

BENZOL i JEGO POCHODNE.

Związki te otrzymuje się w przemyśle, jako produkt poboczny przy fabrykacji gazu oświetlającego.

Przez ogrzewanie węgla kamiennego w retortach otrzymuje się w rezultacie koks i pewne produkty, które przez destylację dają ciała gazowe, ciecze i t.zw. smołę pogazową. Ciała gazowe stanowią gaz oświetlający, którego skład objętościowy jest następujący:

H - 50% obj. Ze 100 kg. węgla otrzymuje się:

CH₄ - 35% " 27 - 30 m³ gazów

CO - 8% " 5 klg. smoły po gazowej

C₂H₄, C₂H₂ - 4% " 64 klg. koksu

benzol i naftalin

CO₂ - 1% " 100 klg. wody amonjakalnej

N - 4% "

H₂S i NH₃ - domieszki

Prócz gazu oświetlającego i wody pogazowej, zawierającej NH₃, otrzymuje się jeszcze cenny produkt w postaci smoły pogazowej; jest to gęsta, czarna masa, zawierająca drobne cząsteczki węgla i składająca się z benzolu i jego homologów w postaci toluolu, ksylołów, następnie fenolu, naftaliny, zasad aromatycznych i innych.

Produkt ten zawiera ciała o naturze chemicznie obojęt-

nej, o naturze kwasowej i o naturze zasadowej. W celu usunięcia kwasów działa się NaOH , w celu usunięcia zasad działa się H_2SO_4 .

Pozostałe produkty poddaje się destylacji cząstkowej, pryscem otrzymuje się kilka frakcji:

I frakcja: O l e j e l e k k i e, wrzące do 80° - 170°
zawiera benzol i jego homologa:
toluol i ksyloł - 3 - 5%

II frakcja: O l e j e ś r e d n i e, wrzące od 170°
do 240° ;
zawiera kwas karbolowy.

III frakcja: O l e j e c i ęż k i e od 240° - 270°
8-10% (krezot)

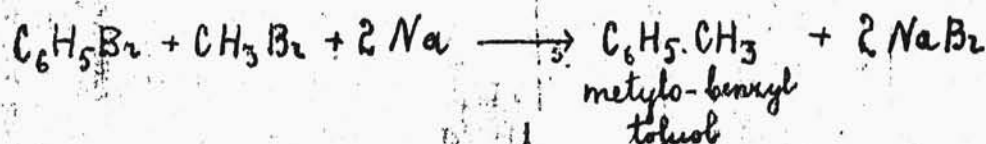
IV frakcja: O l e j a n t r a c e n o w y
 270° - 400° (olej zielony) 16 - 20%

V Pozostałość w retorcie - 60%

Cięsar właściwy olei lekkich jest mniejszy od c.w. wody, olei średnich - równy mniej więcej c.w. wody, olei ciężkich-większy od c.w. wody. - Frakcje powyższe są źródłem do otrzymania całego szeregu węglowodorów.

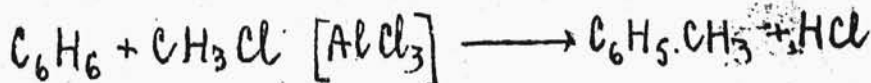
Metody syntetyczne otrzymywania węglowodorów aromatycznych.

Analogiczną do reakcji otrzymywania homologów metanu przez działanie sodu na haloidki alkilowe, jest reakcja Fittiga /1864 r/ otrzymywania homologów benzolu:



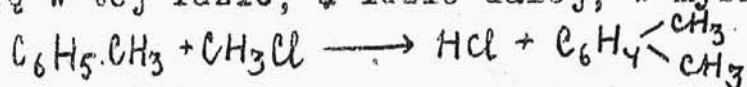
Reakcja Fittiga zachodzi szczególnie łatwo, jeśli stosować wyższe homologi haloidków alkilowych, zawierających 5 - 8 atomów C.-

Metoda Friedla i Crafta /1877 r./ polega na działaniu haloidków alkilowych na benzol wobec AlCl_3 , jako katalizatora:

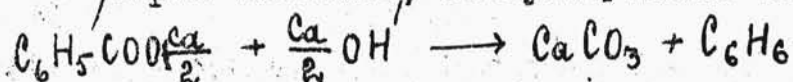


/Nomenklatura pochodnych benzolu dotychczas nie jest ustalona. W roku 1889 utworzona została w Genewie komisja chemiczna, która wypracowała projekt odnośny. Według nomenklatury genewskiej będziemy nazywali pochodne, dodając końcówkę ol lub en np. metylobenzen lub metylobenzol./

Reakcja Friedla i Crafta ma tę wadę, że nie zatrzymuje się w tej fazie, a idzie dalej, w myśl równania:

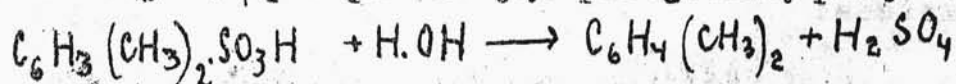


Otrzymuje się w ten sposób dwumetylobenzol; można też otrzymać trój, cztero, pięcio i sześciometylobenzol. Inne metody mające małe znaczenie praktycznie, pozwalają jednak nieraz oznaczać budowę pewnych związków aromatycznych. Przez destylację soli wapiennej kwasu benzoowego z $CaO + NaOH$ /wapno sodowane/, otrzymać można benzol:



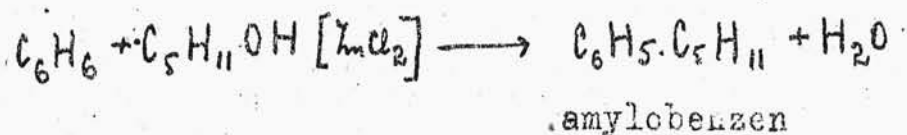
Ogólnie mówiąc, sole wapniowe odpowiednich kwasów dają odpowiednie węglowodory.

Inna metoda otrzymywania homologów benzolu polega na ogrzewaniu kwasów sulfonowych, względnie soli tego kwasu z H_2SO_4 , przepuszczając przegrzaną parę wodną



Metoda ta służy do rozdzielania węglowodorów aromatycznych i tłuszczowych, ponieważ węglowodory aromatyczne łatwo dają kwasy sulfonowe, parafiny zaś kwasów sulfonowych nie dają i jako w wodzie nierozpuszczalne, dają się oddzielić od rozpuszczalnych kwasów sulfonowych węglowodorów aromatycznych.

Inna metoda ogólna polega na ogrzewaniu benzolu z alkoholami tłuszczowymi wobec soli odwadniających / $ZnCl_2$ /

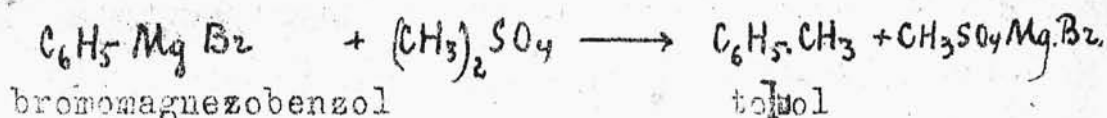


Ogrzewanie prowadzi się w rurach zatopionych w t^o 270°- 300°.

Istnieje też metoda, polegająca na ogrzewaniu hydroksylowych pochodnych benzolu i wyższych związków, jak atracen, indygo -- z pyłem cynkowym, według reakcji, podanej przez Bayera:



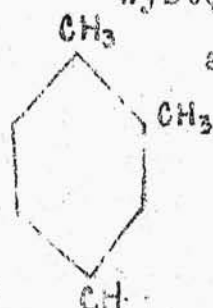
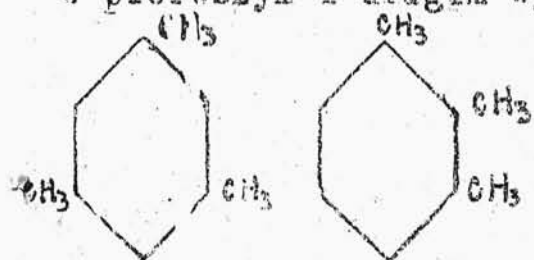
Można też otrzymać węglowodory z aromatycznych związków organomagnezowych przez ogrzewanie z haloidkami alkilowymi lub siarczanami:



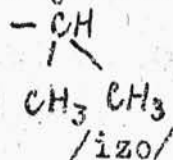
Izomerja pochodnych benzolu.

Izomerów, szczególnie u węglowodorów wyższych, jest bardzo wiele. Istnieją takie pochodne benzolu, w których mamy 3 grupy CH₃, bądź C₂H₅.CH₃ bądź też C₃H₇

W pierwszym i drugim wypadku mamy po 3 izomery; w przypad-



ku trzecim grupa C₃H₇ może występować albo jako -CH₂.CH₂.CH₃ albo



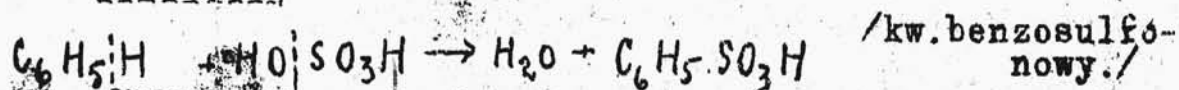
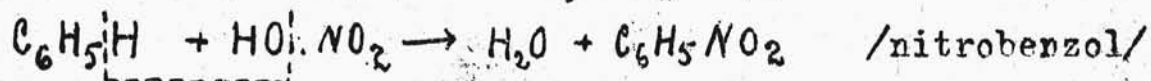
Izomerja zależy więc i od długości łańcuchów. Węglowodór C_9H_{12} ma 8 izomerów; łańcuchy mogą być jednakowej długości, ale w stosunku do jednego i tego samego węgla różne zajmować miejsca. Aby rozstrzygnąć z jakim izomerem ma się do czynienia, poddaje się dany związek działaniu środków utleniających / $K_2Cr_2O_7$; H_2SO_4 ; K_2MnO_7 ; HNO_3 /; łańcuchy boczne łatwo utleniające się, przejdą w grupy karboksylowe; z ilości grup $COOH$ można sądzić o tem, z jakim węglowodorem miało się do czynienia; czy z jedną, dwu, czy też z trójpodstawioną pochodną.

Własności fizyczne węglowodorów aromatycznych.

Są to ciecze bezbarwne o charakterystycznym zapachu; od czteropodstawionych pochodnych mamy już ciała stałe. W wodzie nie rozpuszczają się; destylują bez rozkładu. Wszystkie palą się płomieniem dymiącym. Benzol, toluen i ksykol rozpuszczają się łatwo w alkoholu i eterze.

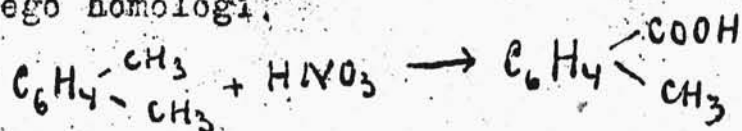
Własności chemiczne.

Charakterystycznem jest zachowanie się benzolu i jego homologów względem HNO_3 i H_2SO_4 ;



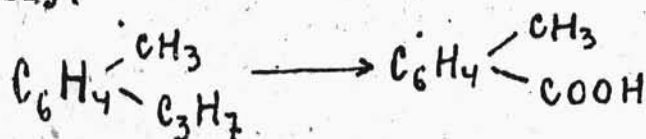
Łatwe uleganie nitracji jest charakterystyczną i odróżniającą od węglowodorów tłuszczowych cechą benzo-

lu i jego pochodnych. - Przez utlenianie, zależnie od rodzaju środka utleniającego, można utlenić bądź jedną, bądź dwie, bądź 3 grupy CH_3 , związane z jądrem benzolowym; benzol nie daje się utlenić natomiast łatwo utleniają się jego homologi:



Jeżeli istnieją w związku łańcuchy boczne o różnych długościach, to utlenia się albo krótki, albo długi łańcuch.

Np. w metapropilobenzolu - utlenia się łańcuch dłuższy:



Naogół biorąc, są to związki bardzo trwałe; środki redukujące działają słabo. Ogrzewając benzol do 280° , można wobec silnych środków redukujących, jak H] zredukować go do sześciohydrobenzolu. -

B e n z o l C_6H_6 - otrzymany został po raz pierwszy przez Faraday'a w 1825 r. Faraday podał punkt topności: $+5,4^\circ$. Związek ten otrzymany został w pierwszym okresie zastosowania gazu świetlnego. W 1834 r. Mitchell otrzymał go przez destylację kwasu benzoowego, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W 1845 roku Hofmann stwierdził obecność benzolu w smołach gazowej. Pierwsze próby otrzymania

technicznie benzolu były zrobione w 1856 r. przez Mansfielda.

1 m³ gazu oświetlającego zawiera około 30 gr. benzolu i około 9 gr. toluolu. W koksośniach otrzymuje się do 42 gr. jednego i drugiego na 1 m³.

Benzol, poddany działaniu ozonu, daje trójozonek, posiadający własności eksplodujące; pod wpływem wody rozkłada się na 3 cząsteczki glikssalu.

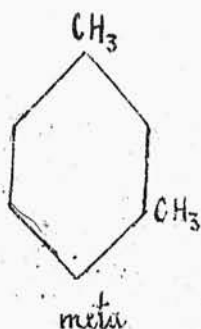
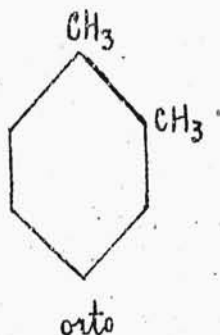
Benzol handlowy nie jest produktem czystym, zawiera bowiem CS₂ i tiofen C₄H₄S, który daje się wykryć zapomocą kwasu siarkowego i izatyny; występuje wtedy zabarwienie niebieskie.

Toluol - metylobenzol C₇H₈ czyli C₆H₅.CH₃ odkryty przez Berzeliusa w balsamie Toluifera balsami, (nazwa związana z miastem Tolu w Kolumbji). Otrzymany w 1837 r. przez Pelletiera i polskiego chemika Waltersa przy destylacji żywicy.

Ksylole /dwumetylobenzole/ C₆H₄(CH₃)₂ - Izomerów 3. Otrzymać je można przy destylacji smoły ropazowej obok izomerów etylobenzolu i węglowodorów nienasyconych /frakcja oleji lekkich/.

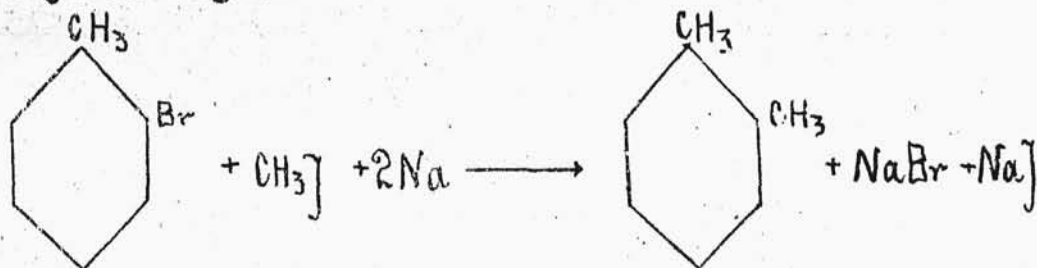
W mieszaninie tej znajdują się przeważnie meta-ksylol /70 - 85%/, nieznaczne ilości orto i para.

W celu oddzielenia meta i orto ksyloli, poddaje się mieszaninę działaniu H₂SO₄; orto i meta przechodzą



do roztworu jako kwasy sulfonowe, paraksylol zmianie nie ulega. W celu oddzielenia meta i orto ksyloli przeprowadza się wymienione kwasy w sole sodowe i poddaje krystalizacji: orto - kwas krystalizuje łatwiej, niż meta - kwas i wypada najpierw.

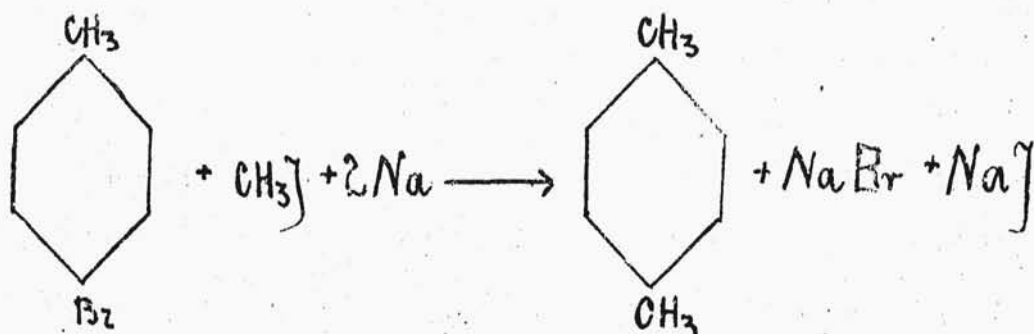
Metoda syntetyczna polega na działaniu Br na toluol, a następnie na poddaniu otrzymanego ortobromotolu reakcji Fittiga.



Metaksylol otrzymać można z kwasu mezytylenowego.

Przez działanie H_2SO_4 na aceton otrzymuje się mezytylen $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$, w którym jedną, dwie lub trzy grupy CH_3 można utlenić do grupy COOH . Otrzymany w ten sposób kwas mezytylenowy $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ przez destylację z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odszczepia CO_2 , dając metaksylol.

Paraksylol otrzymuje się analogicznie do orto - ksylol z para - bromotoluolu zapomocą reakcji Pittiga.

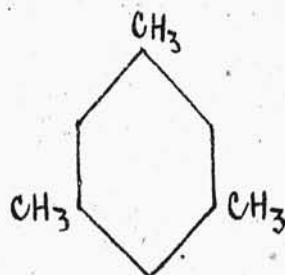


Otrzymać go też można przez destylację kamfory w obecności ZnCl_2 .

Etylobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ jest izomerem ksylolu; otrzymuje się zapomocą reakcji Pittiga z $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ i $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

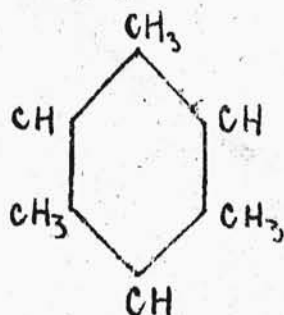
Węglowodory trójpodstawione : trójmetylobenzole

Mezytylen

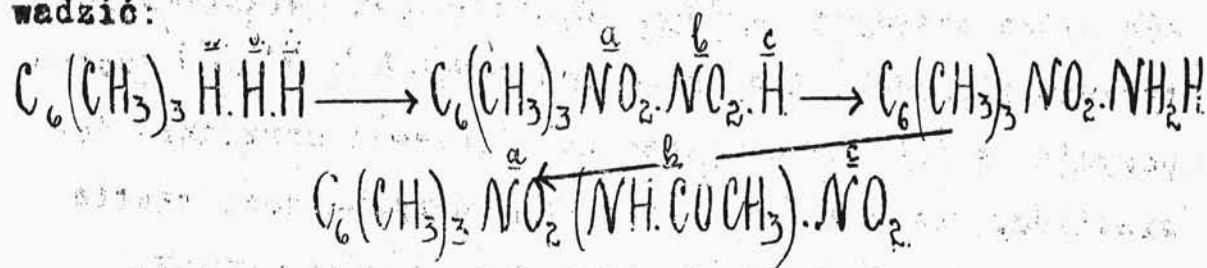


znajduje się w smołach gazowej. Otrzymuje się przez działanie H_2SO_4 na aceton. Budowę tego związku podał Ladenburg

dowiadłszy, iż pozostałe 3 niepodstawione wodory są jednoznaczne, i że mezytylen może mieć zatem tylko wzór następujący:

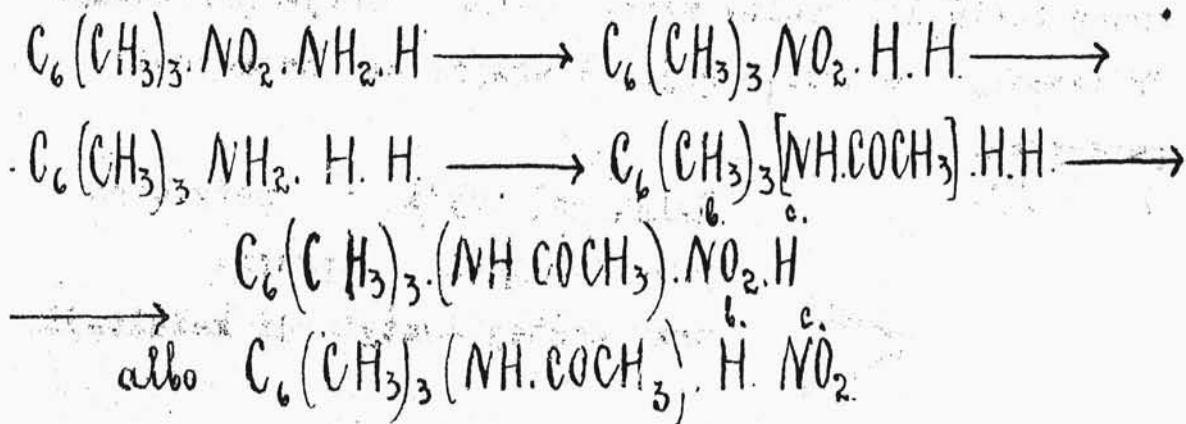


Jezeli bowiem mezytylen poddać nitrowaniu i w otrzymanym dwunitromezytylenie jedną z grup zredukować do NH_2 , a następnie poddać związek ten acetylowaniu, to można jeszcze trzecią grupę NO_2 przez nitrowanie wprowadzić:



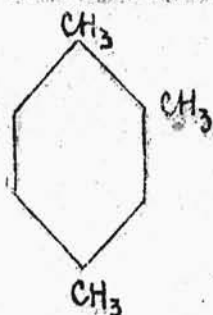
Przez zastąpienie grupy $/NH \cdot COCH_3/$ - wodorem - /zapomocą zmydlenia i reakcji dwuazowej/ otrzymany dwunitromezytylen $C_6(CH_3)_3 \cdot NO_2 \cdot H \cdot NO_2$, identyczny z produktem wyjściowym $C_6(CH_3)_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot H$.

Wodory b i c są zatem równoznaczne. Jezeli dalej w otrzymanej uprzednio nitro-mezydynie $C_6(CH_3)_3 NO_2 \cdot NH_2 \cdot H$ zastąpić grupę NH_2 wodorem, grupę NO_2 zredukować do grupy NH_2 i tę ostatnią acetylować, a następnie przez nitrowanie wprowadzić jeszcze jedną grupę NO_2 :

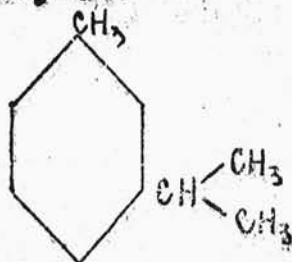


to może ona zastąpić wodór b lub c; /będzie to jeden i ten sam związek, bo dowiedliśmy uprzednio, że wodory b i c są równoznaczne/; przez zmydlenie można zastąpić grupę COCH_3 - wodorem i otrzymana w ten sposób nitro-mezydyna $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2\text{H}\cdot\overset{\text{a}}{\text{N}}\overset{\text{b}}{\text{O}}_2$ jest związkiem identycznym z produktem wyjściowym $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2\cdot\text{NH}_2\text{H}$; zatem pozycje a i b są równoznaczne. Ponieważ uprzednio dowiedliśmy, że pozycje b i c są równoznaczne, przeto wszystkie 3 wodory są równoznaczne, a więc grupy muszą być w mezytylenie, rozłożone symetrycznie, t.j. zajmować położenie 1, 3, 5. -

Pseudokumol otrzymuje się syntetycznie z bromo-paraksylolem za pomocą reakcji Fittiga.

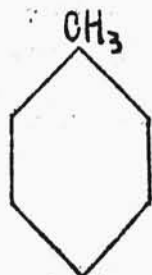


Homolog wyższe. W trójpodstawionych: 6 atomów węgla w jądrze, 3 - w łańcuchach bocznych; w homologach wyższych mamy 6 atomów C. w jądrze i 4 - w łańcuchach bocznych. Ogólny wzór $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Teoria przewiduje 22 izomery. Jednemi z najciekawszych są: metacymol i paracymol. -



Metacymol czyli m - metyloizopropylbenzol, - otrzymuje się przy suchej destylacji kalafonii.

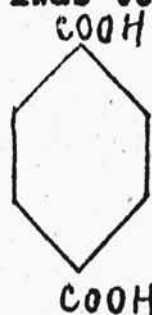
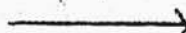
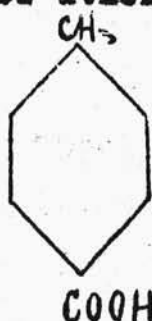
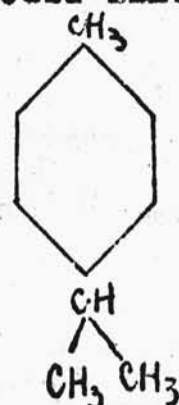
Paracymol - p - metyloizopropylobenzol - można otrzymać



z kamfory za pomocą środków odtwarzających / P_2O_5 /.

Znajduje się w olejkach eterycznych /kminowym, eukaliptowym/.

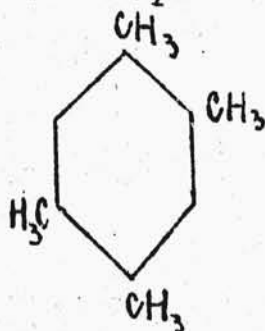
Że posiada taką, a nie inną budowę, dowodzi fakt, że przez utlenienie daje kwas tereftalowy:



kw. p - to ^{luc}lowy

Pierwszej syntezy dokonał Widman w 1891 r. przez działanie CH_3J i Na na para - bromoizopropylobenzol i otrzymał produkt, identyczny z naturalnym cymolem, wyjaśniając ostatecznie budowę tego związku.

Czteropodstawione pochodne. Durol. Pierwszy w

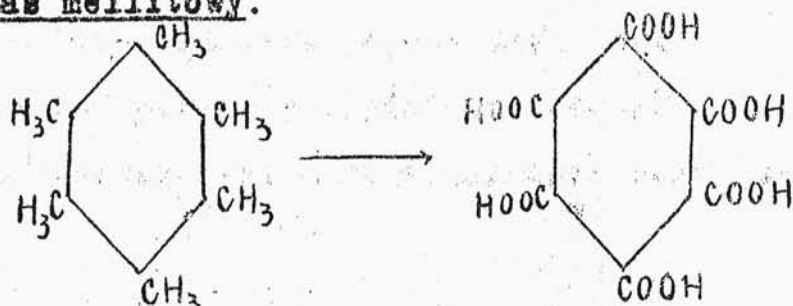


szeregu węglowodorów arom., jako ciało stałe / p.t. 80° /.

Otrzymuje się z toluolu i CH_3J według reakcji Friedla i Crafts'a, lub też z dwubromometaksylołu według reakcji Fittiga.

dług reakcji Fittiga.

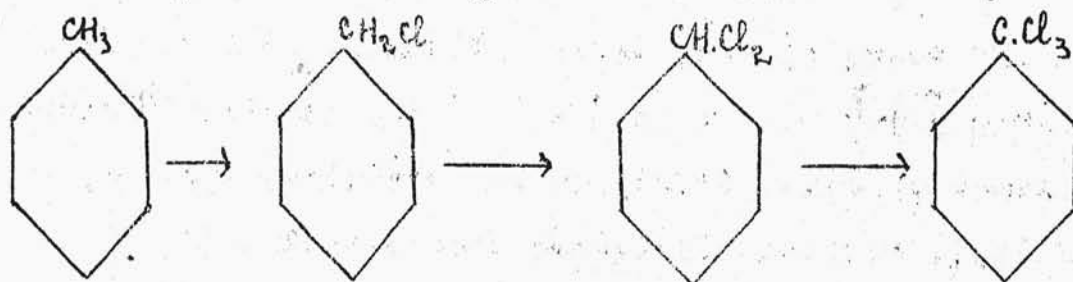
Najwyższym homologiem benzolu, gdzie wszystkie 6 atomów H są podstawione grupami CH_3 , jest heksametylobenzol czyli melliten. Przez utlenienie przechodzi w kwask mellitowy.



Haloidopochodne węglowodorów aromatycznych.

Chlorowiec może zastępować H bądź w samym rdzeniu, bądź w łańcuchu bocznym. -

Jezeli działać chlorem na toluol w temperaturze wrzenia, wówczas zastąpi on H w łańcuchu bocznym:



chlorek

chlorek

chlorek

benzylu

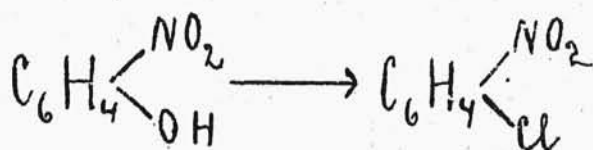
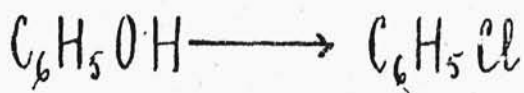
benzylenu

benzylidenu

/Grupa $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ nosi nazwę benzylu, - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ = benzylenu, grupa $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv$ - benzylidenu.

Działając zaś chlorem na toluol w temperaturze zwykłej, w obecności jednego katalizatorów /J,

$\text{MOCl}_5, \text{VOCl}_5, \text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3 /$, albo PCl_5 na fenol

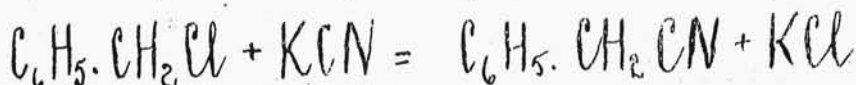
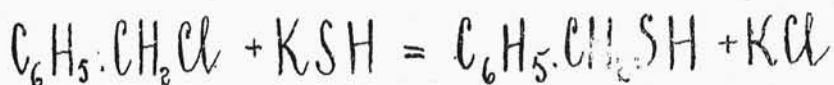


albo przeprowadzając nitropochodne benzolu w związki dwuazowe:



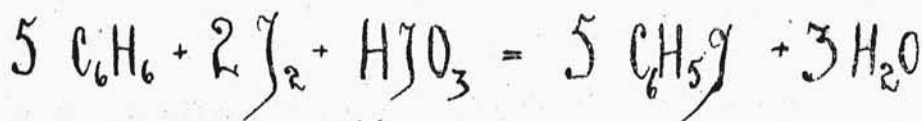
- można wprowadzić chlorowiec do rdzenia benzołowego.

Związki, posiadające chlorowiec w łańcuchu bocznym, różnią się zasadniczo co do własności od związków, posiadających chlorowiec w rdzeniu. Gdy pierwsze z nich posiadają własności zw. alifatycznych, polegające na łatwej wymianie chlorowców na grupy $\text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{CN}$ -, drugie mają własności wręcz przeciwne: chlorowiec nie daje się podstawiać powyższymi grupami, jest w stanie biernym. W pierwszych łatwo chlorowiec wykryć przez zastąpienie go jakąś grupą i następnie przez działanie AgNO_3 w drugim chlorowca wykryć w ten sposób nie można, gdyż nie ulega on podstawieniu. Pierwsze z nich posiadają zapach przykry, pobudzający do łez, drugie - zapach przyjemny, aromatyczny.



Bromobenzol - C_6H_5Br otrzymuje się z fenolu przez działanie PCl_5 , lub bezpośrednio przez działanie Br na C_6H_6 /wobec katalizatorów/.

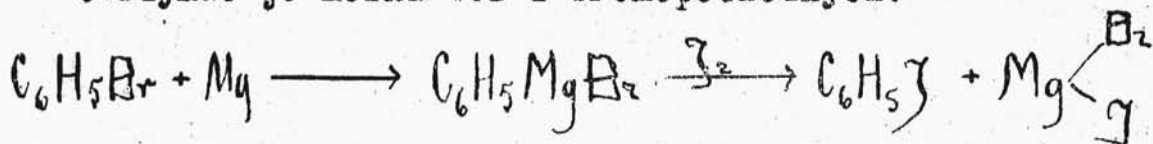
Jodobenzol - C_6H_5I otrzymuje się przez ogrzewanie benzolu z I_2 i HIO_3 w wysokiej temperaturze:



albo działając IS na chlorobromobenzol wobec HNO_3 , al-

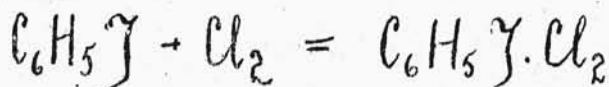
bo też przez przeprowadzenie odpowiednich amin w związki dwuazowe i gotowanie tych ostatnich z KI ..

Otrzymać je można też z bromopochodnych:

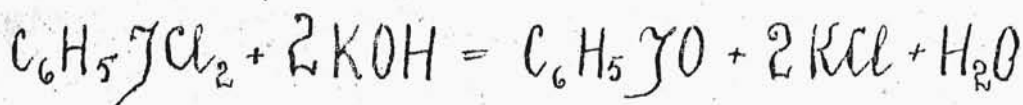


Fluorobenzol. - C_6H_5F - otrzymuje się przez prowadzenie odpowiednich amin w dwuazo - związki i przez działanie nań piperidyny. $C_5H_{10}=NH$ i następnie kwasu fluorowodorowego. -

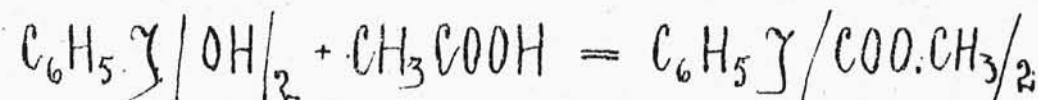
Z pośród jodopochodnych benzolu ciekawe są te, w których γ jest wielowartościowy. Przez działanie na jodobenzol chlorem otrzymujemy żółty, krystaliczny jodochlorek benzolu, gdzie γ jest trójwartościowy:



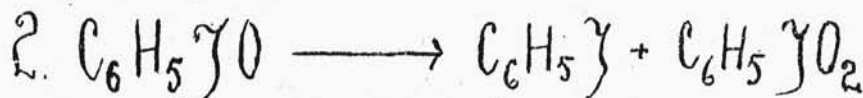
Przez działanie na ten związek wodorotlenkiem potasu otrzymamy jodozobenzol:



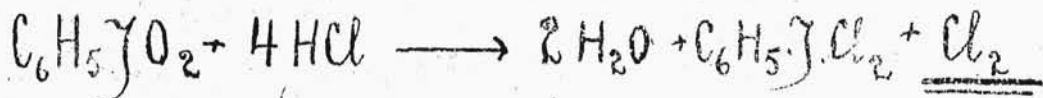
Grupa jodozowa $\gamma.O$ ma charakter zasadowy i tworzy z kwasem sole, które można wyprowadzić z hypotetycznego wodorotlenku $C_6H_5\gamma(OH)_2$



Przez gotowanie jodozobenzolu otrzymuje jodylobenzol:

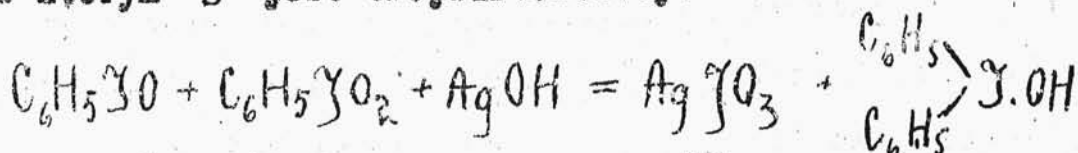


Związek ten, w którym γ jest pięciowartościowy, posiada charakter nadtlenu:



Jeżeli na mieszaninę jodozo - i jodylobenzolu

działać wilgotnym tlenkiem srebra, otrzymamy związek, w którym Y jest trójwartościowy:

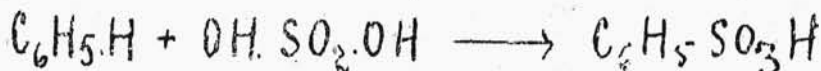


Jeżeli na ten związek podziałamy KJ , to otrzymamy związek; $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{Y}^{\text{III}} \cdot \text{Y}^{\text{I}}$ jodek dwufenylojedonowy, który przez ogrzanie rozkłada się, dając $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$.

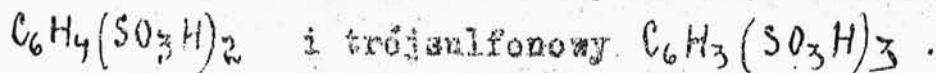
Zasady jedonowe są bardzo silnymi zasadami, w wodzie są łatwo rozpuszczalne, wykazują wiele podobieństwa do odpowiednich związków Ag , Pb i Th . Np. związek $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{Y} \cdot \text{NO}_3$ swym działaniem fizjologicznym szczególnie przypomina sole talu.

Kwasy sulfonowe.

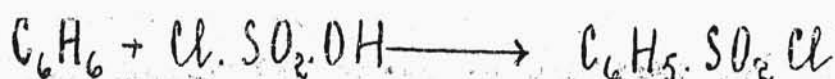
Kwasy sulfonowe aromatyczne można otrzymać bezpośrednio przez działanie H_2SO_4 stęż. na benzol /odróżnienie od alifatycznych/:



Przez dalsze dodawanie H_2SO_4 i odpowiednie regulowanie temperatury można otrzymać kwas dwusulfonowy

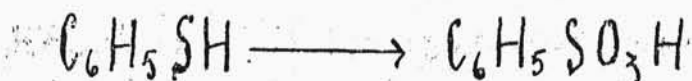


Jest to reakcja ogólna dla wszystkich homologów benzolu. Można też otrzymać odpowiednie pochodne:



chlerek kwasu benzosulfinow.

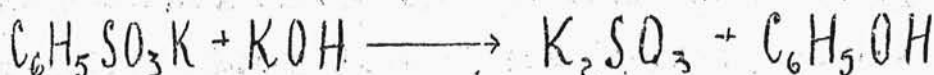
Otrzymuje się też z tiofenoli przez utlenienie:



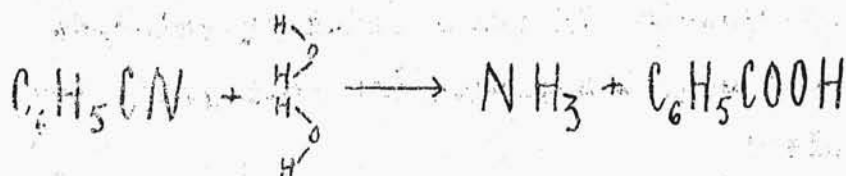
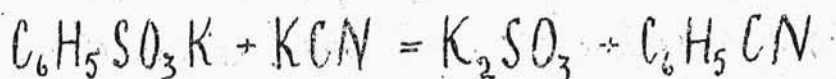
Siarka wchodzi tu bezpośrednio do pierścienia benzołowego.

Reakcja sulfenowania homologów benzolu ma ważne zastosowanie w technice, albowiem w ten sposób otrzymuje się rezorcynę, alizarynę i t.p.

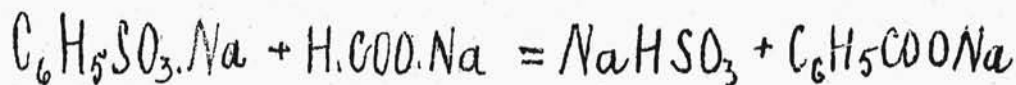
Przez stapianie z KOH otrzymuje się odpowiednie wodorotlenki:



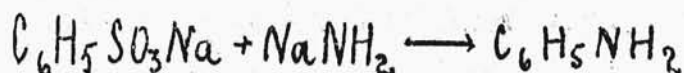
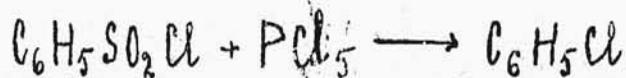
Przez stapianie z KCN otrzymuje się nitryle, które łatwo ulegają zmydleniu, ogrzewane pod ciśnieniem w kwasach i dają odpowiednie kwasy karbenowe:



Przez topienie soli kwasu sulfonowego z mrówczanem sodowym można bezpośrednio otrzymać sól kwasu benzoowego:

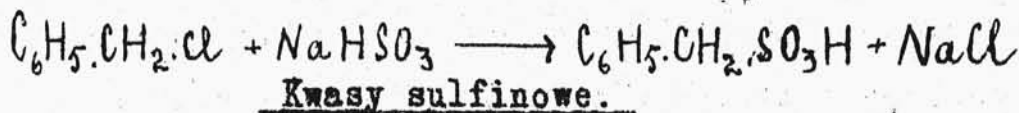


Przez działanie kwasu azotowego lub PCl_5 lub NaNH_2 można grupę SO_3H podstawić odpowiednio grupami NO_2 , Cl lub NH_2 :



Jak widać z powyższego, grupa sulfonowa jest niezwykle czynna, nadaje się przeto do różnych wymian, -

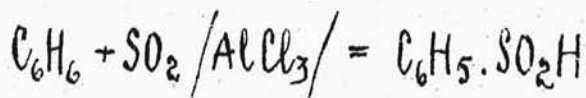
Grupa sulfonowa może być też w łańcuchu bocznym; związki takie są analogiczne do sulfokwasów alifatycznych:



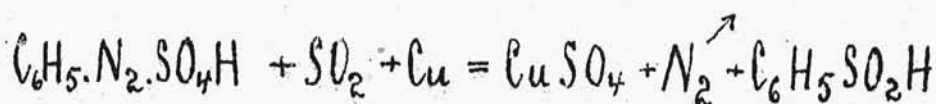
Pochodne kwasu siarkawego H_2SO_3 . Przedstawiciel tego szeregu, kwas benzoosulfinowy, odkryty został w 1860 r. przez Kallego. -

Metody otrzymywania: 1/ przez redukcję chlorków kwasów benzoosulfonowych za pomocą Zn , /otrzymuje się bezpośrednie sole/:

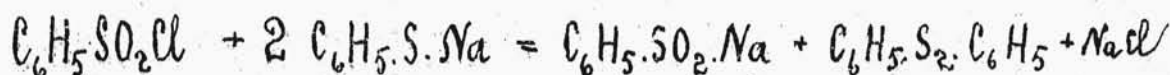
2/ przez działanie SO_2 bezpośrednio na benzol wobec $AlCl_3$



3/ przez rozkład związków dwuazowych w obecności Cu



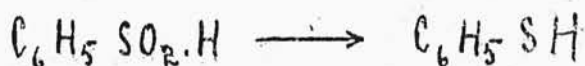
4/ przez działanie chlorku benzołosulfonowego na pochodne tiofenolu:



Są to związki bezbarwne, krystaliczne, w gorącej wodzie łatwo rozpuszczalne, silnie kwaśne. Przez utlenienie kwas sulfinowy przechodzi w kwas sulfonowy:



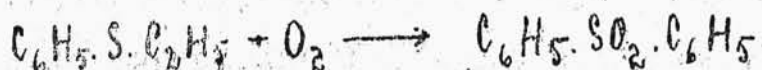
Przez redukcję otrzymuje się tiofenol:



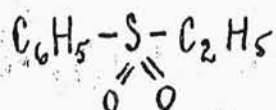
Przez poddanie soli kwasu sulfinowego esteryfikacji otrzymamy związek następujący:



Ten sam związek można otrzymać i w inny sposób:

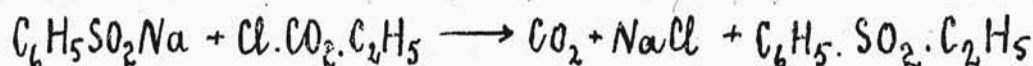


Z drugiej metody otrzymania estrów z kwasów sulfinowych wynika, że rodnik fenylowy i etylowy są połączone z siarką i że wzór tego związku musi być:

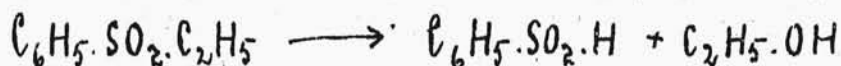


gdzie siarka jest sześciwartościowa.

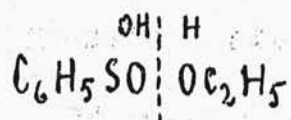
Jeżeli jednak na sól sodową kwasu benzołosulfinowego będziemy działać estry etylowym kwasu chlorowęgłowego:



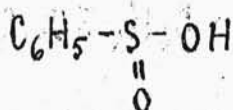
to otrzymamy związek izomeryczny, łatwo ulegający zmydleniu, gdy poprzednio otrzymany nie ulega tej reakcji:



Następuje tu zatem rozszczepienie cząsteczki:



Na podstawie tej ostatniej metody otrzymywania i własności możnaby zatem przypisać kwasom sulfinowym również wzór:



Tu siarka jest cztero-
wartościową

Mamy w danym przypadku zjawisko tautomerji, analogiczne do podobnego zjawiska w związku tłuszczowym, estrze

cetoctowym. -

Kwasy tiosulfonowe

Metody otrzymywania: 1/ Przez działanie Na_2S na

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ w obecności γ lub

2/ przez działanie siarki na sól kwasu sulfinowego wo-

ec γ : $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S} = \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa}$



benzotiosulfonian sodowy

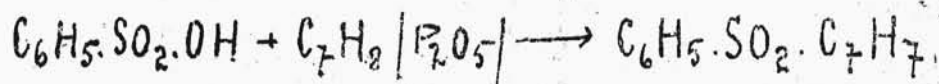
pierwszym przypadku wstępna faza reakcji:



obec czego metody są bardzo podobne.

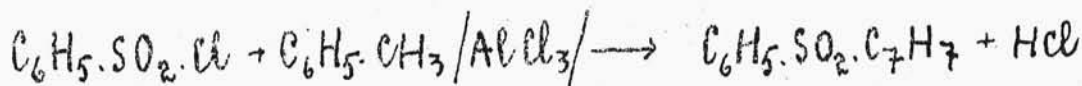
S u l f o n y.

Wzór ogólny: $\text{R}.\text{SO}_2.\text{R}$, gdzie R - rodnik aroma-
yczny; mogą być obydwie rodniki aromatyczne, lub jeden
nich - alifatyczny. Otrzymuje się z kwasów sulfono-
ych i węglowodorów w obecności środków odwadniających:



fenylo- toluo-sulfen

Można też działać na chlorki tychże kwasów w obec-
ności AlCl_3 ; otrzyma się wtedy odpowiednie sulfeniany:



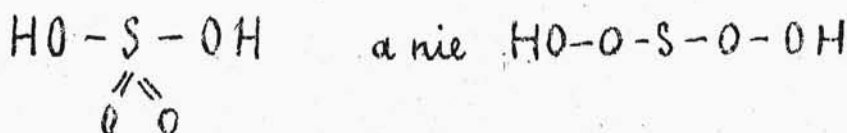
Sulfony można też otrzymać z siarczków przez utlenienie:



Reakcja powyższa wskazuje na budowę kwasu siarkowego.

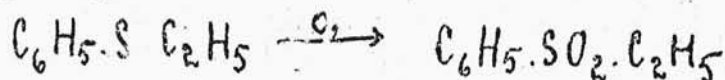
Przez przeprowadzenie H_2SO_4 w kwas sulfonowy, a następnie w sulfon, zastępuje się obydwie grupy OH radnikami aromatycznymi; zatem grupy OH muszą być w ten sam sposób połączone z grupą SO_2 jak to ma miejsce z grupami węglowodorowymi w sulfonach.

Wzór więc kwasu siarkowego:



Siarka jako pierwiastek sześciowartościowy, występuje również w sulfonach mieszanych alifatyczno-aromatycznych.

Mozna je otrzymać albo przez utlenianie siarczków mieszanych:



lub też przez dodanie halogenku alkilowego na sól sodową kwasu sulfinowego:

