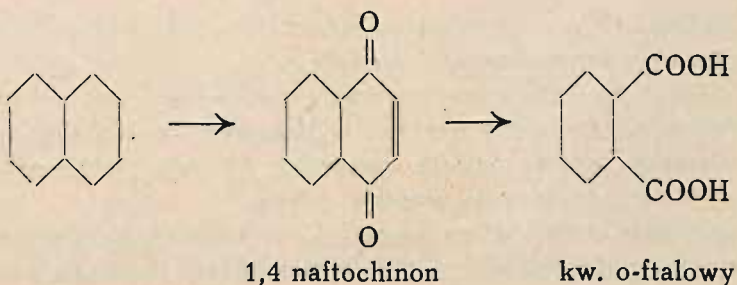


Czterowodoronaftalen, inaczej tetralina,  $C_{10}H_{12}$ , i dziesięciowodoronaftalen, inaczej dekalina,  $C_{10}H_{18}$ , są otrzymywane fabrycznie drogą redukcji katalitycznej. Tetralina powstaje pod ciś. większ. z czystego, ogrzanego do pewnej temp., naftalenu i wodoru w obecności molekularnego niklu (Schröter, 1922). Dodatek nowej ilości katalizatora, zwiększenie temp. i ciś. (do 12 — 15 atm.) powodują dalszą redukcję na dekalinę. Leroux, Sabatier i Senderens).

Tetralina, ciecz bezbarwna, wrząca w temp. 207°, służyć może w mieszaninie z benzenem i alkoholem jako materiał opałowy do silników spalinowych. Jest dobrym rozpuszczalnikiem siarki, tłuszczów, żywic i wielu innych związków organicznych.

Własności podobne i dzięki temu takie same zastosowania posiada dekalina, wrząca w temp. 189°.

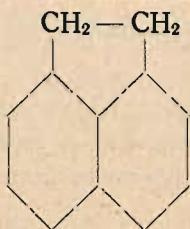
Utlenianie naftalenu, nie biorąc w rachubę tworzenia się dwuozonidu, w którym cząsteczki ozonu są związane z węglami 1, 2 i 3, 4, prowadzi w pierwszym stadium do 1,4 naftochinonu, w następnym — do kwasu o-ftalowego:





W węglowodorach szeregu naftalenu napotykamy zdolność, ujawniającą się również w wielu innych związkach aromatycznych, do dawania krystalicznych produktów przyłączenia z trójnitrofenolem czyli kwasem pikrynowym, a często i z innymi związkami wielonitrowymi. Połączenia z kwasem pikrynowym nazywają się pikrynianami, są zazwyczaj trudno rozpuszczalne w benzenie i jego homologach, posiadają zabarwienie czerwone, pomarańczowe lub żółte i rozkładają się łatwo pod wpływem alkaliów i wody. Te cechy pozwalają na zużytkowanie pikrynianów w celu jakościowego, a nawet często i ilościowego oznaczania łączących się z kwasem pikrynowym związków aromatycznych. Naftalen daje z kwasem pikrynowym produkt przyłączenia w stosunku 1 : 1,  $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Jest on koloru żółtego, topnieje w temp.  $149^\circ$ .

Naftalen krystalizuje w bezbarwne błyszczące, często znacznej wielkości, tabliczki rombowe; topnieje w temp.  $80^\circ$ , wrze w temp.  $218^\circ$ . Łatwo sublimuje i jest lotny z parą wodną. Rozpuszcza się dobrze w cieczach organicznych, sam zaś w stanie stopionym służy jako rozpuszczalnik dla szeregu ciał trudno rozpuszczalnych, do których należy np. barwnik indygo. Skutkiem spalania naftalenu powstają wielkie ilości sadzy. Przez ogrzewanie do wysokiej temp. z etylenem następuje jego przyłączenie się do naftalenu w położeniu peri. Wytworzony węglowódor nosi nazwę acenaftenu;  $C_{12}H_{10}$ :



temp. top.  $95^\circ$ , temp. wrz.  $218^\circ$ .

Znajduje się on w smole węglowej i służy jako produkt wyjściowy do otrzymywania pewnych barwników.

