

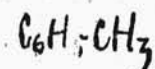
budowę ma hydrazyna.

Związki o nienasyconym łańcuchu bocznym.

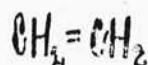
Są to produkty podstawienia wodoru w benzolu rodni-
kiem nienasyconych węglowodorów; można je też uważać ja-
ko pochodne węglowodorów nienasyconych, w których atom
H zastąpiony jest grupą fenolową:



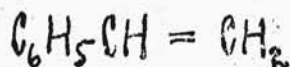
metan



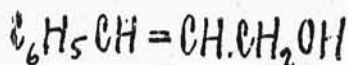
toluol



etylen

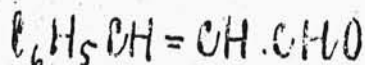


styrol = fenyletylen

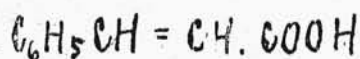


alkohol cynamonowy

alk. fenylalilowy



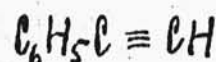
aldehyd cynamonowy



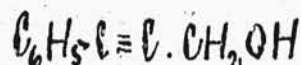
kwas cynamonowy



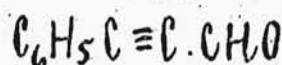
acetylen



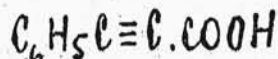
fenylacetylen



alkohol fenyl-
propargilowy



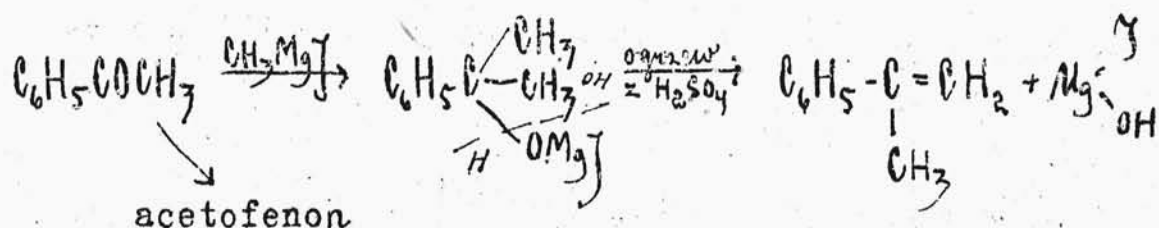
ald. fenyl-
propargilowy



kw. fenylpropio-
lowy.

A. Szereg etylenowy.

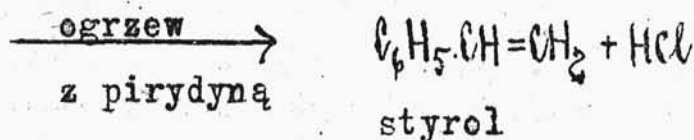
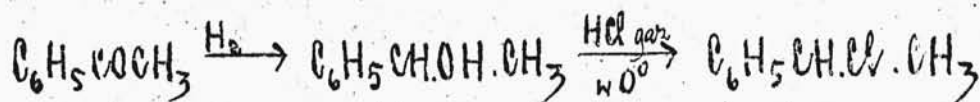
Ogólna metoda otrzymywania tych związków polega na zastosowaniu reakcji Grignard'a:



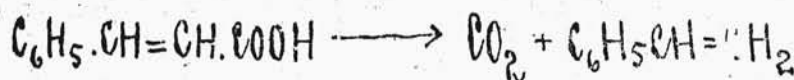
F e n y l e t y l e n $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ znajduje się w smole pogazowej obok ksyloli oraz w styraksie, soku drzewa Liquidander orientalis, stąd też nosi nazwę s t y r o l u.

Syntetycznie otrzymuje się:

1/ z acetofenonu:



2/ przez destylację powolną kwasu cynamonowego:



Związki tej grupy, jak to wynika z ich składu, mają charakter zarówno związków aromatycznych, jak i nienasyconych. Przyłączając wodór, przechodzą w związek

• nasyconym łańcuchem bocznym $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Przyłączają

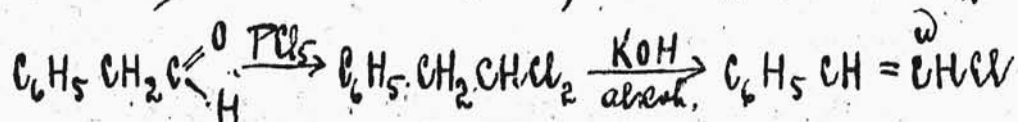
również chlor, który może zastępować H bądź w grupie CH_2 , dając t.zw. ω - chlorostyrol



bądź też w grupie CH, dając t.zw. α - chlorostyrol:



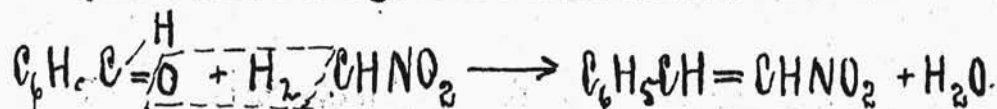
Otrzymuje się je przez działanie PCl_5 na acetonfenon / α - chlorostyrol / i na aldehydy / ω - chlorostyrol /:



Styrol pod wpływem dymiącego HNO_3 przechodzi w nitropochodne - ω - nitrostyrol:



Ten sam związek można otrzymać przez kondensację aldehydu benzoesowego z nitrometanem:

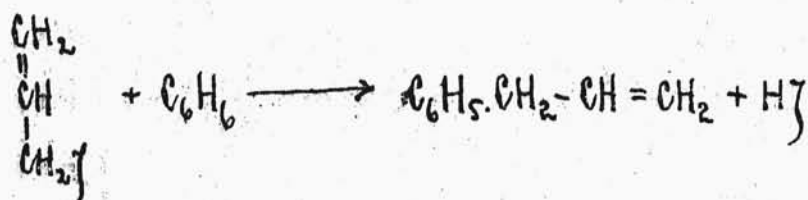


Reakcja ta dowodzi, iż otrzymany działaniem HNO_3 nitrostyrol jest o m e g a nitrostyrole

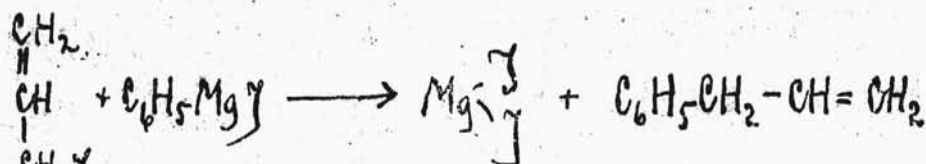
Przez ogrzewanie lub pod wpływem działania słońca

styrol polimeryzuje, przechodząc w meta-styrol

Allilobenzol $C_6H_5CH_2-CH=CH_2$ jest związkiem nienasyconym, zawierającym 3 atomy C w łańcuchu bocznym. Otrzymuje go się przez działanie jodku allilowego /pochodny gliceryny/ na benzol:



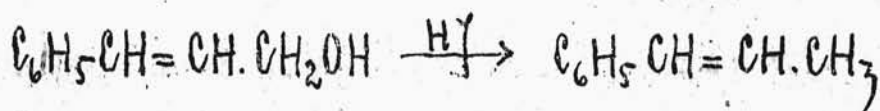
lub też przez działanie odczynnika Grignard'a:



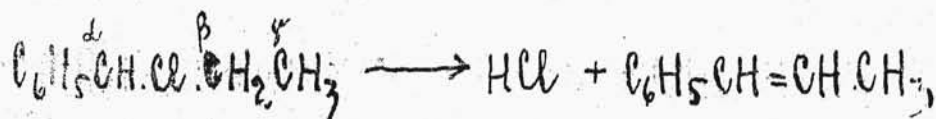
1,2 o a l l y l o b e n z o l /Propenylobenzol/

$C_6H_5CH=CH-CH_3$ /jest izomerem allylobenzolu/

otrzymuje się przez redukcję alkoholu cynamonowego:

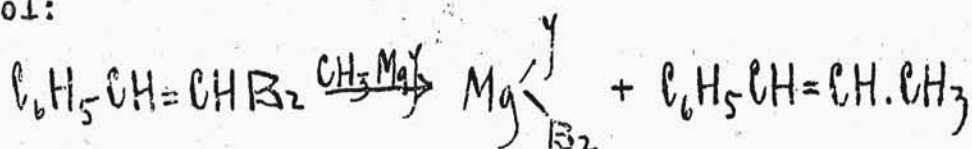


lub przez ogrzewanie α - chloro - propylobenzolu z pirydyną, która odciąga HCl:



lub przez działanie jodkiem metylomagnezowym na bromo

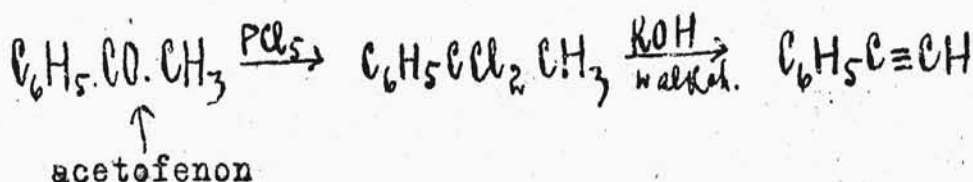
styrol:



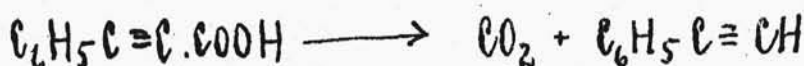
Szereg acetylenowy.

Fenylacetylen $C_6H_5C \equiv CH$ otrzymuje się:

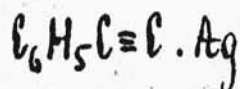
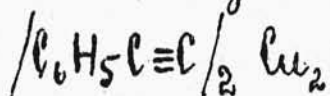
1/ z metylofenyloketonu:



2/ z kwasu fenylpropionowego przez ogrzewanie:



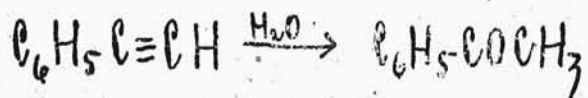
Analogicznie do alkilowanego acetyleny, daje fenylacetylen z Cu i Ag sole:



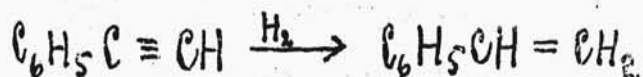
Sól miedziowa pod wpływem alkoholowego roztworu NH_3 daje dwufenyldwuaacetylen
 $C_6H_5C \equiv C - C \equiv CC_6H_5$

