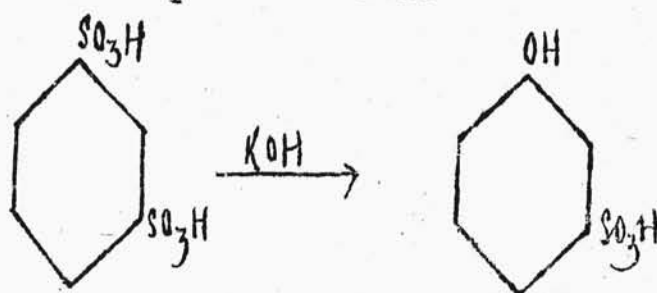
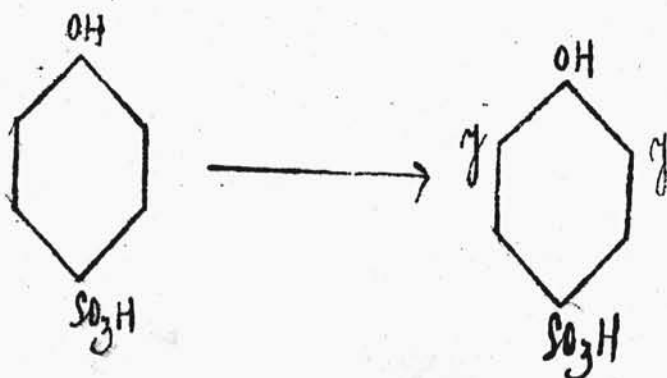


Pochodne kwasów sulfonowych.

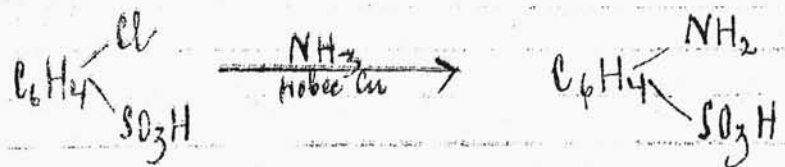
Pod wpływem stęż. H_2SO_4 fenol ulega sulfonowaniu w zwykłej temperaturze; tworzy się głównie kwas o r t o - f e n o l o - s u l f o n o w y ; w temperaturze wyższej - głównie kw. p a r a f e n y l o - s u l f o - n o w y . W t^o 110^o przy dłuższym ogrzewaniu powstaje wyłącznie Kw. para- fenylu sulfonowy. Kw. m e t a fenylu-sulfonowy otrzymuje się z benzołodwasulfonowego kwasu przez stapianie z KOH:



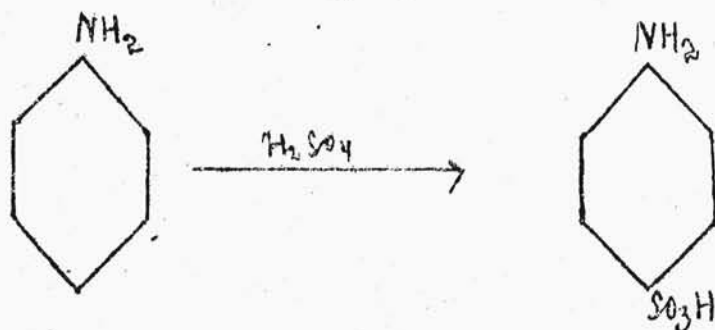
Kwas ortofenylosulfonowy ma silne własności antyseptyczne i używa się w tym celu w wodnym roztworze, jako „aseptol”. Te same własności posiada S o z o j o d o l , otrzymany z kw. paraenylosulfonowego przez jodowanie:



Kwasy aminosulfonowe można otrzymać przez redukcję kwasów nitrosulfonowych lub też z chloropochodnych:



Kwas paraaminosulfonowy otrzymuje się z aniliny przez działanie dymiącego H_2SO_4 :

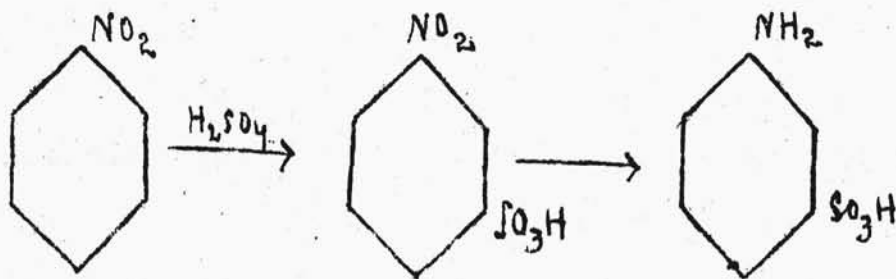


kwas sulfanilowy

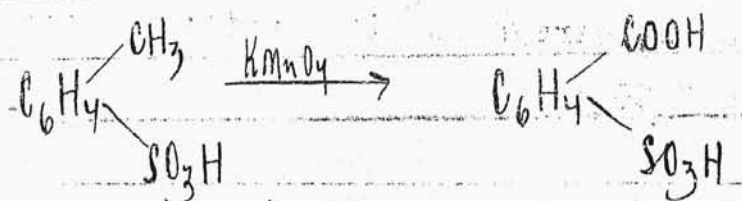
Grupa aminowa jest osłabiona w swym charakterze zasadowym przez obecność grupy SO_3H ; pod wpływem zasad powstają sole, natomiast z kwasami soli nie daje.

Kw. sulfanilowy ma duże znaczenie przy fabrykacji barwników.

Kwas metanilowy (metsamino-benzolosulfonowy) otrzymuje się z nitrobenzolu przez sulfonowanie i redukcję:

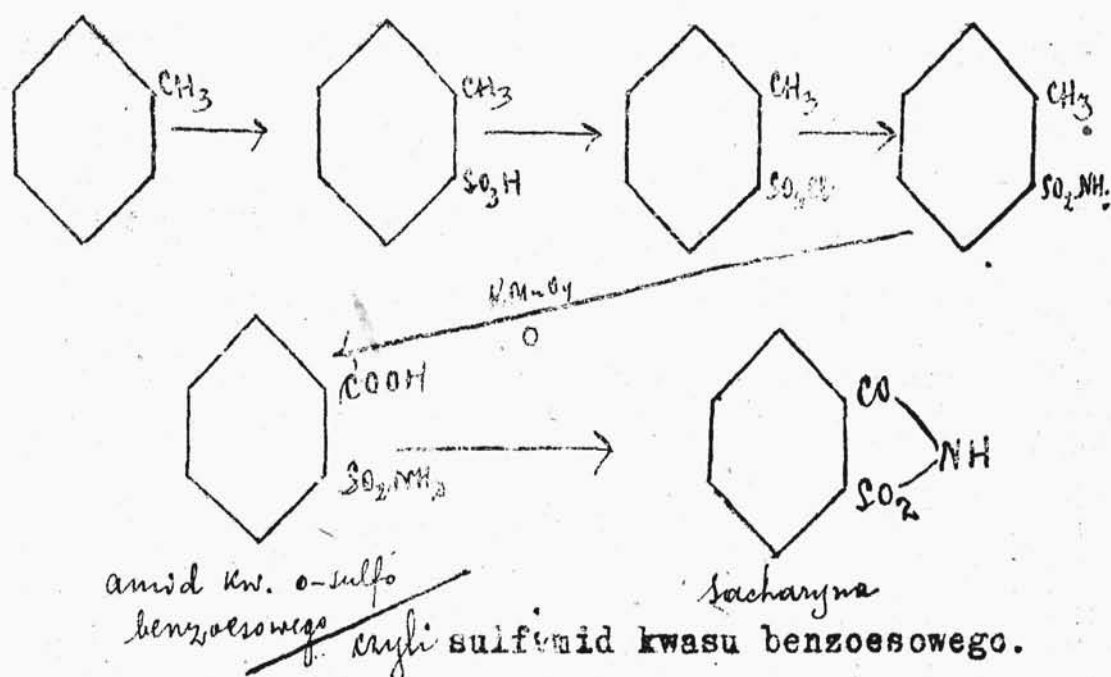


Wszystkie kwasy aminosulfonowe, w przeciwieństwie do kwasów benzołosulfonowych, są trudno rozpuszczalne w wodzie. Kwasy sulfonobenzoesowe: wszystkie 3 izomery otrzymuje się przez utlenienie odpowiednich toluolosulfonowych kwasów