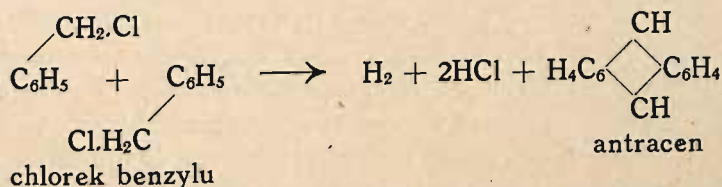
Naftalen posiada duże znaczenie techniczne: jest on głównie przerabiany na związki potrzebne w przemyśle farbiarskim; do takich związków należą naftole, pochodne nitrowe i aminowe, oraz kwas o-ftalowy, służący do wyrobu indyga.

Najbliższe homologu naftalenu,  $\alpha$  i  $\beta$  metylonaftaleny, znajdują się w smole węglowej, lecz w takich niewielkich ilościach, że otrzymują je syntetycznie.

### Antracen.

Najwyżej wrząca frakcja smoły węglowej zawiera, jako składnik główny, pewien stały wysoko topniejący węglowodór, nazwany antracenen; stąd wywodzi się nazwa tej frakcji—olej antracenowy. Węglowodór ten wykryty dosyć dawno (Dumas i Laurent, 1832), nabrał wybitnego znaczenia praktycznego od czasu, gdy poznano stosunki genetyczne, istniejące pomiędzy nim i pięknym barwnikiem alizaryną. Obecnie stanowi antracen substancję macierzystą całej gromady wartościowych barwników.

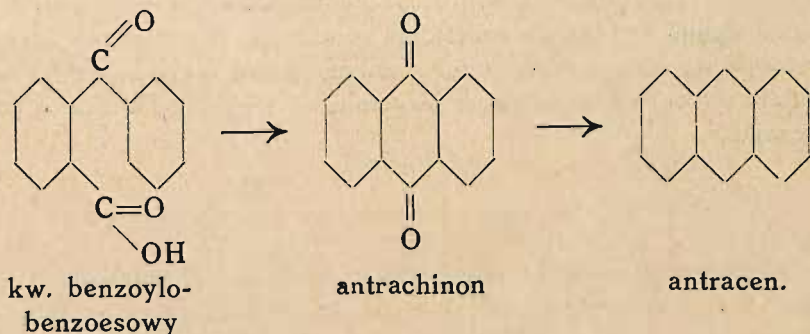
Syntetycznie został antracen otrzymany po raz pierwszy przez ogrzewanie do 190° chlorku benzylu z wodą (Limpricht, 1866):



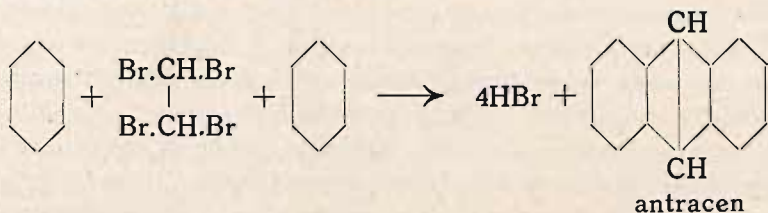
Z syntezy powyższej wynika, że antracen składa się z dwóch pierścieni benzenowych, połączonych ze sobą zapomocą dwóch grup CH.

Przytoczyny tu jeszcze dwie reakcje syntetyczne, które rzucają światło na budowę układu antracenowego:

1. Kwas benzoylobenzoesowy, ogrzewany z pięciotlenkiem fosforu, ulega dehydratacji i przechodzi w antrachinon, z którego zapomocą redukcji powstaje antracen:

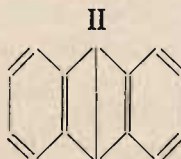
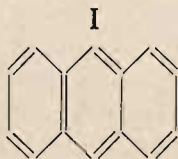