Analogicznie do acetylenków szeregu tłuszczowego aromatyczne pochodne przyłączają pod wpływem H_2SO_4

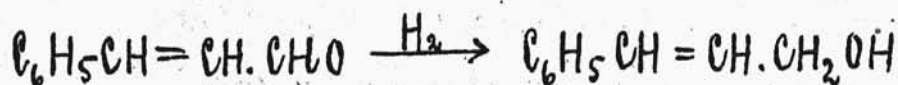
wodę, dając acetofenon:



Przy łagodnej redukcji powstaje styrol:



Alkohol cynamonowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ występuje w balsamie peruwiańskim i w storaksie w postaci estru. Ma zapach hjacentu. Syntetycznie otrzymuje go się przez redukcję aldehydu, bardziej dostępnego:

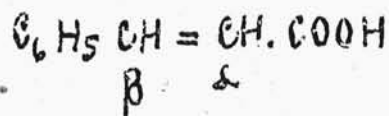


Aldehyd cynamonowy znajduje się w znacznych ilościach w olejku cynamonowym: otrzymuje się przez destylację i działaniem Na_2SO_3 z kory lub liści drzewa Cinnamomum Cassia; syntetycznie otrzymuje go się przez kondensację aldehydu benzoesowego z aldehydem octowym:

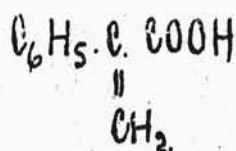


Kwas cynamonowy, istnieje w dwu

izomerycznych odmianach:



/kwas β - fenylakrylowy, pochodny fenyletylenu/

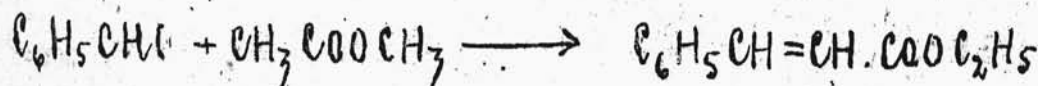


Kwas α - fenylakrylowy albo kwas atropowy, pochodny kwasu akrylowego.

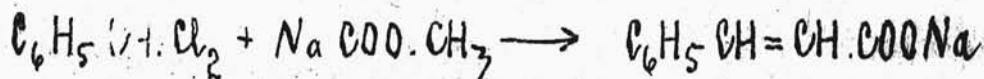
Kwas β - fenylakrylowy czyli cynamonowy występuje w naturze bądź w postaci wolnej, bądź w postaci estru w balsamach i żywicach. Otrzymuje się syntetycznie metodą Perkina przez kondensację aldehydu benzoesowego z octanem sodowym wobec bezwodnika octowego, jako środka odwadniającego:



Zamiast soli sodowej można też stosować ester:

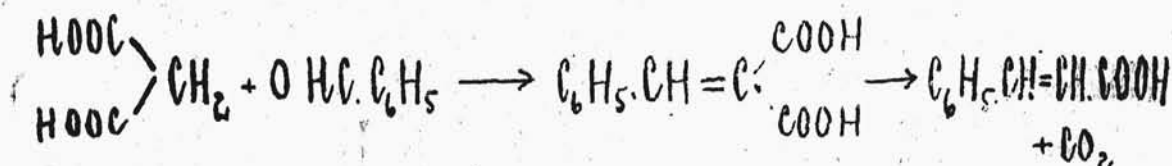


W technice stosuje się nie aldehyd, a chlorek benzylidenu:



Inna metoda polega na kondensacji aldehydu benzo-

esowego z kwasem malonowym:

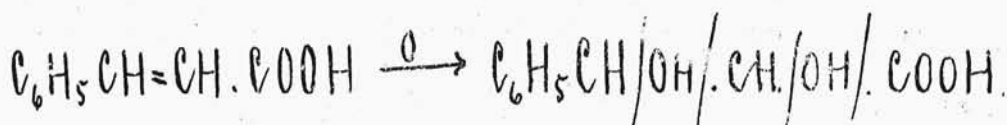


Kwas cynamonowy krystalizuje z roztworu wodnego w igłach, z roztworu alkoholowego w pryzmatach. Istnieją trzy izomeryczne odmiany tego kwasu, różniące się formą krystalizacyjną; jedna może przechodzić w drugą przez topienie lub przez rozpuszczenie i przekrystalizowanie. Odmiany te są następujące:

- 1) Kwas izocynamonowy Erlenmeyera o p.topl. 42°
- 2) Kwas izocynamonowy Libermana o p.topl. 58°
- 3) Kwas allocynamonowy Libermana o p.topl. 68°

Odmiana pierwsza, nie-trwała, jest produktem wszystkich reakcji, prowadzących do tworzenia się kwasu allocynamonowego. Odmianę drugą lub trzecią otrzymuje się przez redukcję kwasu fenylopropionowego lub przy kondensacji aldehydu benzoesowego z kwasem malonowym. Odmianę drugą otrzymał Liberman przy wydzieleniu kokainy z mieszaniny alkaloidów. Odmiana trzecia pod wpływem H_2SO_4 stęż. lub też pod wpływem światła przechodzi w odmianę pierwszą - zwykły kwas cynamonowy.

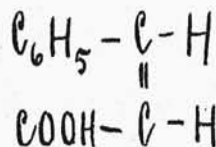
Przy utlenieniu KMnO_4 powstaje kwas f e n y-
l o g l i c e r y n o w y :



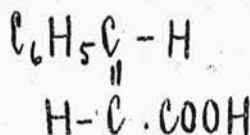
Kwas cynamonowy pod wpływem światła ulega polime-
ryzacji, przechodząc w kwas \mathcal{L} - t r u k s i l o-
w y ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}.\text{COOH}$)₂, tworzący się również przy
rozkładzie alkaloidków kokainy. Przez destylację re-
generuje się kw.cynamonowy.

Dla kwasu allocynamonowego przyjmuje się budowę,
jak wskazuje wzór I, a dla kwasu normalnego cynamono-
wego, jak wskazuje wzór II:

I.

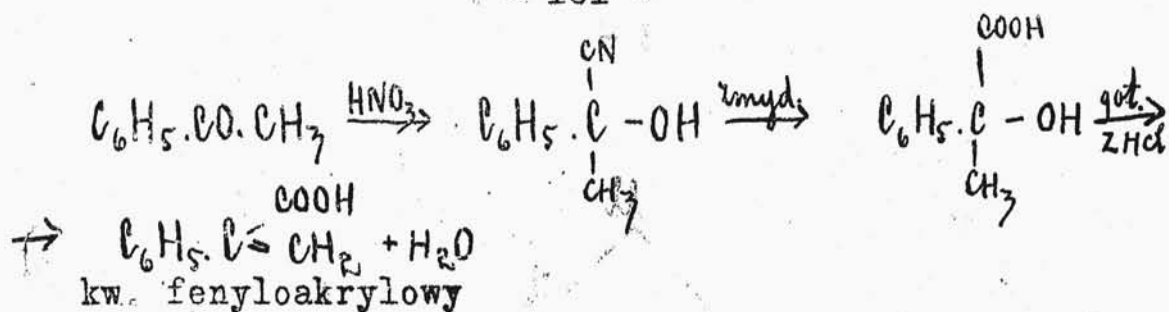


II.



K w a s \mathcal{L} f e n y l o a k r y l o w y
(k w. a t r o p o w y) otrzymany został po raz pierw-
szy przez rozkład atropiny wodą barytową.

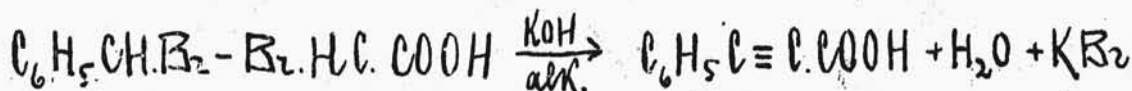
Syntetycznie otrzymuje się z acetofenonu:



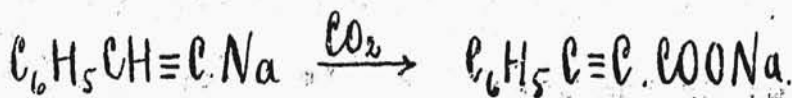
Przez dłuższe stapianie w 140° lub gotowanie z wodą ulega polimeryzacji, przyczem powstają 2 odmiany: kwasy α i β izotropowe.

K w a s f e n y l o p r o p i o l o w y

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$ (pochodny acetylenu) otrzymuje się z kwasu dwubromo cynamonowego:



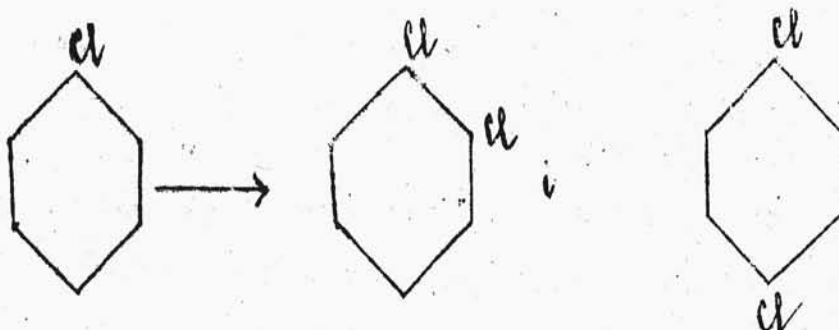
lub z fenylacetylenku sodu:



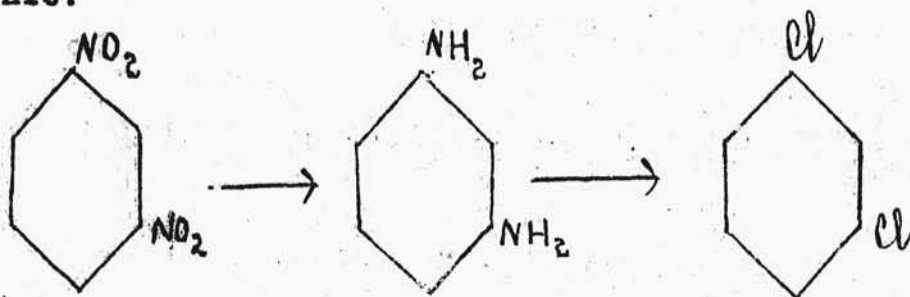
W i e l o p o d s t a w i o n e p o c h o d n e
b e n z o l u i h o m o l o g ó w.

a) wielochlorowcowe pochodne.