Przy bezpośrednim sulfonowaniu kwasu benzoesowego otrzymuje się prawie wyłącznie kwas meta-sulfobenzoesowy. Niezmiernie ważną pochodną kwasu ortosulfobenzoesowego jest sacharyna, otrzymana po raz pierwszy w 1879 r. przez Fahlberga i Remsena i od 1885 roku otrzymywana technicznie na wielką skalę, jako surrogat cukru. Metoda Fahlberga polega na tem, że toluol poddaje się sulfonowaniu stęż. H_2SO_4 poniżej 100° ; powstaje wówczas mieszanina para i orto - toluolosulfonowych kwasów z ilościową przewagą ostatniego. Sole sodowe tych kwasów działaniem PCl_3 w strumieniu Cl_2 przeprowadza się w sulfochlorki, przyczem po wykrystalizowaniu para - sulfochlorku poddaje się pozostałą w roztworze orto - odmianę działaniu suchego $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

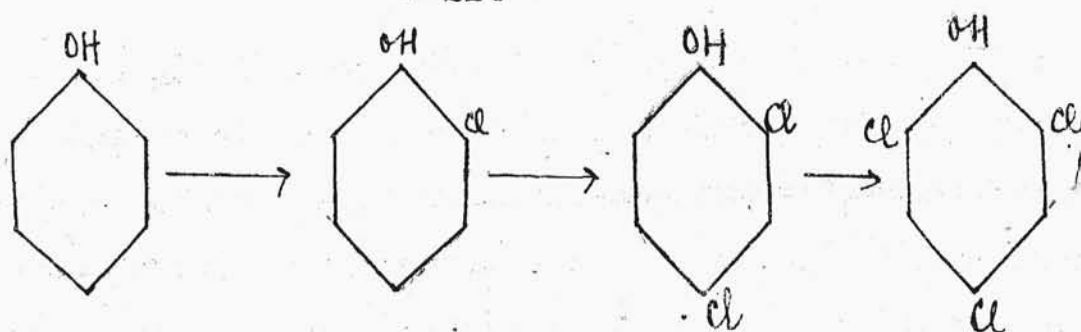
lub NH_3 , przeprowadzając chlorek orto-toluolosulfonowego kwasu w sulfamid, który poddaje się utlenieniu i odwodnieniu. Wykryształizowany uprzednio chlorek para sulfotoluolowego kwasu przeprowadza się działaniem pary przegrzanej po uprzednim zmieszaniu z węglem w toluol, która wprowadza się z powrotem do reakcji. Schemat reakcji jest następujący:



H.w grupie NH daje się łatwo podstawiać metalami, przyczem powstają łatwo rozpuszczalne sole. Sacharyna handlowa jest solą sodową sulfimidu. Przez gotowanie przechodzi łatwo w sulfamid nie posiadający słodkiego smaku.

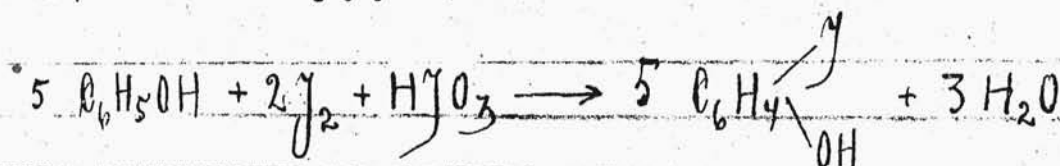
Chlorowocofenole.

Fenole łatwo ulegają chlorowocoraniu.

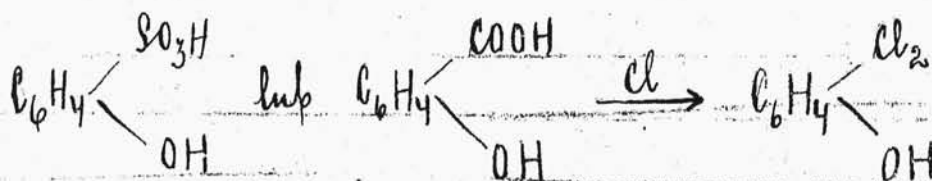


Atomy chlorowców zajmują zazwyczaj pozycje 2,4,6 względem grupy OH.

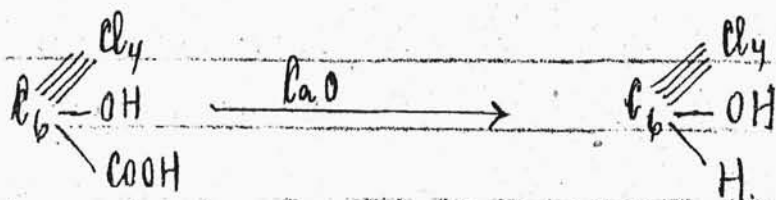
Jodofenole otrzymują się przez działanie jodu wobec środków utleniających:



Chlorowaniu ulegają też kwasy fenylosulfonowe i fenylkarbonowe:



Chlorowcofenole można też otrzymać z chlorowco-amin za pomocą reakcji dwuazowej lub też z oksy-kwasów chlorowcowych przez destylację z Ca O:



Chlorowcofenole mają silniejszy charakter kwasowy niż

fenole. Ze wszystkich 3 dwupodstawionych chlorowcofenoli przez stopienie z KOH powstaje rezorcyna.