2. Współdziałanie benzenu i czterobromku etanu w obecności chlorku glinowego daje w rezultacie antracen:



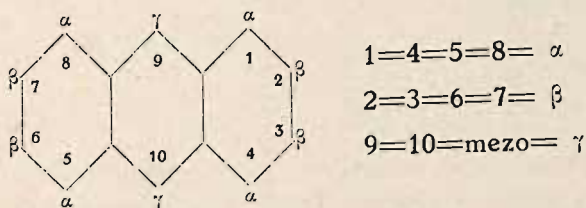
Syntezy te są tak przejrzyste, że bliższego tłumaczenia nie wymagają. Nie ulega wątpliwości, że antracen składa się z trzech pierścieni skondensowanych zapomocą węgli w pozycji orto. Wzór jednak, wyprowadzony na podstawie syntezy pierwszej, różni się od wzoru, wypływającego z syntezy drugiej tem, że nie posiada w pierścieniu środkowym wiązania, jakby mostka, pomiędzy dwoma atomami węgla, których zachowanie się chemiczne jest inne, niż węgli pozostałych, a zbliżone do węgli w układach alifatycznych. Rzecz jasna, że, podobnie jak dla naftalenu, tak i dla antracenu oraz innych związków o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, sprawa szczegółów we wzorach budowy, może zyskać podstawy do ustalenia wraz z ostatecznem, zadawałajacem pod wszystkimi względami, załatwieniem zagadnienia budowy benzenu.

Z liczby kilku proponowanych wzorów dla antracenu najwięcej zwolenników posiada poniższy wzór I; spotyka się również i wzór „z mostkiem” II, aczkolwiek jego prawa obywatelstwa nie są zbyt przekonywające, gdyż po pierwsze, w reakcjach Friedel'a i Crafts'a znane są przypadki rozrywania wiązania pomiędzy węglami, a po drugie, węgle, związane „mostkiem”, cechuje tak znaczna łatwość przyłączania, jaką trudno byłoby im przypisać, gdyby przyłączanie to miało się odbywać dzięki rozerwaniu się zwykłego wiązania pojedynczego.





Schematycznie oznaczamy antracen w sposób nast.:



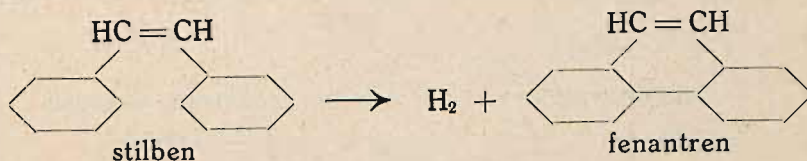
Jak widać ze schematu, co jest też zgodne z praktyką, jednopodstawione antraceny występują w trzech izomerach.

Antracen, oczyszczony specjalnie, pozbawiony żółtej domieszki, t. zw. chryzogenu, krystalizuje w bezbarwne blaszki o pięknej fioletowej fluorescencji. Topnieje w temp. 213°, wrze z częściowym rozkładem około 360°. W rozczynnikach zwykłych jest trudno rozpuszczalny, najlepiej w benzenie i toluenie. W cząsteczce antracenu, której dwa pierścienie skrajne wykazują cechy typowo aromatyczne, najwięcej chemicznie czynne są węgle  $\gamma$ : do nich przedewszystkiem przyłączają się chlorowce i wodór; łatwo utleniają się, czego pierwszym rezultatem jest tworzenie się antrachinonu. Z kwasem pikrynowym daje antracen pikrynian,  $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$ , w postaci czerwonych igieł, topn. w temp. 138°.

### Fenantren.

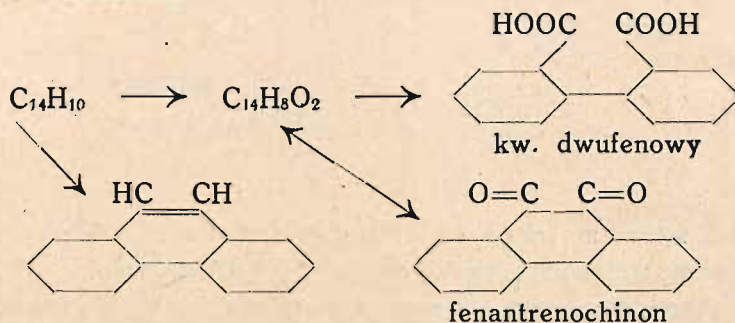
W oleju antracenowym znajduje się również węglowodór z antracensem izomeryczny —  $C_{14}H_{10}$ , fenantren. Jego budowę wyjaśniają reakcje nast.:

1. Ze stilbenu, gdy przepuszczamy go przez rozgrzaną rurę, wydziela się wodór i tworzy się fenantren (patrz str. 354):

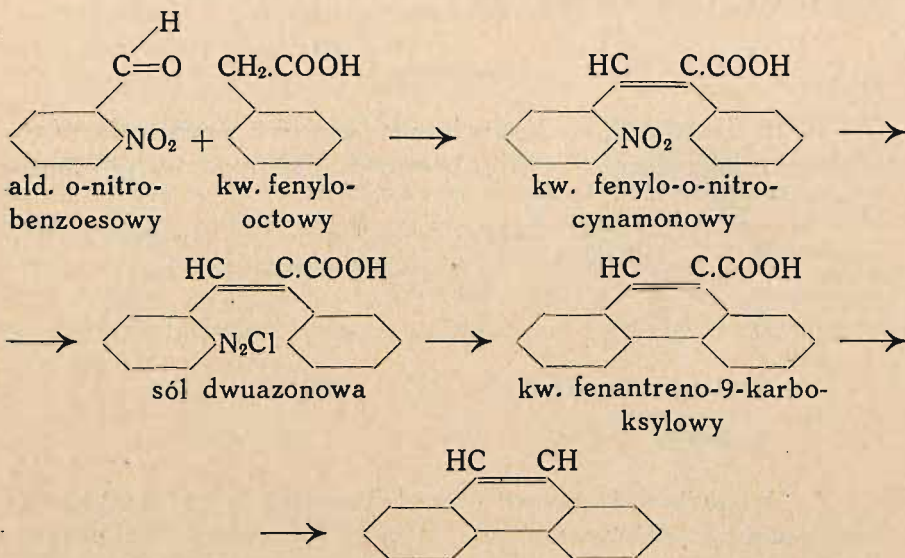


2. Mieszanina chromowa utlenia fenantren w pierwszym etapie na fenantrenochinon,  $C_{14}H_8O_2$ , dalej na kwas dwufenyldwukarboksylowy czyli dwufenowy o znanej budowie, która jest miarodaj-

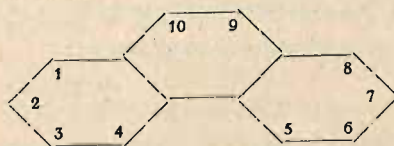
na do wyprowadzenia wzoru budowy tak fenantrenochinonu, jak i samego fenantrenu:



3. Aldehyd o-nitrobenzoesowy i kwas fenylooctowy w obecności bezwodnika octowego kondensują się na kwas fenylo-o-nitrocynamonowy, z którego, redukując grupę  $\text{NO}_2$  na  $\text{NH}_2$  i działając następnie kwasem azotawym, tworzy się sól dwuazonowa. Sól ta pod działaniem sproszkowanej miedzi traci azot i jednocześnie następuje zamknięcie pierścienia. W ten sposób tworzy się kwas fenantreno-9-karboksylowy, ten zaś, podczas destylacji, rozpada się na dwutlenek węgla i fenantren:

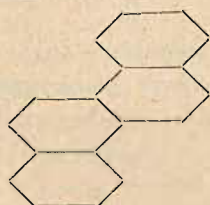


Dla fenantrenu używamy schematu nast.:



Fenatren topnieje w temp.  $100^{\circ}$ , wrze w temp.  $340^{\circ}$ ; tak jego kryształy, jak i roztwory fluoryzują niebiesko. Dosyć łatwo rozpuszcza się w wielu cieczach organicznych. We właściwościach chemicznych wykazuje podobieństwo do antracenu. Zainteresowanie chemją fenantrenu i jego pochodnych silnie wzrosło z chwilą przekonania się, że układ fenantrenowy znajduje się w tak ważnych alkaloidach, jak morfina, kodeina i inne, oraz w pewnych produktach spokrewnionych z terpenami.