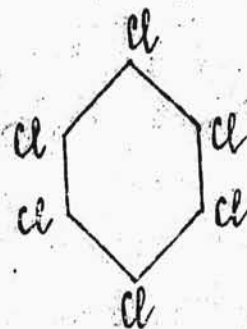
Przy chlorowaniu lub bromowaniu benzolu otrzymuje się około 50% chloro- wzgl. bromobenzolu. Przy dalszym chlorowaniu wzgl. bromowaniu otrzymuje się mieszaninę dwuchloroortobenzolu i dwuchloroparabenzolu:



Meta - dwuchlorobenzol otrzymuje się z dwunitrobenzolu przez redukcję, dwuazowanie i sandmajerowanie:

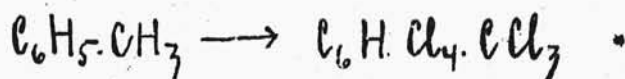


Chlorowanie wobec katalizatorów $/FeCl_3, MoCl_5, AlCl_3/$ prowadzi do zastąpienia wszystkich wodorów chlorem:

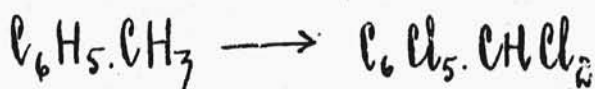


Zazwyczaj postępuje się w ten sposób, że nasycą się benzol chlorem w obecności $FeCl_3$; z bromem zachodzi reakcja na zimno w 0° .

Podobnie ma się rzecz z homologami benzolu; w toluolu $C_6H_5CH_3$ można zastąpić H bądź w łożniku, bądź w łańcuchu bocznym:



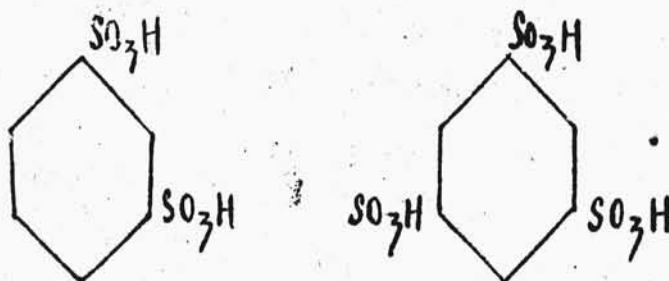
Jednakowoż nie daje się wprowadzić więcej nad 7 atomów chloru, nawet w obecności katalizatorów i w podwyższonej temperaturze.



Znany też jest produkt addycji $C_6H_6Cl_6$ - pochodny cykloheksanu C_6H_{12} -

b) wielosulfonowe pochodne.

Działaniom dymiącego H_2SO_4 daje się wprowadzić 2 i 3 grupy sulfonowe, wchodzące zazwyczaj w pozycję meta:

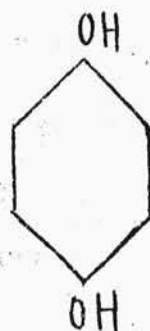
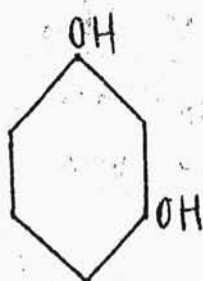
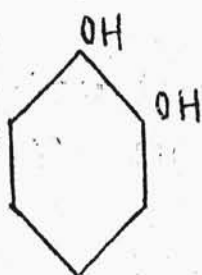


Te ostatnie praktycznego znaczenia nie mają.

Charakterystycznym dla dwusulfonowych kwasów jest przewędrówywanie grupy SO_3H z pozycji meta do para pod wpływem dłuższego ogrzewania. Dwupodstawione służą do otrzymania fenoli dwuwartościowych.

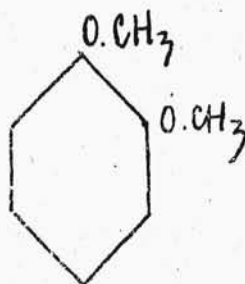
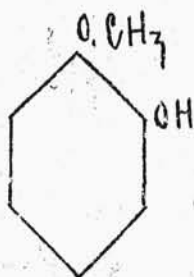
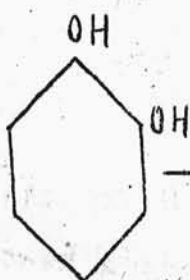
Fenole wielowartościowe.

Dwuoksybenzole:



pyrokatechina rezorcyna hydrochinon
(orto-dwuoksybenzol) (meta-dwuok- (para - dwuoksy-
sybenzol) benzol).

tworzą się obok fenolu przy suchej destylacji drzewa i węgla, jednocześnie tworzy się też g w a j a k o l i w e r a t r o l - jako produkt reakcji wytwarzającego się alkoholu metylowego na pyrokatechinę:

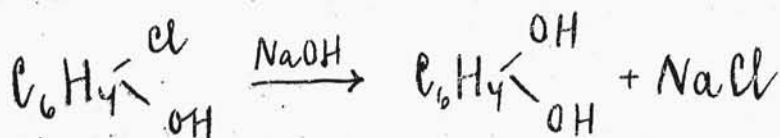
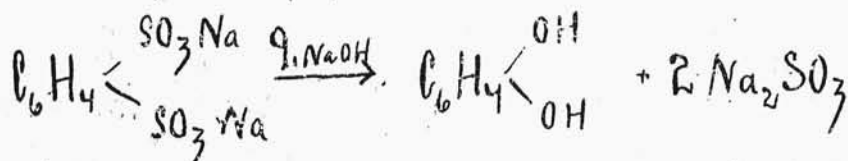
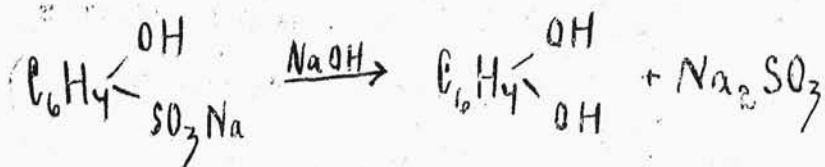


gwajakol

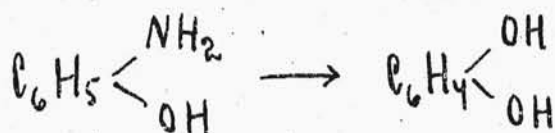
wpratrol

Ogólna metoda otrzymywania fenoli wielowartościowych polega na topieniu soli kwasów jedno lub

dwusulfonowych, bądź też chlorofenoli – z wodorotlenkami alkali:

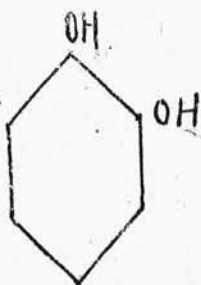


Można je też otrzymać z aminofenolu zapomocą reakcji dwuazowej i podstawieniem kompleksu dwuazowego grupą OH :



Grupa pyrokatechiny.

Pyrokatechina . (o r t o - dwuoksybenzol) otrzymana została po raz pierwszy w 1839 roku



przez Reinscha przy suchej destylacji soku z drzewa Mimosa catechu, zwanego katechiną; powstaje również przy łopieniu rozmaitych żywic i innych produktów, zawierających garbniki, z KOH oraz z poli-

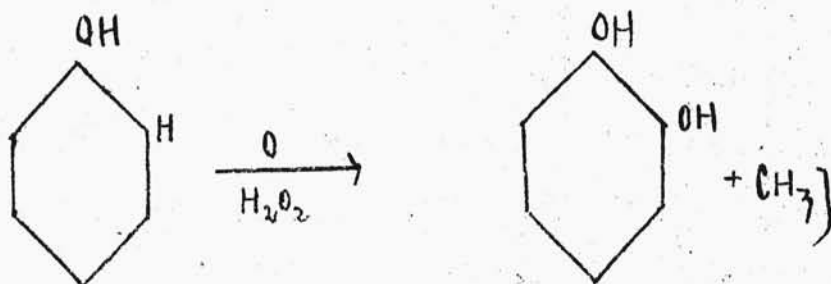
sacharydów przez ogrzewanie z wodą.

W przyrodzie występuje w liściach dzikiego winą; w moczu końskim, a często i w ludzkim, występuje w postaci kwasu pyrokatechosiarkowego.

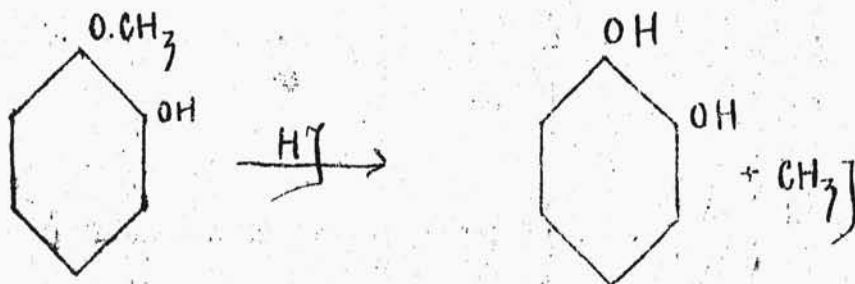
Syntetycznie otrzymuje się:

1) z kwasu ortofenolosulfonowego, lub kwasu fenolodwusulfonowego lub chloro (bromo) fenolu przez topienie z KOH;

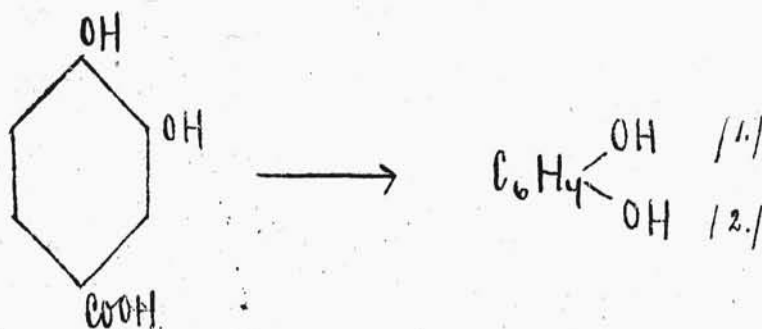
2) przez utlenienie fenolu wodą utlenioną:



3) z gwajakolu (eter jednometylowy pyrokatechiny) przez ogrzewanie z HJ lub AlCl_3 (metoda laboratoryjna):



4) z kwasu protokatechowego przez destylację z CaO:

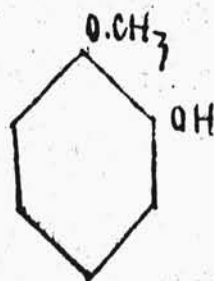


Wodny roztwór pyrokatechiny daje: 1/ z FeCl_3 zabarwienie zielone, które po dodaniu: CH_3COONa przechodzi w fiolet owe; 2/ z octanem ołowiu biały osad soli ołowiowe; 3/ z CaCl_2 i NH_4OH krystaliczny osad (igły) soli wapniowej (odróżnienie od rezorcyny i hydrochinonu.) Są to reakcje charakterystyczne dla pyrokatechiny; reakcja z FeCl_3 jest charakterystyczną dla wszystkich wogóle pochodnych orto - dwuoksybenzoli.

Pyrokatechina redukuje również sole srebrowe (zastosowanie w fotografii jako wywoływacz).

Pochodne pyrokatechiny:

G w a j a k o l (jednometyloeter pyrokatechiny)



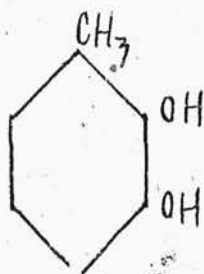
tworzy się obficie przy suchej destylacji drzewa bukowego; wyosabia go się z krezotu, frakcji wracającej w $200^\circ - 250^\circ$ i rozpuszczalnej w NaOH . Tworzy się też przy destylacji żywicy gwajakowej. Używany w

medycynie kreożot jest mieszaniną kreożolu (p.niżej) i gwajakolu (tego ostatniego 75%). Ze względu na własności bakterjobójcze, stosuje się w medycynie przy leczeniu chorób płucnych (gruźlicy) jako węglan.

Homopyrokatechina (metylo-dwuoksy 3, 4, benzol) otrzymuje się przez suchą destylację drzewa bakowego w postaci kreożolu, który jest eterem jednometylowym homopyrokatechiny.

Istnieje również drugi homolog:

Izohomopyrokatechina (metylo-dwuoksy 2, 3, benzol)

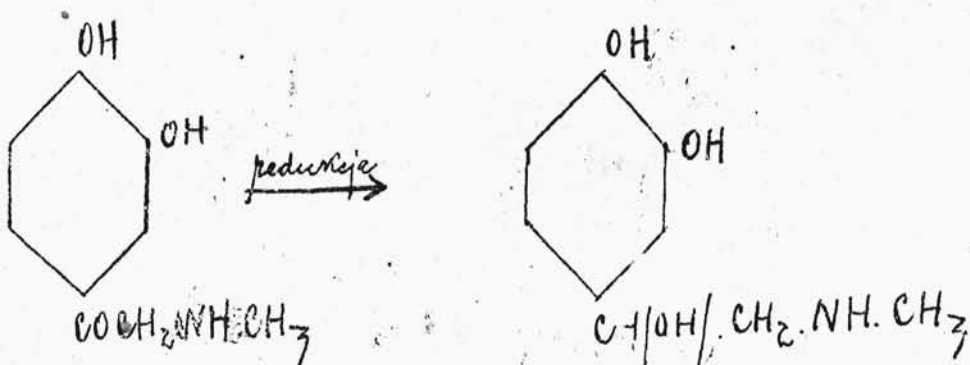


Ogólna metoda otrzymywania homologów polega na przewodzeniu eteru jednometylowego pyrokatechiny (otrzymanego z pyrokatechiny przez działanie CH_3J) z alkoholem szeregu tłuszczowego wobec środków odwadniających.

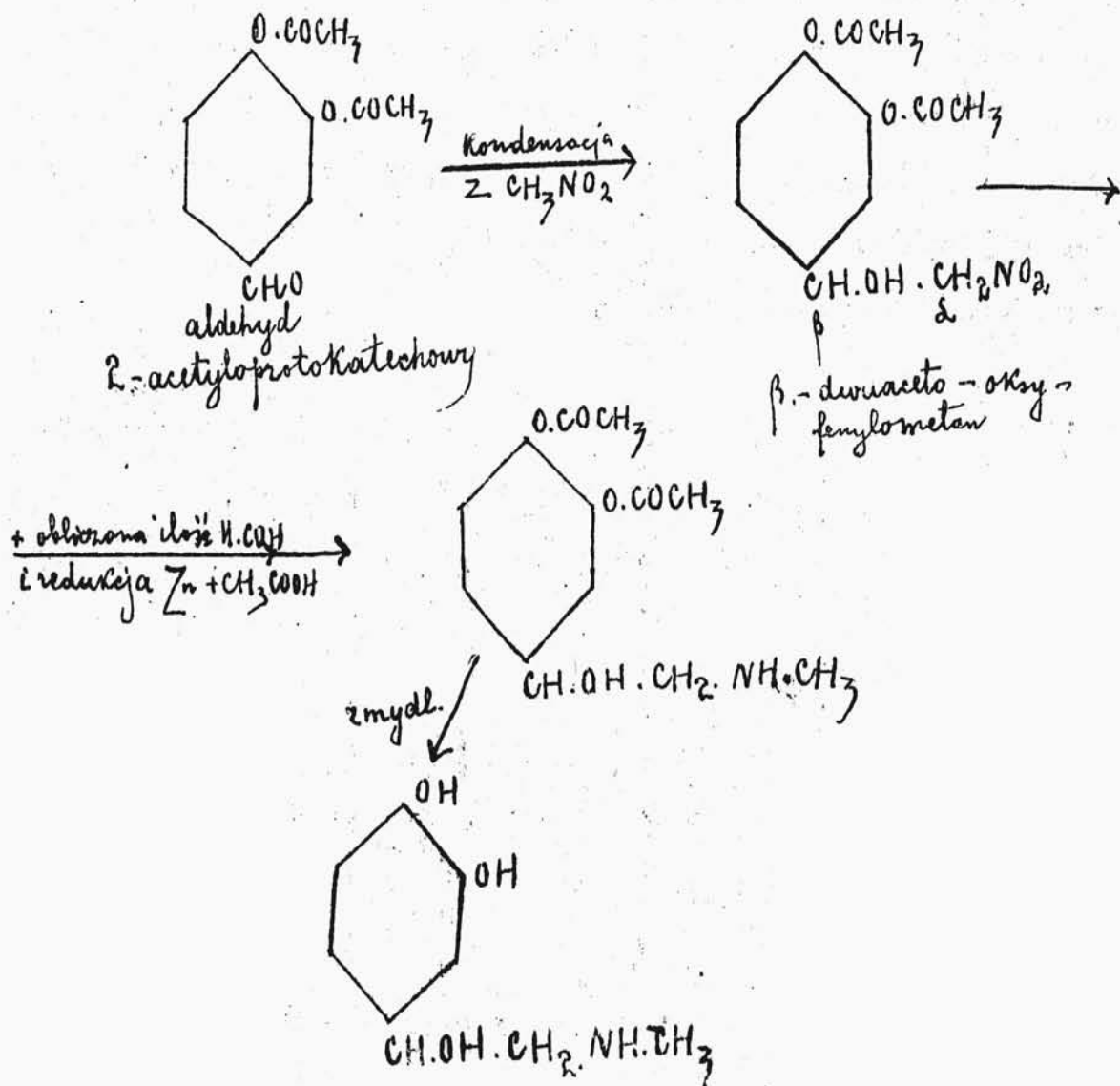
Do pochodnych pyrokatechiny należy:

A d r e n a l i n a $C_6H_5(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2NHCH_3$
wyekstraktowana w 1901 r. przez japończyka Takaminę
z gruczołu nadnerkowego. Ciało to zwiększa w znacznym
stopniu ciśnienie krwi w naczyniach, zwężając je jed-
nocześnie; oddaje przeto ogromne usługi w medycynie.

Pod wpływem alkalji rozszczepia się, wydzielając
metylaminę CH_3NH_2 ; pozostałość poddana metylowaniu i
utlenieniu, przechodzi w kwas weratrowy, stąd też wy-
nika, że adrenalina jest pochodną pyrokatechiny. Budo-
wa jej wynika z syntezy, do której produktem wyjścio-
wym służy pyrokatechina:



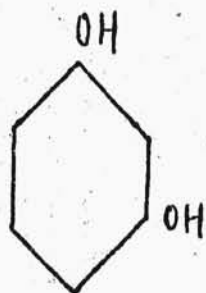
Syntetyczna adrenalina jest ciałem racemicznym, które daje się rozszczepić na lewo i prawo - skrętną lewo - skrętną jest identyczna z produktem naturalnym. - W r. 1918 Nagai podał syntezę adrenaliny, dokonaną na innej drodze: (patenty japońskie 32440 i 32441, '18 Nagai/



Lewoskrętna adrenalina działa na ustrój 15 razy mocniej od prawoskrętnej.

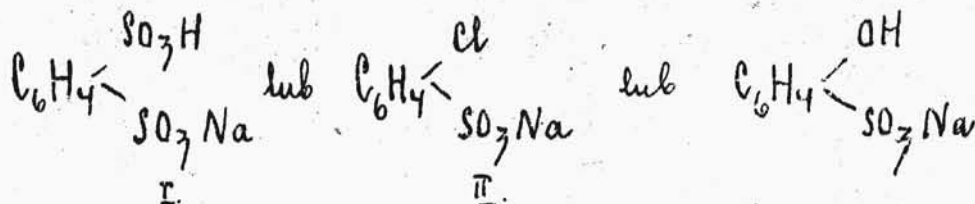
Grupa rezorcyny.

R e z o r c y n a (m e t a - dwuoksybenzol)



otrzymana w 1864 r. przez Hlasiwetza i Bartha przez topienie żywicy Galbanum, Asafoetida i innych z KOH. Ze względu na podobieństwo do wcześniej poznanej orcyny (p. niżej) ciało to otrzymało powyższą nazwę.

Syntetycznie otrzymuje się z



kwaśnego benzolo-2-sulfonianu Na , albo z chlorosulfonianu, albo z fenolosulfonianu przez topienie z KOH. W technice produktem wyjściowym jest kwaśny benzolodwusulfonian sodowy; produkt po stopieniu rozpuszcza się w wodzie, zakwasza się HCl, wyciąga się roztwór rezorcyny eterem i poddaje się destylacji.

Rezorcyna krystalizuje z benzolu w postaci długich bezbarwnych igieł, rozpuszcza się też łatwo w alkoholu.