Kwasy chlorowcobenzoesowe.

Bezpośrednie chlorowanie kw. benzooesowego prowadzi do kw. metachlorobenzoesowego; w celu otrzymania orto i para kwasów, utlenia się odpowiednie chlorowcoteluole lub wyższe homologi; utlenienie dokonuje się mieszaniną chromową, jeśli chodzi o otrzymanie para kwasu; - HNO_3 lub KMnO_4 , jeśli chodzi o otrzymanie orto-kwasu. Można je też otrzymać z kwasów aminobenzoesowych przez reakcję dwuazową -

Stałe dysocjacji:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,006
kw. ortochlorobenzoesowy	- 0,132
" meta "	- 0,155
" para "	- 0,0093

Jak widać z powyższego, chlor w pozycji orto nadaje bardziej kwaśny charakter, aniżeli w pozycjach innych.

PUNKTY TOPLIWOŚCI:

Kwas ortofluorobenzoesowy	120°
" meta "	124°
" para "	182°

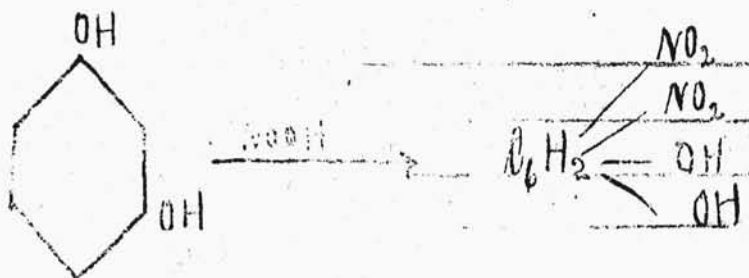
Kwas	orto	chlorobenzoesowy	-	137°
"	"	bromo	"	147°
"	"	jodo	"	162°
Kwas	meta	chlorobenzoesowy	-	153°
"	"	bromo	"	155°
"	"	jodo	"	187°
Kwas	para	chlorobenzoesowy	-	240°
"	"	bromo	"	251°
"	"	jodo	"	265°

Nitrozofenole.

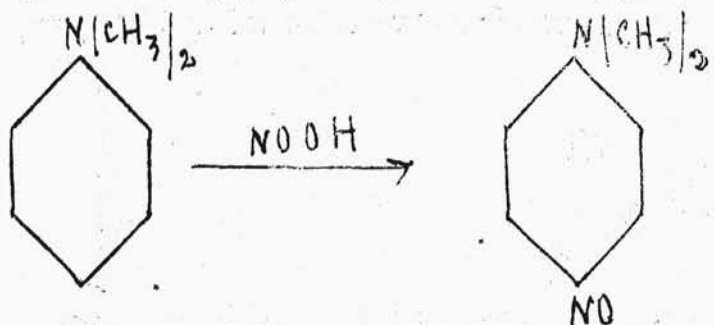
Powstają przez działanie kw. azotawego na fenol:



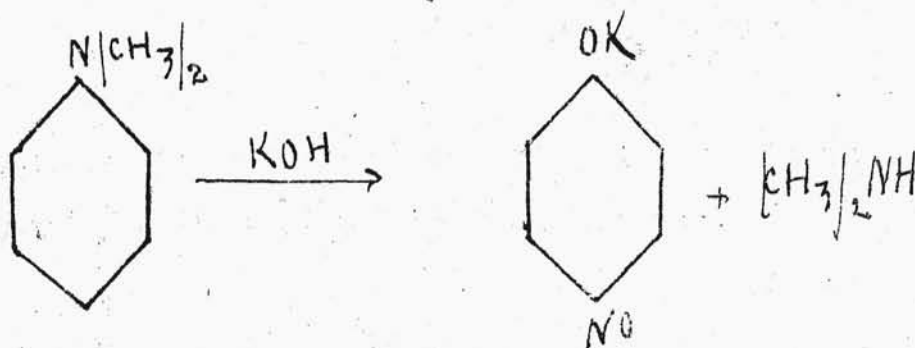
Reakcja działa łatwiej z wielowartościowymi fenolami:



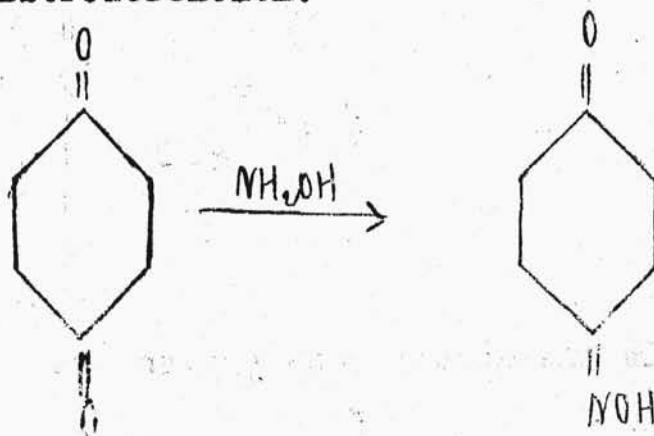
Metoda Bayera i Caro (1874) polega na użyciu dwumetyloaniliny, jako produktu wyjściowego:



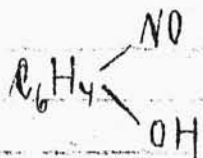
Otrzymana para - nitrosodwumetyloanilina przez gotowanie z KOH rozkłada się:



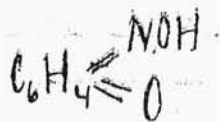
W 1884 r. Goldszmidt zauważył, iż otrzymany z chinonu przez działanie hydroksylaminy c h i n o n - m e n - o k s y m jest identyczny z otrzymanym przez Bayera i Caro nitrozofenolem:



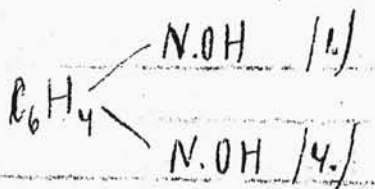
Na podstawie reakcji Bayera i Caro otrzymane związki można rzeczywiście nazwać nitrozofenolami i przypisać im budowę:



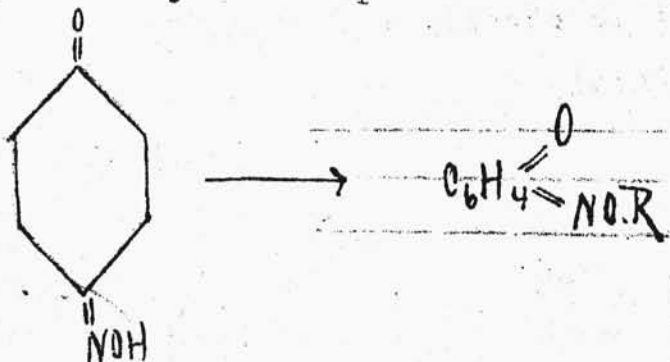
Na podstawie reakcji Goldszmidta atoli należałoby je uważać za oksymy i przypisać wzór:



Że związkowi temu należy przypisać budowę oksimu, dowodzi fakt, że przy dalszym działaniu hydroksylaminu powstają dwuoksymy



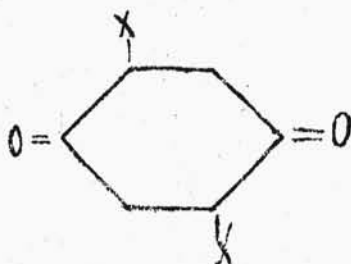
a pozatym monoksym łatwo przechodzi w związek:



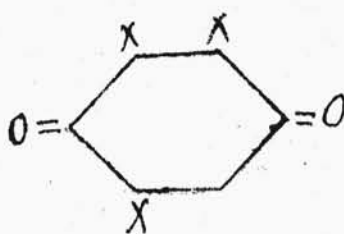
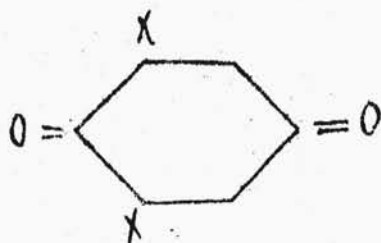
gdzie H grupy OH zastąpiony jest acylem, względnie

alkilem. Z drugiej jednak strony istnieją reakcje, wskazujące na budowę nitrozofenolową; tak n.p. grupa NO daje się utlenić do grupy NO₂ i redukować dla grupy NH₂, co wskazywałoby na obecność grupy NO, a nie grupy NOH.

Zdolność reakcyjna atomów tlenu do reagowania z NH₂ OH zależy od tego, czy wodory w pozycjach orto są zastąpione przez alkile lub chlorowce, czy też nie. Tak więc z chinonów o wzorze



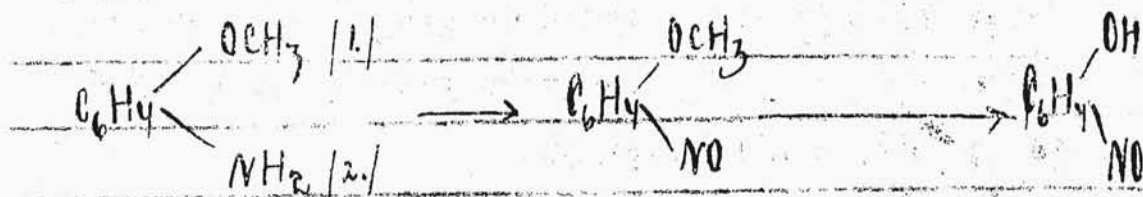
można otrzymać zarówno mono, jak i dwuoksymy; z chinonów o wzorze:



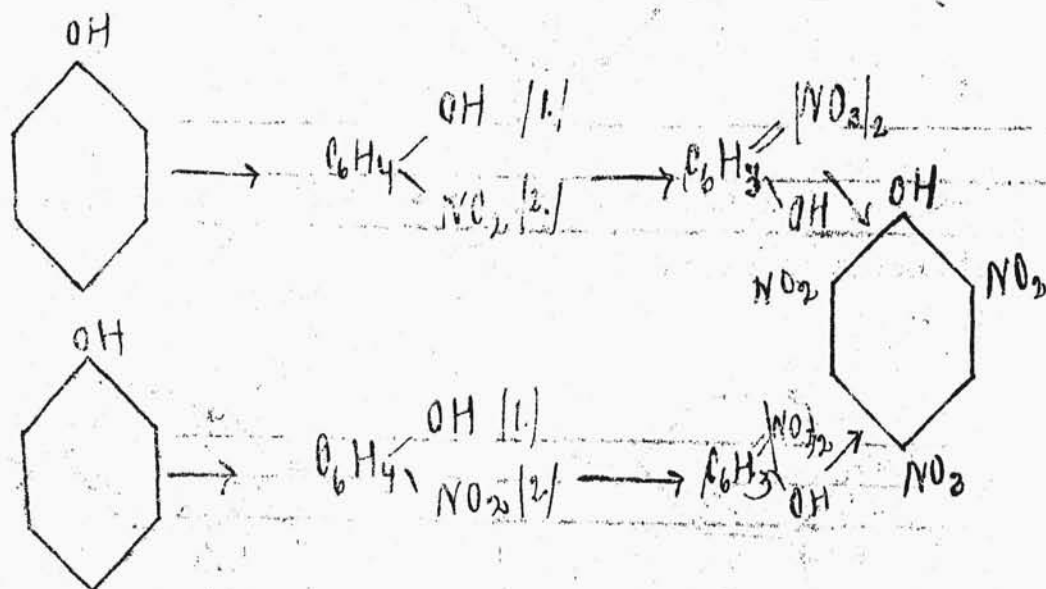
trójpodstawione

otrzymuje się tylko monoksymy, a z czterepodstawionych pochodnych nie dają się otrzymać ani mono-ani dwuoksymy.

Orto - nitrosfenol otrzymuje się z ortoanizyny przez utlenienie kwasem Caro:

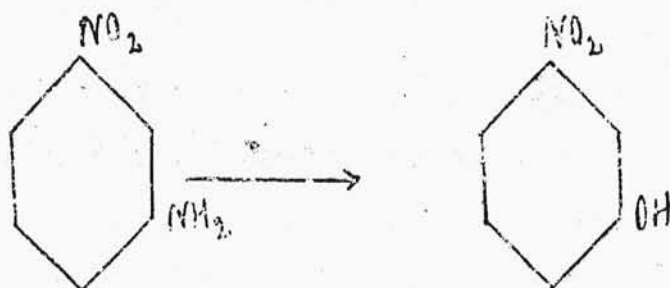


Fenole łatwo ulegają nitrowaniu; gdy dla nitrowania benzolu należy użyć dymiącego HNO_3 , to fenol ulega nitrowaniu już pod wpływem słabego HNO_3 , przyczem powstają jednocześnie orto i para - nitrofenole:

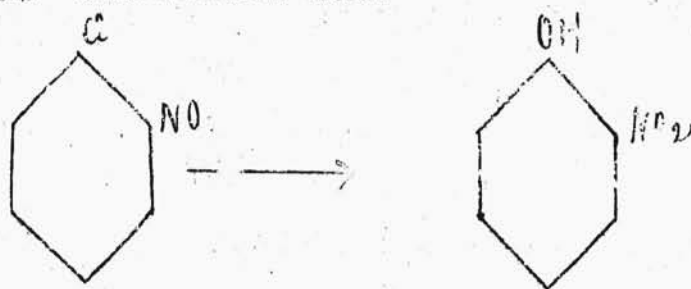


Izomery te dają się oddzielić przez destylację, albowiem tylko ortonitrofenol jest lotny z parą wodną. Meta nitrofenole nie

powstają przy bezpośrednim nitrowaniu; otrzymuje się je z odpowiednich (jedno, dwa lub trój-
podstawionych) metanitroanilin, w których zapo-
mocą reakcji dwuazowej wymienia się grupę NH_2
na OH :



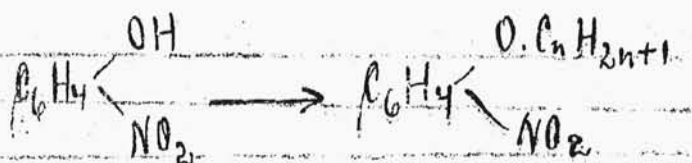
Nitrofenole można też otrzymać z odpowiednich
chloronitrowych pochodnych przez zastąpienie chlo-
ru grupą OH działaniem KOH :



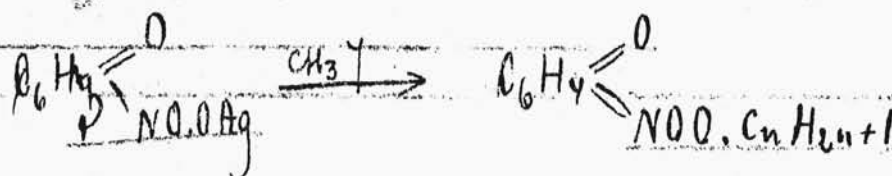
Metodą tą nie dają się jednak otrzymać metanitro-
fenole. W ł a s n o ś c i :

Nitrofenole są ciałami krystalicznymi, w stanie
wolnym są bezbarwne lub żółte ; sole ich są
intensywnie żółte. Obecność grupy NO_2 powodu-
je wzrost kwasowości; już jednonitrofenole rozkła-
dają węglany, a trójnitrofenol jest bardzo silnym
kwasem.

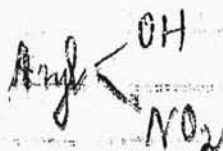
Nitrofenole dają dwa rodzaje eterów; w jednym wypadku reakcja następuje wodór w grupie hydroksylowej;



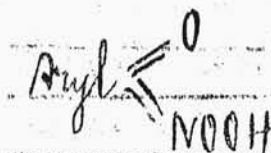
tworząc tak zwane **e t e r y n o r m a l n e** ;
w drugim wypadku powstają etery **a c i n i t r o - f e n o l i**, związki nietrwałe, które



już w zwykłej t° przechodzą w etery normalne. Nitrofenole występują zatem albo w postaci normalnej

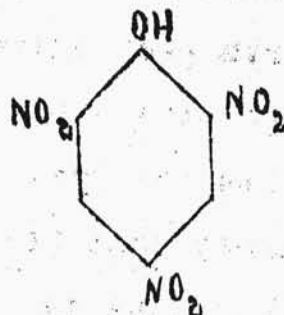


lub też w postaci **a c i** ; między obydwoma formami zachodzi stan równowagi:



Etery nitrofenoli dają się zmydlać alkoholem KOH, gdy etery aci - nitrofenoli, zmydleniu w tych warunkach nie ulegają.

Trójn i t r o f e n o l - kwas p i k r y-
n o w y (pikros - gorzki)

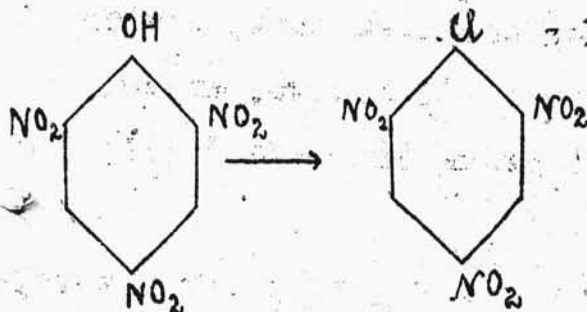


Otrzymany przez Woulfego w
1711 r. działaniem HNO_3 na
indygo.

Technicznie otrzymuje się z
fenolu przez ogrzewanie z stęż.

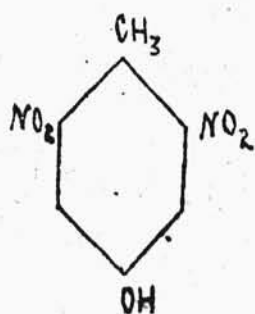
H_2SO_4 , a otrzymany w ten sposób kwas fenolosulfono-
wy poddaje się działaniu HNO_3 ; z oziębionej masy wy-
dziela się kwas pikrynowy przez krystalizację lub
w przeprowadzeniu w sól sodową. Kwas pikrynowy kry-
stalizuje w żółtych blaszkach, łatwo rozpuszcza się
w alkoholu, eterze i benzolu, natomiast trudno w
wodzie. Posiada wybitne zdolności wybuchowe i służy
do fabrykacji materiałów wybuchowych (melinit). Znaj-
duje zastosowanie również jako barwnik; w medycynie
stosuje się jako środek przeciw oparzeniom.

Pod wpływem NH_3 powstaje p i k r a m i d $\text{C}_6\text{H}_2/\text{NO}_2/3\text{NH}_2$
z PCl_5 daje chloropikrynę:



Reakcje te wskazują na zwiększoną ruchliwość grupy OH w obecności 3 grup nitrowych. Odczynnikiem na kwas pikrynowy jest cjanek potasu, z którym przy ogrzaniu daje czerwone zabarwienie powstającego kwasu i z o p u r p u r o w e g o, którego budowa nie jest dokładnie znana. Krystaliczny kwas pikrynowy jest bezbarwny, natomiast roztwory jego wodne zabarwione są na żółto. Wyrika to stąd, iż jest on mieszaniną normalnego i aci-trójnifrofenolu; tylko odmiana aci daje zabarwienie. Przez rozpuszczenie w wodzie lub przez dodanie wody do eterowego roztworu powstaje anion aci-trójnifrofenolu, wskutek czego roztwór staje się żółtym.

D w u n i t r o k r e s o l e.

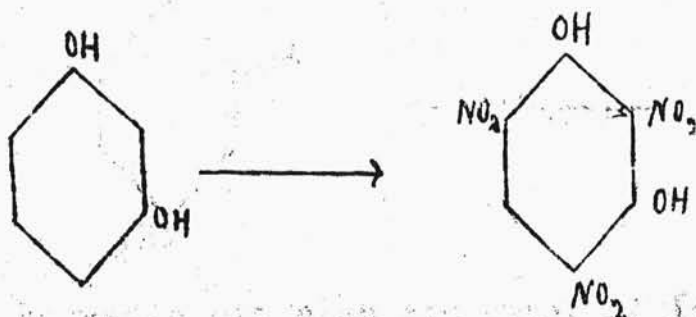


O r t o - dwunitrokresol stosuje się jako środek do tępienia owadów (antinnonin).

2,6-dwunitroparakrezol, a właściwie jego sól sodowa, miała zastosowanie jako barwnik (oranż Victoria) lub surogat szafranu.

K w a s s t y f n i n o w y (trójnifrorezorcyna), stosowany jako materiał wybuchowy, jest podsta-

wionym kw. pikrynowym i otrzymuje się przez nitrowanie rezorcyiny:



Aminofenole - otrzymują się przez redukcję odpowiednich nitrofenoli ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$), lub przez redukcję azowych pochodnych fenolu. Ostatnia metoda stosuje się w wypadku, gdy chodzi o wprowadzenie grupy nitrowej w pozycję orto lub para względem grupy hydroksylowej; fenol poddaje się działaniu n.p. chlorku benzoildwuaazonowego, a otrzymany produkt poddaje się redukcji, przy czem następuje rozszczepienie:

