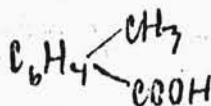
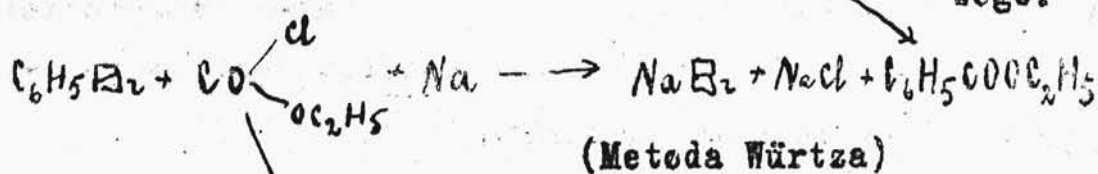
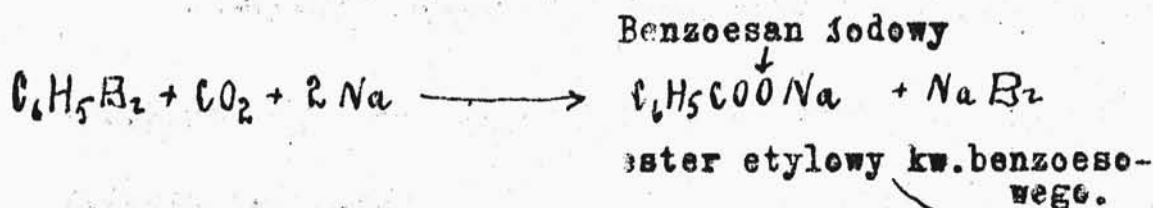


Przez ogrzewanie z alkaliarni amidy te przechodzą w odpowiednie kwasy np.



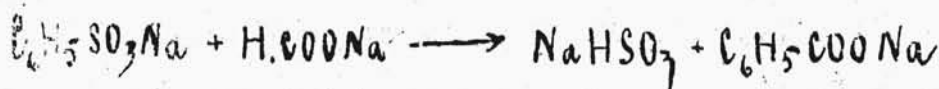
II. Zastąpienie sybstytutentów w rdzeniu benzolowym grupą COOH /Reakcja Kekulé/:



ester etylowy kwasu chlorowęglowego

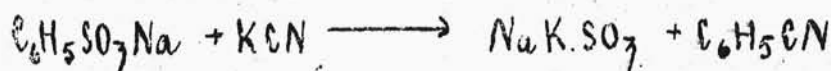
W pierwszym wypadku działa się płynnym CO_2 na bromobenzol wobec metalicznego sodu; otrzymuje się kwas w postaci jego soli. W drugim przypadku otrzymuje się ester etylowy danego kwasu. Wydajności w obu przypadkach małe.

Lepsze wydajności otrzymuje się, wychodząc ze związków sulfenowych, przez stapianie z mrówczanem sodu:



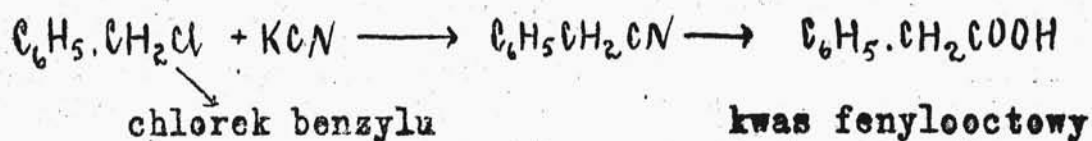
benzosulfonian sodu

lub destylując sole potasowe kw. sulfenowych z cjan-kiem potasu:

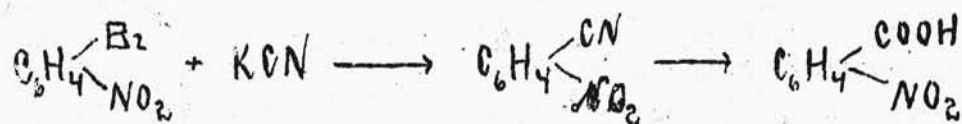


Nitryl ten łatwo się zmydla, przechodząc w kwas $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

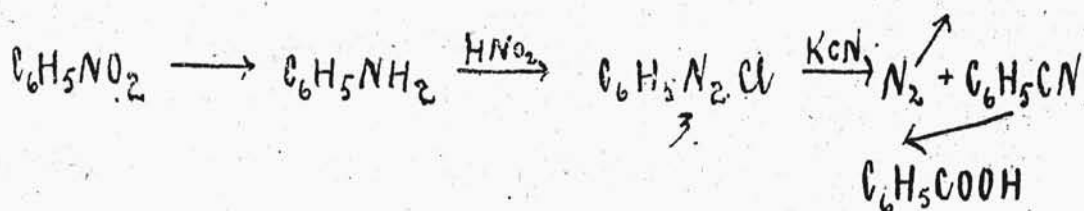
Szczególne łatwo zachodzi reakcja z pochodnymi, zawierającymi substituent w łańcuchu bocznym:



Podobnie, wychodząc z ortobromonitrobenzolu, otrzymamy ortonitrobenzoesowy kwas:



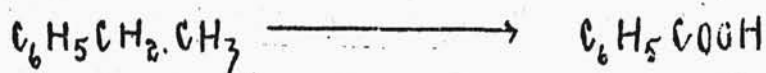
Inny jeszcze sposób polega na redukcji związków nitrowych:



Na otrzymaną sól dwuazonową /3/ działa się KCN wobec $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$: wydziela się wówczas N_2 i powstaje nitryl, który przez zmydlenie przechodzi w kwas z wy-

dzieleniem NH_3 .

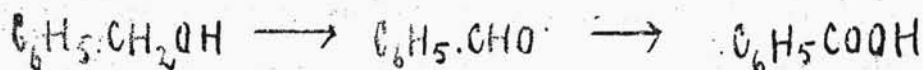
III. utlenienie łańcuchów bocznych do grupy COOH



Utlenienie to zachodzi bez względu na długość łańcucha.

Przeprowadza się je zapomocą mieszaniny chromowej /kwas chromowy in statu nascendi/ - jeśli chodzi o meta i para - pochodne; dla orto - pochodnych jest to środek za silny, /nastąpiłoby wówczas całkowite spalanie/; stosuje się wtedy HNO_3 /1 część na 3 części H_2O / w wyższej to , albo KMnO_4 , lub też żelazianek potasu K_2FeCl_6 .

Podobnież można utleniać alkohole:



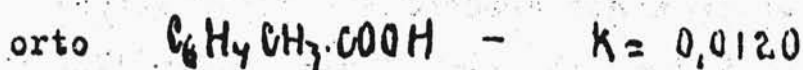
alkohol

aldehyd

kwas

Ogólne własności kwasów jednozasadowych.

Wszystkie są ciałami stałymi, krystalicznymi; w wodzie gęściej rozpuszczalne, z parą wodną lotne, destylują bez rozkładu. Czerwienią lakmus i rozkładają węglany. Jeśli porównywać kwas np. benzoesowy z kwasem octowym, to zauważymy, że stała dysocjacji dla kwasów aromatycznych jest znacznie większa, niż dla alifatycznych:



Z powyższego widać, że kwas benzoesowy jest mocniejszy od octowego, że orto kwasy są silniejsze niż meta i para.

Redukując kwasy Zn lub elektrolitycznie, otrzymują się aldehydy, alkohole. Działaniem H stęż. otrzymuje się nawet węglowodory - reakcja ta odróżnia kwasy

aromatyczne od alifatycznych. Przez destylację z CaO można odszczepić grupę COOH . Kwasy karbonowe mogą przyłączyć H wprost do rdzenia, dając kwasy hydrowane:

kwasy czterohydrobenzoesowe $\text{C}_6\text{H}_9\text{COOH}$

kwasy 6 hydrobenzoesowe $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$

Poszczególne wyrazy kwasów jednozasadowych.

K w a s b e n z o e s o e s o w y $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
otrzymany po raz pierwszy w XVII wieku, jako produkt sublimacji żywicy benzoesowej.

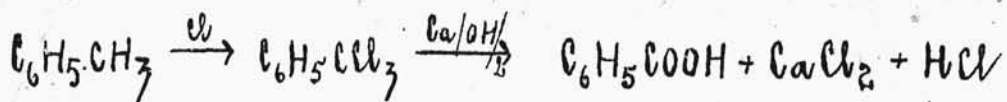
W 1775 r. otrzymał Scheele przez działanie $\text{Ca/OH}/2$ jego sól wapniową, a następnie czysty kwas. Budowa i skład chemiczny tego związku zostały wyjaśnione w 1832 r. przez Liebiga i Wöhlera; stwierdzili oni, że rodniki organiczne mogą zawierać tlen, że pochodne kwasu benzoesowego można zatem przedstawiać jako połączenie grupy $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ z Cl , NH_2 i t.d.

Kwas benzoesowy występuje w naturze w postaci estrów w żywicy benzoesowej, w balsamach, w borówkach, w różwinie.

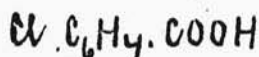
W moczu zwierząt trawożernych występuje jako

k w a s h i p p u r o w y $C_6H_5CONH.CH_2COOH$

Techniczne otrzymywanie polega na chlorowaniu toluolu na gorąco i na ogrzewaniu następnie z mlekiem wapiennem:

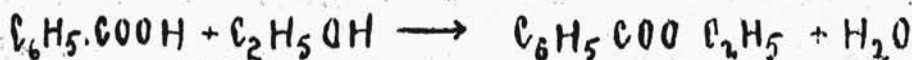


Produkt otrzymany w ten sposób nie jest czysty, gdyż przy chlorowaniu tworzą się chlorowcowe pochodne benzolu; obok więc C_6H_5COOH tworzy się też kwas parachlorobenzoesowy:



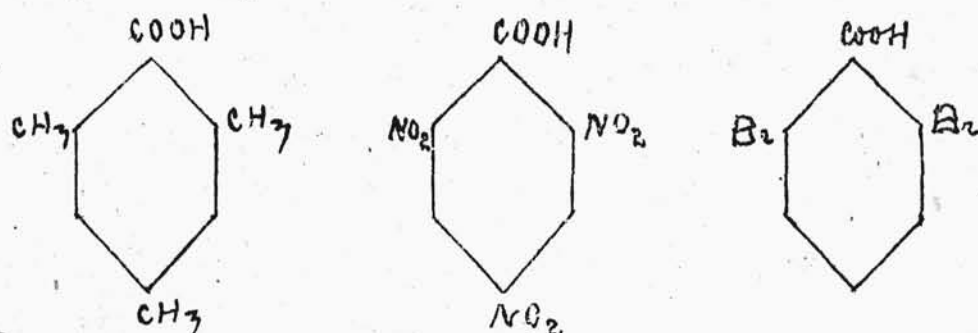
W lecznictwie ma zastosowanie czysty kwas benzoesowy, otrzymany przez sublimację żywicy sjamskiej. Stosuje się też przy fabrykacji barwników /błękit anilinowy/.

Pochodne kwasu benzoesowego. E s t e r y. Przez ogrzewanie kwasu benzoesowego z alkoholem wobec H_2SO_4 tworzy się ester etylowy kwasu benzoesowego, posiadający charakterystyczny zapach mięty:



Reakcja służy do wykrywania alkoholi w mieszaninach.

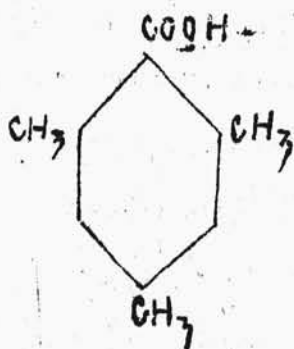
Estryfikacja jest utrudniona, jeśli wodory w pozycje orto zastąpione są przez jakiegokolwiek substytuty. Tak np.



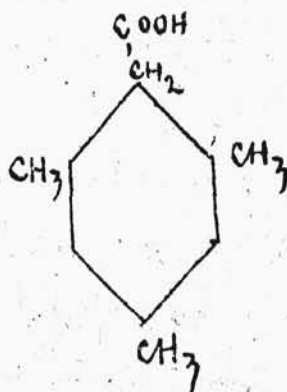
w powyższych związkach esteryfikacja nie zachodzi, lub też otrzymuje się minimalną wydajność.

V. Meyer badał szczegółowo powyższe własności: rozpuszczał on kwas benzoesowy w alkoholu, nasycił roztwór przy jednoczesnym studzeniu gazowym chlorowodorem, i pozostawiał w tym stanie przez 12 godzin; w innym wypadku gotował 3-5 godzin tenże kwas z alkoholem, zawierającym 3% kwasu solnego. W obydwu wypadkach otrzymał ester przy 90% wydajności; kiedy zaś zamiast kwasu benzoesowego użyte były ortopochodne to esteryfikacja - w tych samych warunkach prowadzona - nie zachodziła zupełnie. Z drugiej strony - kwas benzoesowy daje się łatwo esteryfikować wobec Na lub soli Ag z jodkiem metylu/ podobna metoda da się zresztą stosować do wszystkich kwasów/; jeśli teraz otrzymane estry poddawać zmydlaniu w jednakowych warunkach,

to okaże się, że estry kwasów, które trudno ulegają esteryfikacji, ulegają też trudno zmydleniu. V. Meyer tłumaczy zjawiska te warunkami przestrzennymi w cząsteczce: grupy, sąsiadujące z grupą COOH wypełniają przestrzeń i utrudniają dostęp grupie alkilowej. Jeśli jednakowoż uda się grupy alkilowe wprowadzić, to podlegają one tym samym prawom, t.j. dostęp do nich jest utrudniony. Zjawiska te występują jednak przy reakcjach, przebiegających wolno; przy reakcjach, zachodzących szybko, wpływ ten jest nieznaczny. Na poparcie powyższego można przytoczyć fakt, że kwas mezytylomrówkowy:



esteryfikacja nie ulega podczas, gdy kwas mezytylooctowy, w którym grupa COOH jest odsunięta od substytutenta w pozycji orto:



esteryfikacji łatwo ulega.

Wielkość wpływu hamującego esteryfikację, a więc wielkość zajmowanej przez substytuenty w pozycji orto przestrzeni, zależy od rodzaju substytutów, przyczem jest rzeczą charakterystyczną, że grupy o małych ciężarach cząsteczkowych:

CH_3 - 15

OH - 17

F - 19

wywierają mniejszy wpływ hamujący, aniżeli grupy o większych ciężarach cząsteczkowych:

Cl - 35,5

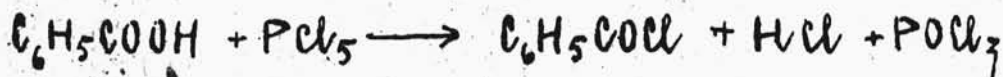
NO_2 - 46,0

Br - 80,0

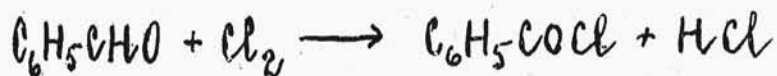
I - 126,9

W pierwszym wypadku esteryfikacja - aczkolwiek z małą wydajnością - zachodzi, w drugim wypadku nie zachodzi zupełnie.

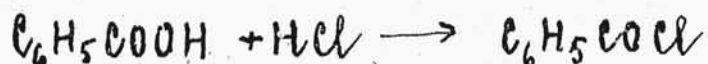
Chlorek benzoylu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ otrzymuje się przez działanie PCl_5 na kwas benzoowy:



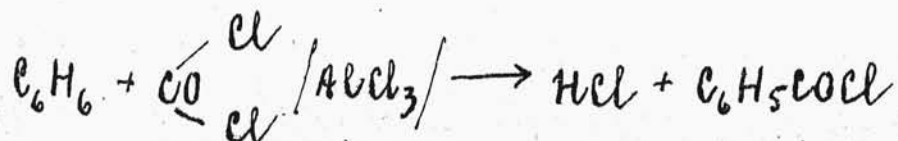
lub przez działanie chloru na aldehyd benzoowy /metoda techniczna/:



lub też przez działanie gazowego chlorowodoru na kwas benzoowy wobec P_2O_5 , jako środka odwadniającego:



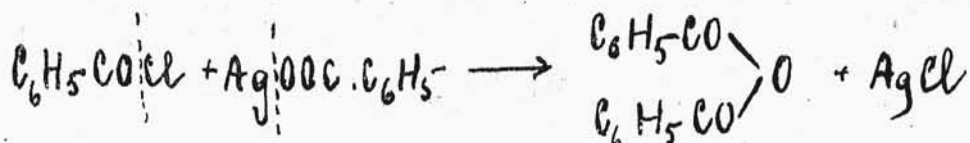
Metoda Kraffa polega na działaniu fosgenem wobec AlCl_3 na benzol:



Chlorek benzoilu jest ważnym i najczęściej stosowanym odczynnikiem w chemii organicznej, pozwala bowiem łatwo wprowadzać rodnik benzoilowy do związków zawierających grupy OH , NH_2 , NH przez podstawienie ich grupy do wykrywania tych grup; jest bardziej odporny na działanie H_2O i alkalii, niż analogiczny związek tłuszczowy CH_3COCl . Dzięki tym właściwościom stosuje się go w reakcji benzoilowania Schotten - Baumana, polegającej na wprowadzeniu rodnika benzoilowego przez zmieszanie danego związku z chlorkiem benzoilu i kłócenie z NaOH .

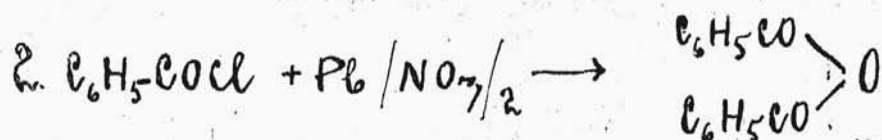
Bezwoleńnik benzoowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ otrzymuje się z benzoesanem srebrnym przez działanie

nań chlorkiem benzoilu:



albo z azotanu ołowiu i chlorku benzoilu:

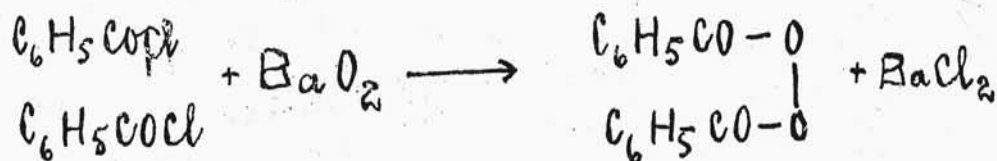
/albo azotynu sodu/



Jest to związek trwały; pod wpływem wody rozkłada się dopiero przy gotowaniu, dając dwie cząsteczki kwasu benzoowego.

Nadtlenek benzoowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}/_2\text{O}_2$

otrzymuje się przez działanie BaO_2 lub H_2O_2 na chlorek benzoilu w alkalicznym roztworze:



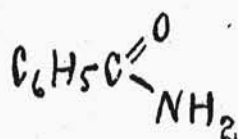
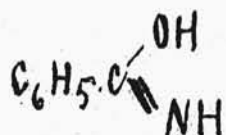
Jest to ciało stałe, łatwo oddające tlen, służy przeto jako środek dezynfekcyjny.

Benzamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ otrzymuje się przez działanie amoniaku na chlorek benzoilu lub chlorku moczniaka na benzol (w obecności AlCl_3).



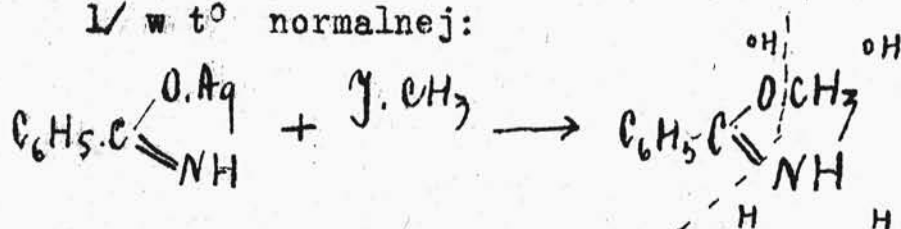
Jest to, jak widać, amin kwasu benzoesowego.

Związkowi temu można przypisywać dwa wzory:



Jezeli bowiem na benzamid działać metalem, podstawiając nim jeden wodór, a następnie na wytworzoną sól - haloidkiem alkilowym, to zależnie od t^o reakcji, otrzymuje się 2 różne izomery:

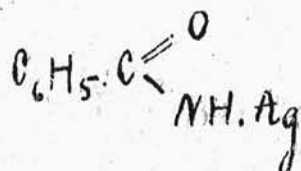
1/ w t^o normalnej:



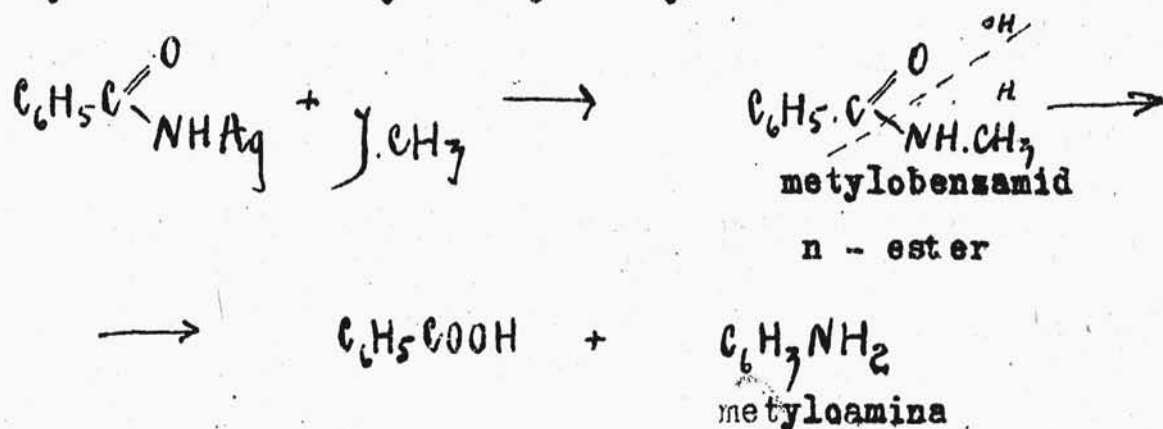
o- ester metylowy benzoimidu

Budowę taką potwierdza fakt, że ester ten przez zmydlenie daje $C_6H_5.COOH$, CH_3OH i NH_3 , - nie dając metyloaminy.

2/ w 100° powstaje związek:

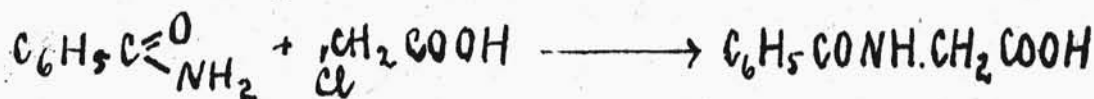


że taki a nie inny wzór należy mu przypisać, wynika stąd, że przez działanie CH_3I i zmydlenie otrzymuje się kwas benzoowy i metylaminę:

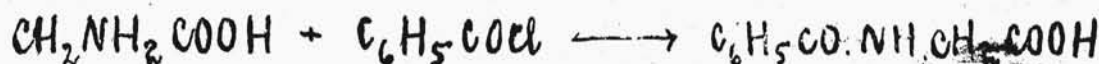


Zależnie więc od t^o benzamid tworzy dwa różne typy estrów: 1/ t l e n o - e s t e r, gdzie grupa CH_3 znajduje się przy tlenie i 2/ n i t r o - e s t e r, gdzie grupa CH_3 znajduje się przy N.

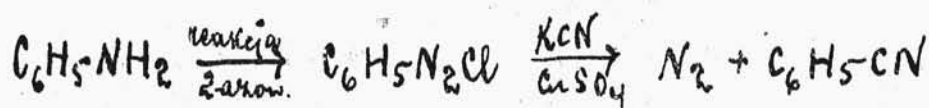
Kwas hipurowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.CH}_2\text{COOH}$ jest pochodnym benzamidu, gdzie jeden wodór podstawiony jest grupą $-\text{CH}_2\text{COOH}$, otrzymuje się, działając na benzamid kwasem chlorooctowym:



lub z glikokolu przez benzoilowanie:



Benzonitryl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ otrzymuje się z aniliny:



lub z kwasu benzoesowego przez destylację z siarkocjan-
kiem ołowiu:

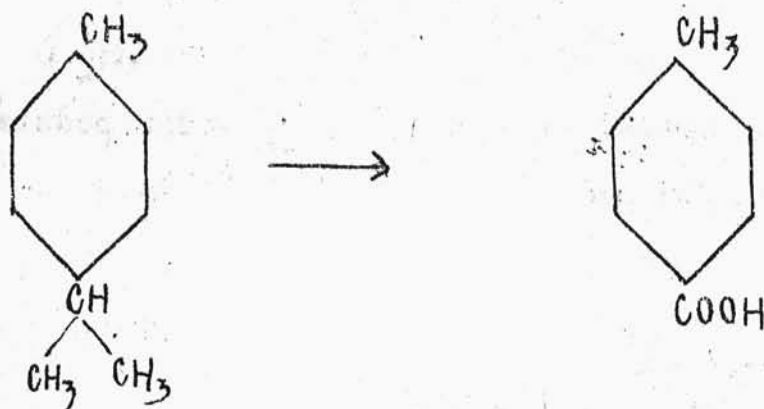


Jest to ciecz o zapachu gorzkich migdałów

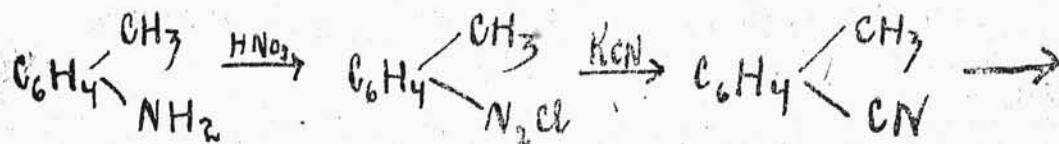
Homologi kwasu benzoesowego.

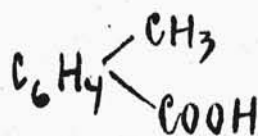
Kwasy toluilowe $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{COOH}$

Zgodnie z teorią: - 3 izomery. Kwas para-toluilowy
łatwo otrzymać z żywiołu, które zawierają cymol:



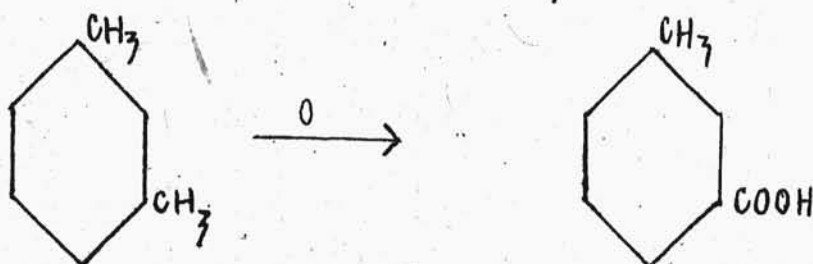
Kwasy orto i meta otrzymuje się z odpowiednich
toluidyn:





kwas ortotoluidowy

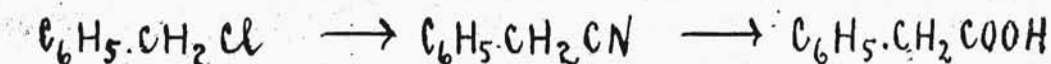
Meta - kwas można otrzymać z meta - ksylolu, utleniając ostrożnie rozcieńczonym HNO_3 .



Wyższe homologe. Kwas mezytylenowy /dwumetylobenzoesowy/ otrzymuje się przez łagodne utlenienie mezytylenu:



Kwas fenylo - o - c t o w y ma charakter alifatyczny; otrzymuje się go też analogicznie do kwasów alifatycznych:



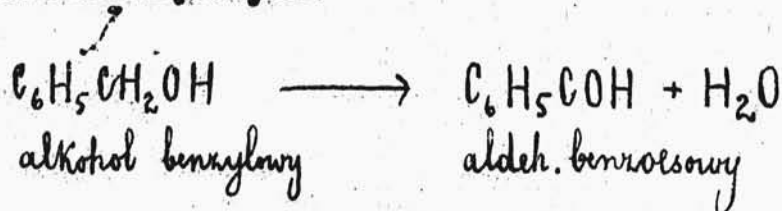
chlórek benzylu cyanek benzylu kw. fenylloctowy

Przy utlenianiu przechodzi w kwas benzoesowy.

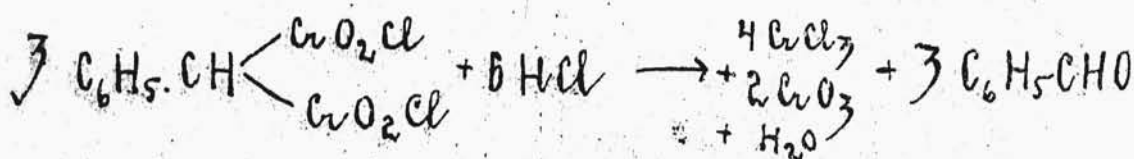
A l d e h y d y a r o m a t y c z n e.

Są to związki zawierające grupę COH bezpośrednio przyłączoną do pierścienia benzolowego.

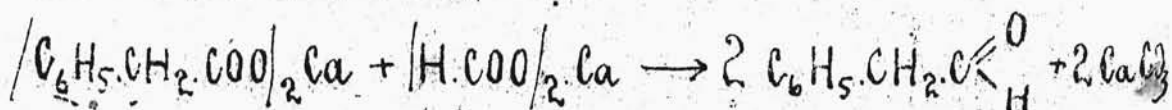
Metody otrzymywania: 1/ Przez utlenienie alkoholi pierwszorzędowych:



2/ przez działanie chlorku chromyłu CrO_2Cl_2 na węglowodory /reakcja Etard'a/; tworzą się związki adycyjne, które się rozkładają pod wpływem wody:



3/ przez destylację soli wapniowych odpowiednich kwasów z mrówczanem wapniowym:



4/ z chlorowcowych pochodnych /w łańcuchu bocznym/ przez gotowanie z wodą w obecności CaCO_3 , żelaza lub