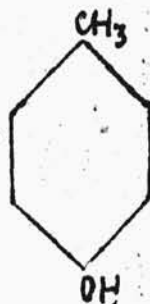
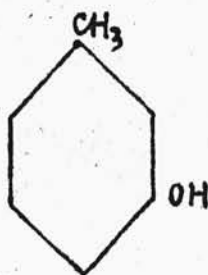
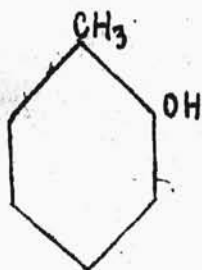


F e n o l e

Związki, zawierające w pierścieniu benzolowym grupę OH zamiast H, noszą nazwę fenoli.



Jeseli grupa OH zastępuje wodór w łańcuchu bocznym, to związki te - alkohole - posiadają charakter alifatyczny, np. $C_6H_5CH_2OH$; pierwsza zaś grupa związków posiada charakter wybitnie aromatyczny. Pochodne fenolu: Krezole /orto, meta i para/:



Ksylenole $/CH_3/2.C_6H_5.OH$ i mezytole $/CH_3/3.C_6H_5.OH$ rozpatrzmy później, zajmą się uprzednio fenolami jednowartościowymi, t.j. zawierającymi jedną grupę OH.

Metody otrzymywania fenoli jednowartościowych:

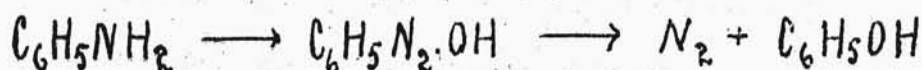
1/ Technicznie otrzymuje się przy suchej destylacji węgla zarówno brunatnego jak i kamiennego.

2/ Przez stapianie soli kwasów sulfonowych z wodorotlenkami /reakcja Würtz'a, Kekulé'go i Dusart'a/:

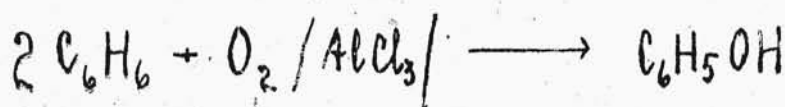


Metoda ta posiada zastosowanie techniczne; można w ten sposób otrzymać i wyższe fenole;

3/ ze związków aminowych przez rozkład powstałych związków dwuazowych:

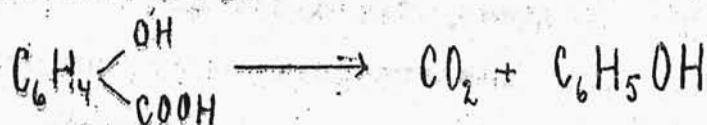


4/ przez bezpośrednie utlenienie benzolu wobec AlCl_3 , jako katalizatora:

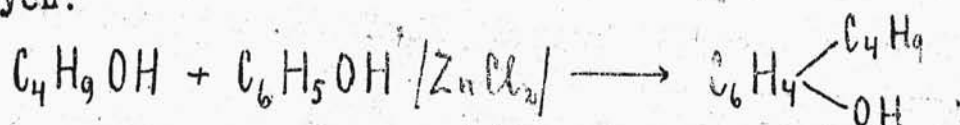


Wydajności słabe. -

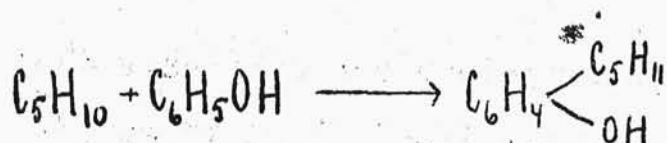
5/ z oksykwasów t.j. związków, zawierających w pierścieniu grupy OH i COOH :



Wyższe homologi fenolu, posiadające złożony łańcuch boczny, otrzymuje się przez działanie na fenol alkoholami tłuszczowymi w obecności środków odwadniających:

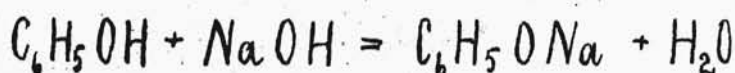


lub też przez działanie alkenami w obecności stęż. H_2SO_4



Własności fizyczne. Fenole są to zazwyczaj związki, łatwo krystalizujące, łatwo topliwe, częściowo już w temperaturze zwykłej ciekłe, destylują bez rozkładu, posiadają charakterystyczny zapach. W wodzie częściowo rozpuszczalne; ze wzrastaniem ciężaru cząsteczkowego zmniejsza się rozpuszczalność. Posiadają szerokie zastosowanie, jako środek antyseptyczny. -

Własności chemiczne. Przez działanie na fenole wodorotlenków otrzymuje się fenolany:



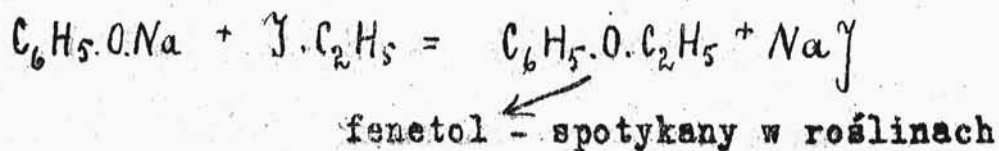
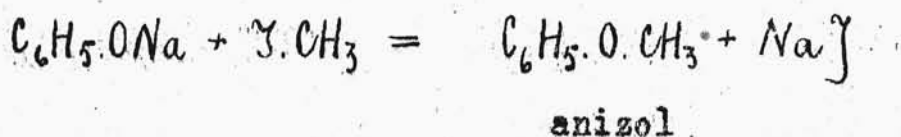
Różnią się tem od alkoholów, że są bardziej odporne na działanie wody, posiadają zatem charakter soli; grupa OH w fenolu posiada charakter kwaśny, podczas gdy ta sama grupa w alkoholach posiada charakter raczej zasadowy. Alkoholany nie dają się otrzymać działaniem NaOH, lecz działaniem metalicznego sodu:



(Własność ta służy za podstawę do wydzielania fenoli przy destylacji węgla, gdyż przez działanie NaOH przeprowadza się fenole i jego homolögi w rozpuszczal-

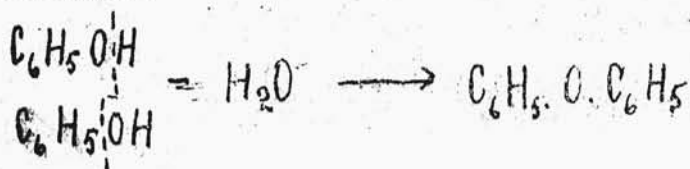
ne fenolany, z których następnie przez działanie CO_2 lub H_2SO_4 otrzymuje się wolny fenol. Jest to metoda techniczna otrzymywania fenoli ze smoły pogazowej.)
Pozatem, na kwaśny charakter grupy OH fenolu wskazuje jeszcze ta okoliczność, że w t° wrzenia wydziela on CO_2 i węglanów. Nosi też nazwę k w a s u k a r b o l o w e g o.

Fenol reaguje łatwo z chlorowcami metylowymi, dając etery:

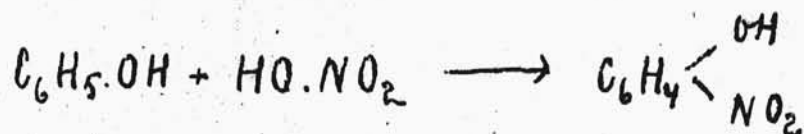
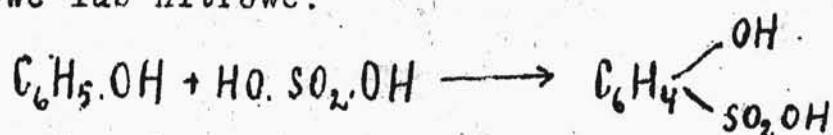


Etery te łatwo ulegają zmydleniu pod działaniem HCl i $\text{H}\gamma$; nie dają się zmydlić zapomocą alkalji.

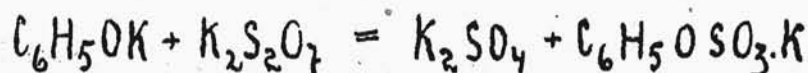
Znane są też etery czysto aromatyczne; otrzymać je znacznie trudniej od mieszanych; można je otrzymać np. przez działanie środków odwadniających w wysokiej temperaturze:



Estry fenolowe. Podczas gdy alkohole pod wpływem H_2SO_4 i HNO_3 łatwo ulegają estryfikacji, fenole dają pod wpływem tychże środków odpowiednie pochodne sulfo- nowe lub nitrowe:

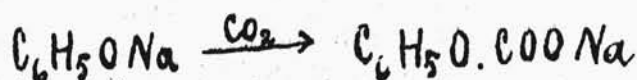


otrzymuje się zatem nie ester, a jak w pierwszym przykładzie, kwas fenolosiarczany, w którym grupa SO_3H zastępuje miejsce jednego wodoru w jądrze. Eter kw. siarkowego nie jest znany w stanie wolnym, znana jest natomiast jego sól potasowa, którą łatwo ^{otrzymać} przez działanie pyrosiarczanu potasowego na odpowiedni fenolan:



Znaleziono go w moczu człowieka i zwierząt trawożernych, wraz z analogicznym kwasem krezolo - siarczanym.

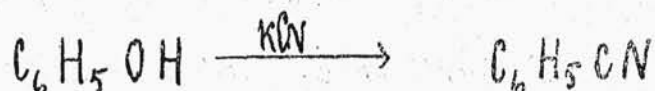
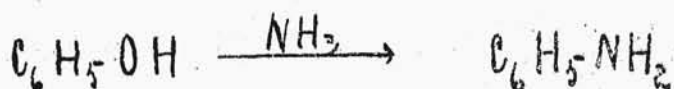
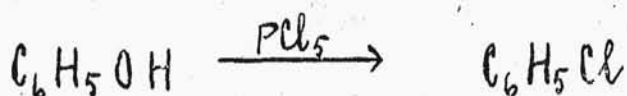
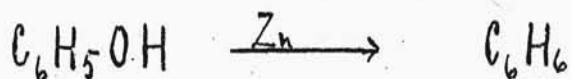
Ester fenolowęglowy otrzymuje się z fenolanu w postaci soli:



ogrzewany pod ciśnieniem przechodzi w sól oksykwasu:

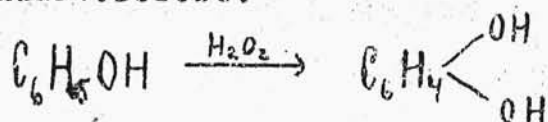


Grupa hydroksylowa fenolu jest bardzo podatna do przemian, może też być łatwo zastępowana wodorem lub grupami NH_2 , CN i t.p.



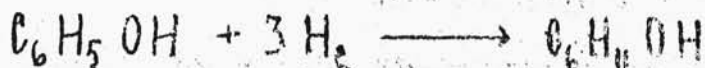
Przez zmydlenie tego ostatniego związku otrzymamy $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ kwas benzenowy.

Przez utlenienie fenolu H_2O_2 otrzymujemy fenole dwuwartościowe:



Podobny proces zachodzi przy topieniu z NaOH .

Przez redukcję w obecności Ni otrzymuje się heksahydrofenol:



Poszczególne wyrazy. F e n o l czyli oksybenzol C_6H_5OH odkryty został przez Runge w 1834 r. w smołe pogazowej w ilości 0,4 - 0,5%. Laurent otrzymał go w stanie krystalicznym i nazwał go wodzianem fenolu, albo kwasem fenolowym / po grecku feno - świecą/. W 1867 Lister zastosował go po raz pierwszy, jako środek antyseptyczny. - Ze smoły pogazowej wyciąga go się zapomocą $NaOH$, a na utworzone w ten sposób fenolaty działa się H_2SO_4 lub CO_2 ; otrzymany w ten sposób olej ciemny poddaje się destylacji frakcyjnej, przekrystalizowaniu, przyczem otrzymuje się chemicznie czysty produkt w postaci kryształów.

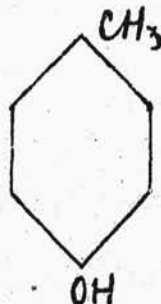
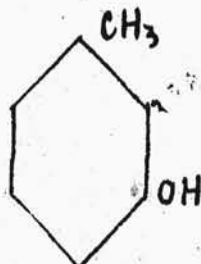
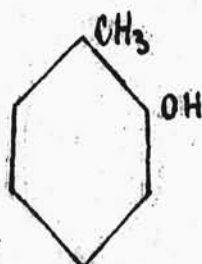
Reakcje charakterystyczne: 1/ przesrebrzasty roztwór fenolatu potasowego daje z $FeCl_3$ zabarwienie fioletowe; 2/ z wodą bromową daje charakterystyczny osad krystaliczny trójbromku fenolu. -

Na powietrzu wilgotnym fenol staje się ciekłym, tworząc roztwór wody w fenolu /acidum carbolicum liquefactum - kwas karbolowy/. 1 część wody rozpuszcza 3 części fenolu, 1 część fenolu rozpuszcza 15 części wody. Fenol stały lub stężony działa silnie gryząco, znieczula skórę, tworząc białe plamy. Zazyty wewnątrz jest silną trucizną; jako antidotum służy cukrzany wapnia lub Na_2SO_4 , tworzący się wówczas kwas fenylo - siar-

czany lub jego sól sodowa/. W praktyce stosuje się jako roztwór 1 - 3%. Posiada olbrzymie zastosowanie przy fabrykacji kwasu salicylowego, kwasu pikrynowego, fenacetyny i całego szeregu barwników. -

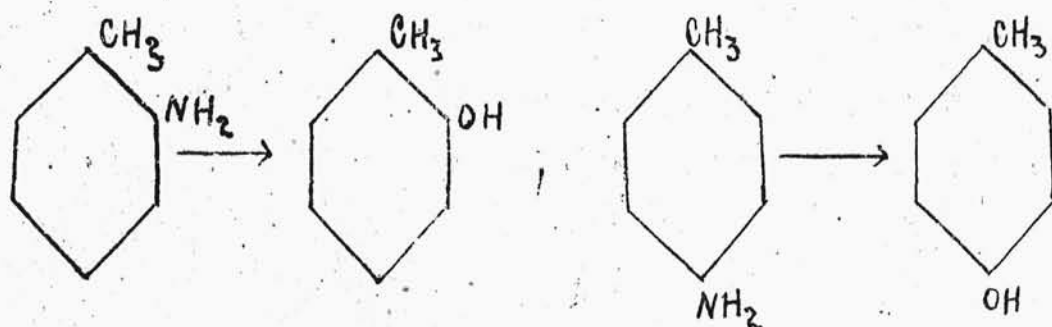
Pochodne fenoli

K r e z o l e - /metylooksybenzole/. Izomerów 3

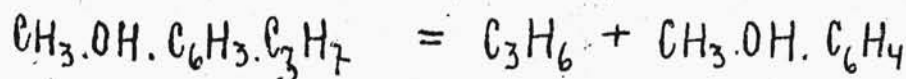


Mieszanina tych krezoli znajduje się w smole pogazowej z węgla kamiennego w ilości 2 do 3%, z węgla brunatnego 3 do 5%. Produkt surowy jest cieczą oleistą; stosuje się jako środek dezynfekcyjny /sapokarbol, lizol, solweol/. Krezol jest silniejszym środkiem antyseptycznym, niż fenol. Zwykły produkt handlowy zawiera zawsze naftalin, wskutek czego nie rozpuszcza się całkowicie w wodzie; czystym łatwo w wodzie rozpuszczającym się produktem jest t.zw. trójkrezol, otrzymywany z mieszaniny krezolów, zanieczyszczonych naftalinem, przez działanie NaOH , w którym krezole łatwo się rozpuszczają, naftalin zaś nie rozpuszcza się. Przez zwykłą filtrację można je oddzielić.

Metody otrzymywania: 1/ ze związków nitrowych, otrzymanych przez działanie HNO_3 na toluol; przez redukcję grup NO_2 otrzymuje się mieszaninę orto i para toluidyny, które poddane reakcji dwuazowej przechodzą w orto i para - krezole:

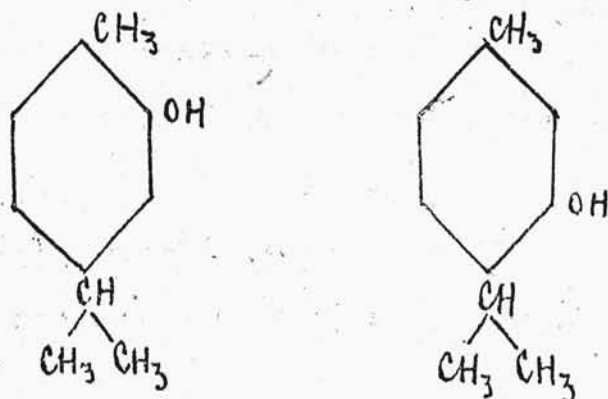


2/ Meta - krezol otrzymuje się przez destylację tymolu z P_2O_5 :



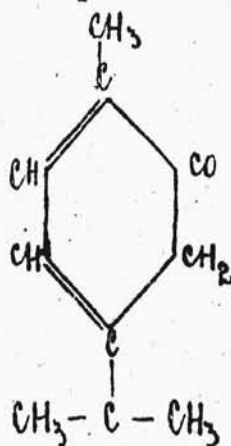
Krezol występuje w moczu człowieka i zwierząt trawozernych w postaci odpowiednich kwasów; mocz koński zawiera do 85 % parakrezolu.

Wyższe homologe: Karwakrol i tymol

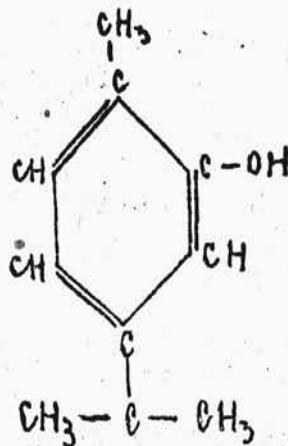


Są w blizkim związku z kamforami i terpenami. Posiadają budowę wskazaną, gdyż karwakrol przez destylację z P_2O_5 odszczepiając propylen, daje orto - krezol, tymol zaś w tej samej reakcji daje meta - krezol.

Karwakrol otrzymuje się z olejku o r i g a n u m gdzie znajduje się w ilości 80 % lub też z k a r w o n u /w roślinie *Carum Carvi*/, który jest izomerem karwakrolu; reakcja ta polega na przegrupowaniu wewnętrznem w cząsteczce i przesunięciu podwójnego wiązania:



Karwon



Karwakrol

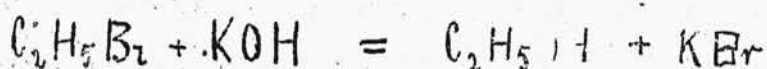
Przegrupowanie zachodzi pod wpływem ogrzewania z $NaOH$, bądź z kwasem ortofosforowym, bądź z tlenochlorkiem fosforu. Karwakrol można też otrzymać z kamfory przez ogrzewanie z γ ; jest to ciecz oleista, dająca z chłorcami reakcje barwne.

T y m o l występuje w olejku tymolowym i w olejku ajowanowym; otrzymuje się z owoców *Ptychotis Ajowan*

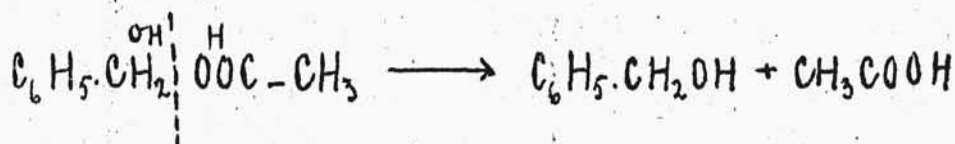
przez wyklócanie nasien z NaOH . Tymol posiada zapach macierzanki; stosuje się jako środek antyseptyczny w medycynie i do płukania ust.

Alkohole aromatyczne.

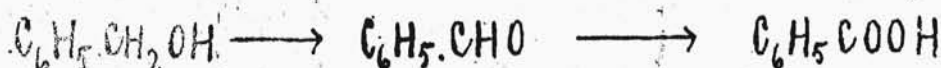
Są to związki, w których grupa OH zastępuje wodór w łańcuchu bocznym. Otrzymuje się podobnie, jak alkohole tłuszczowe:



Przez zmydlenie estru otrzymamy alkohol:



Alkohole aromatyczne posiadają te same cechy, co alkohole alifatyczne: 1/ przez działanie PCl_5 można zastąpić grupę OH jednym atomem Cl ; 2/ przez utlenienie otrzymuje się aldehydy, a następnie kwasy:



ald. benzoowy

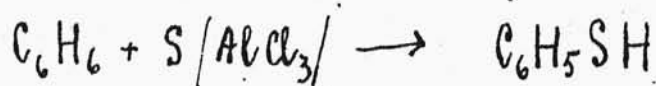
kw. benzoowy

Różnica między alkoholami aromatycznymi a tłuszczo-

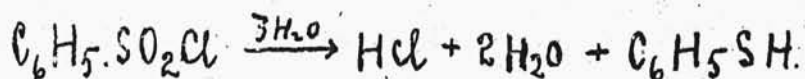
wemi polega na tem, że aromatyczne pod wpływem H_2SO_4 nie tworzą estrów, a z y w i c e, produkty bardzo złożone; nie rozpuszczają się też w alkaljach.

T i o f e n o l e .

Są to związki, które powstały z fenolu przez zastąpienie atomu tlenu przez siarkę. Otrzymuje się z fenoli przez działanie P_2S_5 lub z węglowodorów przez ogrzewanie z siarką w obecności $AlCl_3$:



Wydajności w powyższych metodach są słabe; lepsze wydajności daje metoda otrzymywania tiofenoli z chloru kwasu benzołosulfonowego przez redukcję: $/Zn + H_2SO_4/$

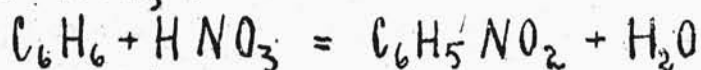


Zachowują się podobnie do merkaptanów alifatycznych. Działają bardzo silnie na skórę, zarówno w postaci cieczy, jak i pary.

Z w i ą z k i n i t r o w e .

Aby otrzymać pochodne nitrowe związków tłuszczo-

wych, działa się nie kwasem azotowym, a azotynem srebra na haloidki alkilowe, albowiem związki tłuszczowe pod wpływem HNO_3 ulegają utlenieniu. Inaczej ma się rzecz przy otrzymywaniu aromatycznych nitrowych związków: HNO_3 - co jest cechą dla węglowodorów tej grupy charakterystyczną, - nie działa utleniająco, dzięki czemu można otrzymywać nitrowe pochodne przez bezpośrednie działanie HNO_3 :

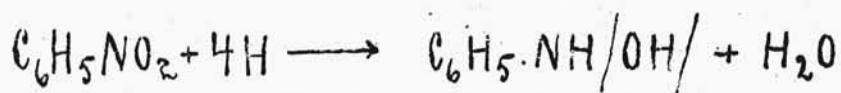


W ten też sposób otrzymał Mitscherlich w r. 1834 nitrobenzol po raz pierwszy. W przemyśle stosuje się mieszaninę HNO_3 i H_2SO_4 ; kwas siarkowy gra rolę środka odwadniającego.

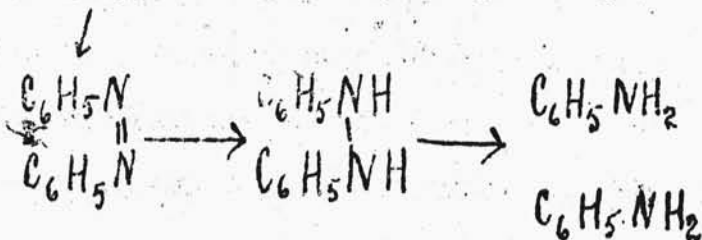
Od mocy kwasów, od temperatury, od rodzaju produktów wyjściowych, zależy ilość grup NO_2 , które można wprowadzić do pierścienia benzolowego. Już trzecia grupa NO_2 wchodzi z trudnością; w danym wypadku stosuje się mieszaninę HNO_3 i kwasu pyrosiarczanego. Homologi benzolu nitrują się łatwiej, niż sam benzol; mezytylen daje się nitrować już w zwykłej temperaturze, dając trójnitromezytylen. Ze grupą NO_2 znajduje się bezpośrednio przy C - dowodzi fakt, że grupa ta łatwo daje się redukować na grupę aminową. - Wszystkie związki nitrowe są bezbarwne lub słabo zabarwione na żółto; są to

częściowo ciecze, częściowo ciała krystaliczne o zapachu gorzkich migdałów, w wodzie są mało rozpuszczalne, łatwiej w alkoholu i w eterze. Z parą wodną są lotne, destylują bez rozkładu.

Ciekawem jest zachowanie się tych związków przy redukcji: zależnie od charakteru środków redukujących /kwaśne, obojętne, czy alkaliczne/ otrzymuje się różne produkty: np. przez ogrzewanie ze środkami redukującymi kwaśnymi:

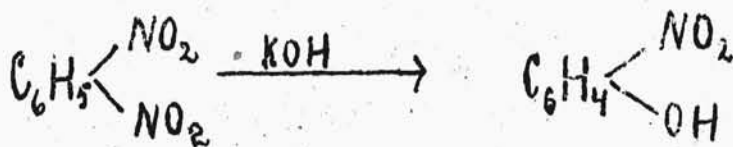


otrzymuje się fenylhydroksylaminę, która przez utlenienie daje azoksybenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ a przez stopniową redukcję tego związku powstają:

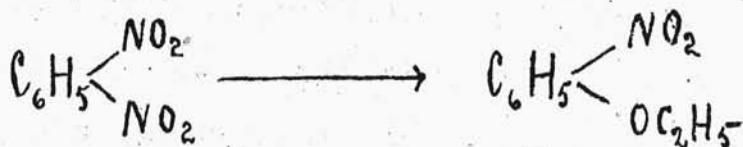


azobenzol hydrazobenzol anilina

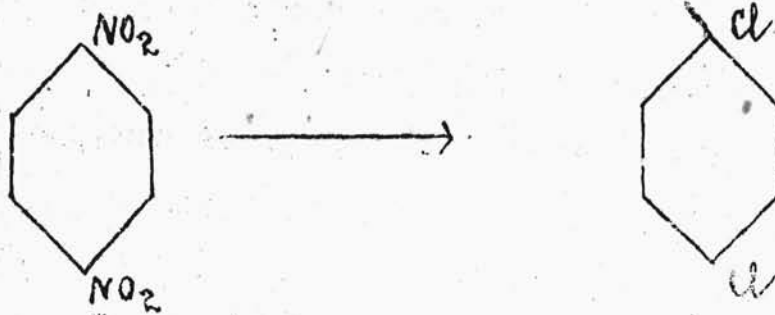
W jedninitrowych związkach grupa NO_2 nie posiada zdolności wymierzych; łatwiej dają się grupy NO_2 podstawić w związkach polinitrowych w wyższej temperaturze:



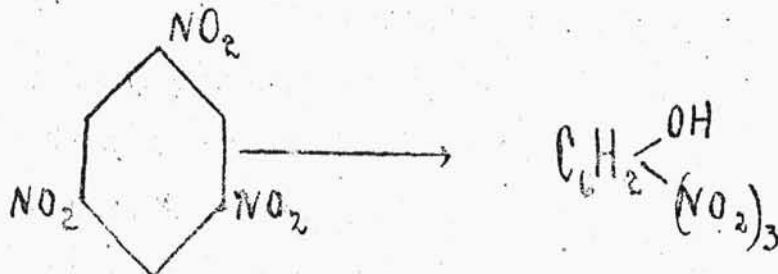
Tak samo przez gotowanie z alkoholem sodowym:



Przez działanie Cl lub Br na paranitrobenzol w 200° można obie grupy NO₂ wymienić na chlorowce:



Przez działanie K₃Fe(CN)₆ można utlenić trójnitrobenzol do kwasu pikrynowego

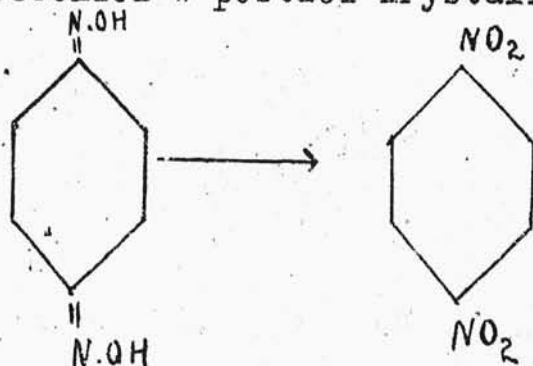


Nitrobenzol C₆H₅NO₂ otrzymany został po

raz pierwszy przez Mitscherlicha w 1834 r. przez działanie HNO_3 i H_2SO_4 na benzol. Metoda ta stosowana jest dotychczas w przemyśle: do benzolu wlewają mieszaninę stężonych kwasów HNO_3 i H_2SO_4 ; ciecz oleistą, która wypływa na wierzch, przemywa się wodą, a następnie poddaje destylacji z parą wodną. -

Nitrobenzol posiada charakterystyczny zapach gorzkich migdałów, dlatego też stosuje się, jako ciało zapachowe, przy fabrykacji mydła. Nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast dobrze w alkoholu i eterze. Pary jego są silnie trujące. W technice stosuje się między innymi do fabrykacji aniliny, w praktyce laboratoryjnej używa się jako rozpuszczalnik.

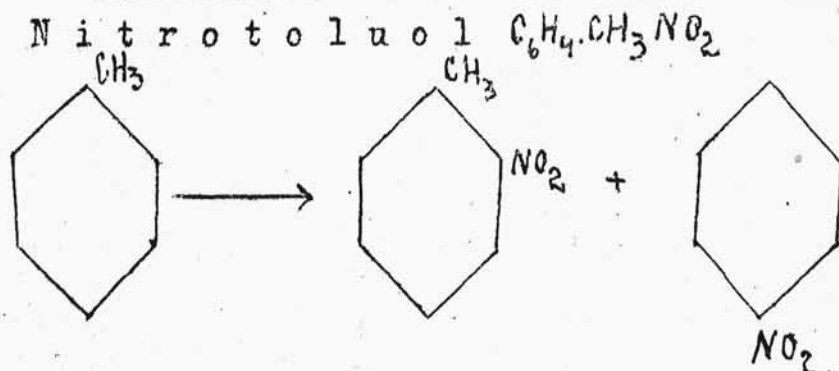
Metanitrobenzol otrzymuje się przez dłuższe nitrowanie obok orto i para. W celu otrzymania ortonitrobenzolu używa się odpadków z fabrykacji metanitrobenzolu i traktuje się wrzącym H_2SO_4 wprowadzając jednocześnie 5 -krotną ilość HNO_3 ; otrzymuje się w ten sposób ortonitrobenzol w postaci krystalicznej.



Odmianę para otrzymuje się przez utlenienie para - chinonoksimu.

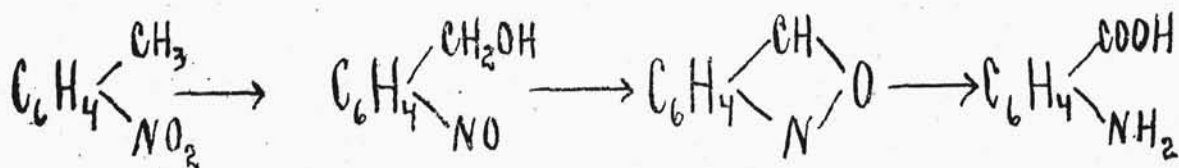
Związek ten otrzymuje się z hydroksylaminą, który przez wydzielenie H_2O daje podwójny oksyamin.

Nitrowe pochodne homologów benzolu.

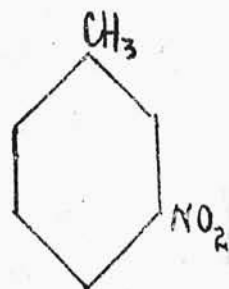
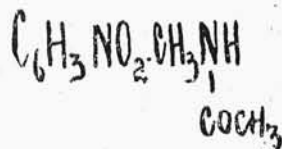
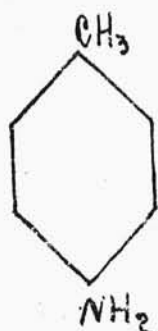


Przez działanie HNO_3 na toluol otrzymuje się mieszaninę orto i para - nitrotoluolu. Orto - pochodny jest ciekły, para - stały.

Związek ten pod wpływem alkalii daje najprzód alkohol nitrozobenzylowy, który tracąc cząsteczkę wody, przechodzi w antranil, następnie w kwas antranilowy:

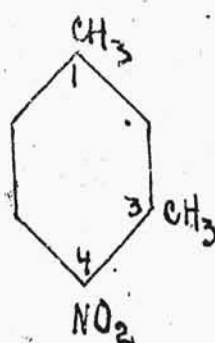


Do nitro^{tol}toluolu można też dojść, biorąc jako produkt wyjściowy para - toluidynę:



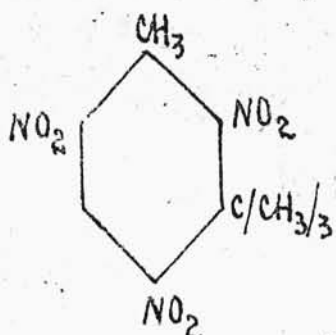
meta - nitrotoluol

Nitroksylol otrzymuje się w technice przez nitrowanie ksylolu.



Produkt techniczny jest mieszaniną trzech odmian, w której przeważa meta - nitroksylol.

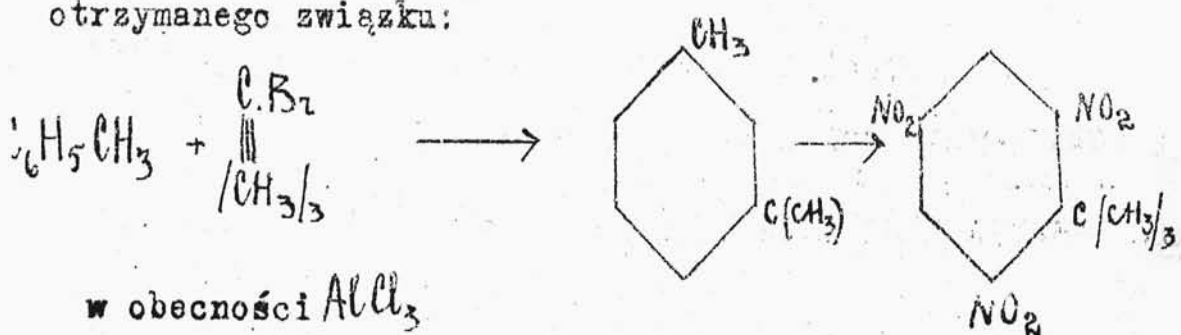
Ważne znaczenie posiada też trójnitro - trzeciorzędowy - butyl - toluol



otrzymany syntetycznie w 1890 r. przez Baur'a; stosuje się jako piżmo /piżmo Baur'a/.

Otrzymuje się przez działanie trzeciorzędowym bromkiem butylu

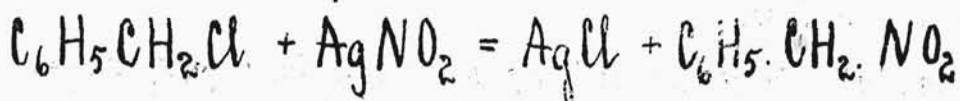
na toluol wobec $AlCl_3$ i następnie przez nitrowanie otrzymanego związku:



Pochodne nitrowe, zawierające grupę
w łańcuchu bocznym.

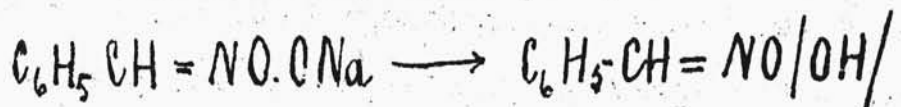
Fenilo nitrometan $C_6H_5CH_2NO_2$ istnieje w dwóch odmianach:

1/ jeżeli otrzymać go z chlorowcowych pochodnych, przez działanie $AgNO_3$



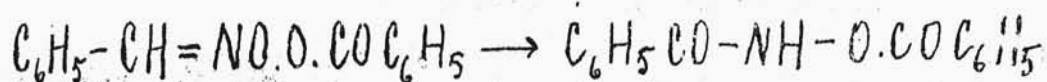
to jest on ciałem ciekłym, przyczem wodne jego roztwory z $FeCl_3$ nie reagują;

2/ jeżeli zaś działać alkoholanem sodowym C_2H_5ONa to otrzymamy sól $C_6H_5CH=NO.ONa$ którą przez zastąpienie Na na wodorem, można przeprowadzić w kwas:



Związek ten jest ciałem krystalicznym i wodne jego roztwory z $FeCl_3$ reagują. Druga odmiana nosi nazwę odmiany *a c i*; kwas ten z krystalicznej odmiany łatwo przechodzi w odmianę ciekłą. Że w pierwszej odmianie istnieje grupa nitrowa, jako taka, dowodzi fakt że można ją zamienić na grupę NH_2 . Istnienie zaś grupy OH w drugiej odmianie jest niewątpliwe, albowiem odmiana ta reaguje z izocjanianem fenolu (odczynnik na grupę OH), gdy inne związki nitrowe własności tych nie posiadają; poza-

tem przez działanie chlorku benzoilu otrzymuje się kwas dwubenzohydroksimowy:



Związki, które mają tę własność, że przy łączeniu się z metalami tworzą odmianę *a c i*, noszą nazwę *p s e u d o k w a s ó w*.

Przejęcie jednej odmiany w drugą daje się łatwo zaobserwować w niektórych związkach, dzięki różnicy zabarwienia, np. odmiana *a c i* jest żółta, a normalny nitrofenilonitromotan jest bezbarwny; przy przechodzeniu jednej odmiany w drugą następuje stopniowa zmiana barwy. Różnem też jest przewodnictwo elektryczne: jeśli mierzyć przewodnictwo prądu elektrycznego natychmiast po dodaniu HCl i następnie drugi raz parę minut później, to okaże się, iż w pierwszym przypadku przewodnictwo jest znacznie wyższe niż w drugim. Wynika to stąd, że odmiana *a c i* rzeczywiście posiada charakter kwasowy /dobrze przewodzi prąd elektryczny/, zaś normalna odmiana nie wykazuje własności kwasowych.

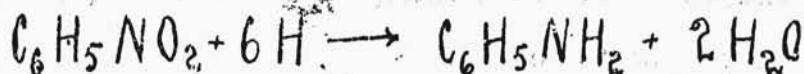
Cechy charakterystyczne pseudo - kwasów: 1/ jeśli sól np. sodową zadać równoważną ilością kwasów, to wydzielony wolny pseudokwas przechodzi powoli w odmianę normalną, taka sama powolność ma miejsce przy zubożeniu

nianiu ługami.

2/ pseudokwasy nie przyłączają amoniaku, wówczas gdy kwasy istotne w roztworze benzolu natychmiast przyłączają suchy NH_3 , dając nierozpuszczalne sole amonowe.

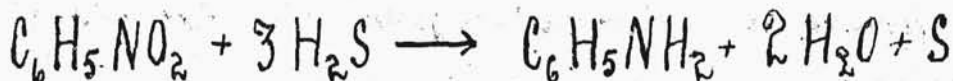
Aminy aromatyczne:

Otrzymuje się przez redukcję nitropochodnych:



Ze względu na łatwość redukcji nitropochodnych aromatycznych, są ^{one} znacznie dostępnejsze, niż aminy alifatyczne. Związki te są produktem wyjściowym przy fabrykacji całego szeregu barwników, dlatego też w tej gałęzi przemysłu mają pierwszorzędne znaczenie.

Zinin w 1842 r. otrzymał po raz pierwszy anilinę przez redukcję siarkowodorem nitrobenzolu w alkoholowym roztworze i w obecności NH_3



Metoda ta obecnie stosuje się tylko przy częściowej redukcji związków wielonitrowych, a to ze względu na łagodne działanie redukcyjne siarkowodoru.

Léclapart /1852 r./ stosował kwas octowy i opilki