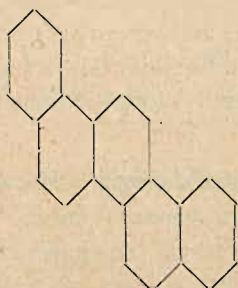
Jako przykłady węglowodorów o większej liczbie pierścieni skondensowanych przytoczymy: chryzen, topn. w temp.  $250^{\circ}$ , piren o temp. topn.  $149^{\circ}$  — wyodrębnione ze smoły węglowej, picen, topn. w temp.  $349^{\circ}$ , znaleziony w ropie naftowej oraz dekacyklen, otrzymany z acenaftenu, ogrzewanego z siarką (Dziewoński, 1903)



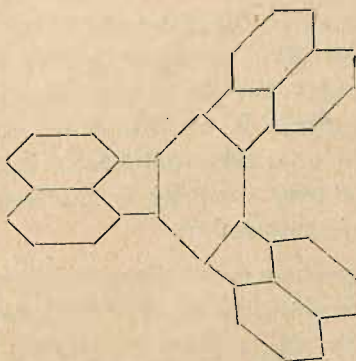
chryzen



piren



picen



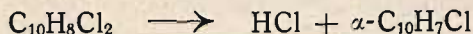
dekacyklen



## POCHODNE CHLOROWCOWE WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH.

Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi chlorowce mogą przyłączać się do węglowodorów aromatycznych lub zastępować w nich atomy wodoru, znajdujące się bądź przy węglach pierścienia, bądź w łańcuchach bocznych.

Chlor i brom w temp. zwykłej rozpuszcza się w benzenie, a następnie łączy się z nim, szybciej pod wpływem światła, na sześciochlorek,  $C_6H_6Cl_6$ , i sześciobromek benzenu,  $C_6H_6Br_6$ ; przepuszczanie chloru nad naftalenem prowadzi do dwuchloru,  $C_{10}H_8Cl_2$ , i czterochloru naftalenu,  $C_{10}H_8Cl_4$ ; antracen i fenantren dają podobnie mezo-dwuchlorek antracenu,  $C_{14}H_{10}Cl_2$  i mezo-dwubromek fenantrenu,  $C_{14}H_{10}Br_2$ . Te chlorowcowe związki węglowodorów o pierścieniach skondensowanych wydzielają za ogrzaniem chlorowodór i przechodzą w produkty zastąpienia, np.:

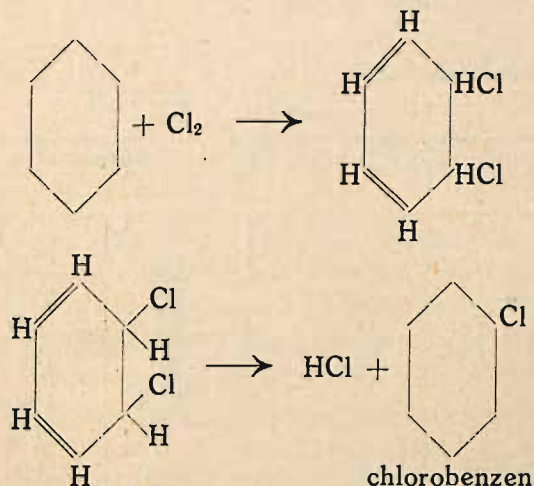


### Pochodne z chlorowcem w pierścieniu.

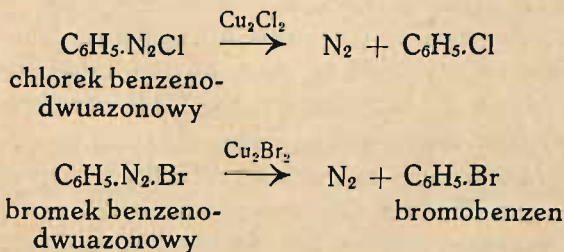
Inny rezultat daje bezpośrednie współdziałanie chlorowców, nie wliczając fluoru, który zupełnie niszczy strukturę cząsteczki, z samymi węglowodorami albo z ich roztworami najczęściej w chlo-roformie lub w siarczku węgla, w obecności przenośników chlorowców — katalizatorów, jak jod, żelazo, chlorek glinowy i inne. Wydziela się wówczas chlorowodór i otrzymują się pochodne, w których atom chlorowca zastępuje wodór pierścienia. Pierwszorzędne znaczenie praktyczne ma ta metoda dla otrzymywania związków z chlorem i bromem. W zastosowaniu do jodu należy prowadzić reakcję jeszcze w obecności jednego z takich połączeń jak kwas jodowy, kwas siarkowy stęż., kwas azotowy i inne, które utleniają, wytwarzając się jodowodór.

Pogląd na przebieg powstawania pochodnych chlorowcowych tego typu, jest oparty, zgodnie z pewnymi wskazówkami, z którymi zapoznamy się w dalszym ciągu wykładu, na analogji zasadniczej w działaniu chlorowców na benzen i etylen, a więc na założeniu, że w pierwszym stadium reakcji ma miejsce przyłączenie. Podczas gdy

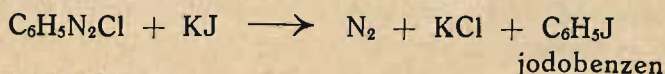
z etylenu tworzy się w ten sposób trwały związek nasycony, z benzenu powstaje połączenie bardzo nietrwałe, typowo nienasycone i nieposiadające już charakteru aromatycznego; ulega ono nader szybkiemu przekształceniu zpowrotem na związek aromatyczny przez wydzielenie chlorowcowodoru i wraz z nim nadmiaru energii:



Chlorowiec można wprowadzić do pierścienia jeszcze i za pomocą metod innych. Do tego celu bardzo dobrze nadają się sole dwuazonowe. Ogrzewanie ich wodnych roztworów z chlorkiem albo bromkiem miedziawym powoduje rozpad na wolny azot i odpowiednią pochodną chlorowcową:



chlorki i bromki dwuazonowe reagują bardzo szybko z jodkiem potasowym, dając pochodne jodowe:



Tym sposobem jodopochodne otrzymują się najłatwiej.

Jednochlorowcowe pochodne występują w warunkach zwykłych jako ciecze lub ciała stałe, cięższe od wody, w niej nierozpuszczalne, rozpuszczalne natomiast w zwykle używanych rozczynnikach. Pachną aromatycznie, nie przykro.

Tabelka własności fizycznych pewnych pochodnych jednochlorowcowych.

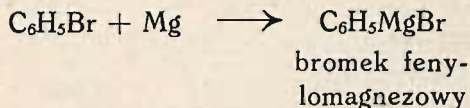
N A Z W A	W z ó r	Temperatura		Cięż. wł.
		topnienia	wrzenia	
Chlorobenzen . .	$C_6H_5Cl$	—45	132	1,06
Bromobenzen . .	$C_6H_5Br$	—31	156	1,49
Jodobenzen . . .	$C_6H_5J$	—30	188	1,86
o-chlorotoluen . .	$C_6H_4Cl.CH_3$	—34	159	1,08
m-       "       . .	"	—47,8	162,2	1,07
p-       "       . .	"	+ 7,4	162,3	1,07
α-chloronaftalen .	$C_{10}H_7Cl$	ciecz	263	1,19
β-       "       . .	"	56	265 (750 mm.)	1,26
9-chloroantracen .	$C_{14}H_9Cl$	103		

W omawianych pochodnych chlorowcowych, a zwłaszcza w chlorowych i bromowych, chlorowiec jest bardzo mocno związany z węglem, gdyż tylko z wielkim trudem udaje się zamienić go na inne grupy. Z chloro albo z bromobenzenu i amonjaku można otrzymać aminobenzen czyli anilinę dopiero przez ogrzewania do temp. 180 — 200° pod ciś. zwiększ. w obecności miedzi albo siarczanu miedziowego. Zamiana na grupę wodorotlenową pod działaniem ługu potasowego następuje w temp. 300°. Widzimy tedy analogję zachowania się w stosunku do chlorowcopochodnych olefinowych (patrz str. 315), a wyraźną różnicę w stosunku do pochodnych parafinowych, w których ruchliwość chlorowca pozwala na otrzymywanie z nich szeregu innych klas związków alifatycznych.

Jednakże nie we wszystkich przypadkach chlorowiec, znajdujący się w pierścieniu, jest tak trudny do usunięcia. Wyjątek w tym względzie stanowi sól (reakcja Fittig'a i Tollens'a patrz str. 341).

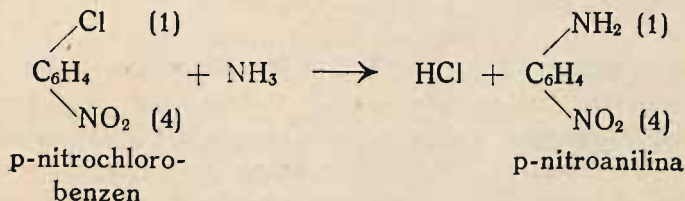
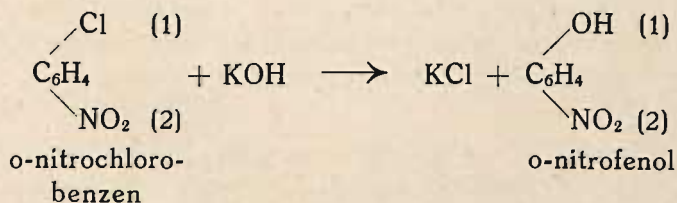


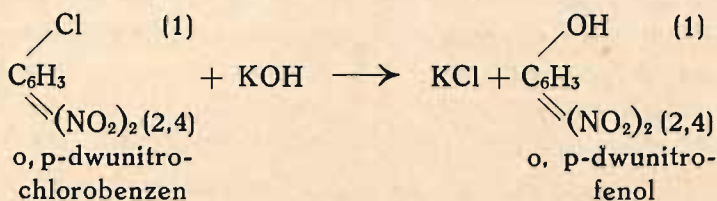
z którym pochodne chlorowcowe reagują naogół bardzo łatwo, oraz magnez, z którym w roztworze eterowym wytwarzają się związki magnezoorganiczne, np.:



Te dwa wyjątki są niezmiernie cenne dla chemji preparatywnej.

Odporny w stosunku do szeregu działań chemicznych chlorowiec, nabiera jednak ruchliwości, „aktywuje się”, gdy w tym samym pierścieniu, co i on, znajdują się w pozycji orto lub para (nie w meta) grupy „ujemne”, jak np.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2\text{OH}$ . Ta ich zdolność do rozluźniania spójni nie ogranicza się na chlorowcach, lecz rozciąga się i na inne atomy i grupy. Największy wpływ wywierają grupy nitrowe, tak np. z o i p nitrochlorobenzenów, a jeszcze łatwiej z o, p dwunitrochlorobenzenu można uzyskać pochodne wodorotlenowe przez ogrzewanie z wodnym roztworem wodorotlenku potasowego, aminowe — przez działanie amonjakiem i t. p.



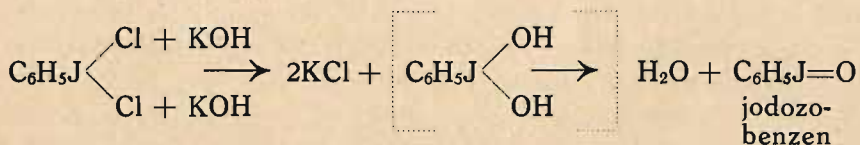


Ciekawą własność posiadają związki jodowe; oto można z nich otrzymywać pochodne, w których jod funkcjonuje jako pierwiastek trój i pięciowartościowy. Takie połączenia w dziale alifatycznym nasyconym istnieją tylko w niskich temperaturach, pochodne olefin, mających jod przy wiązaniu podwójnem, wykazują większą trwałość, a aromatyczne przewyższają je pod tym względem.

Gdy nasycać chlorem oziębiony roztwór jodobenzenu w chloroformie, to wypadają żółtawe kryształki dwuchloru jodobenzenu,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ . Ogrzewane łatwo tracą chlor, z jodkiem potasu wydzielają jod:



Z wodą, a znacznie lepiej z alkalicznymi, następuje zamiana atomów chloru na grupy wodorotlenowe; powstające w ten sposób zasady jodozowe są nie uchwytne wskutek swej nietrwałości: wydziela się z nich woda i pozostają związki jodozowe:



Jodozobenzen i jego homologi są to żółtawe bezkształtne proszki, nierozpuszczalne w rozczynnikach obojętnych; roztwarzają się natomiast w kwasach, dając sole; taką właśnie solą jest np. dwuchlorek jodobenzenu. Wolno z biegiem czasu, szybciej podczas ostrożnego ogrzewania, zbyt bowiem wysoka temp. (210°) powoduje ich rozpad ze słabym wybuchem, jodozowęglowodory ulegają przemianie na mieszaninę związków jodowych i jodylowych: