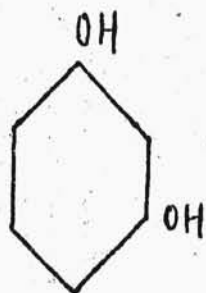


Lewoskrętna adrenalina działa na ustrój 15 razy mocniej od prawoskrętnej.

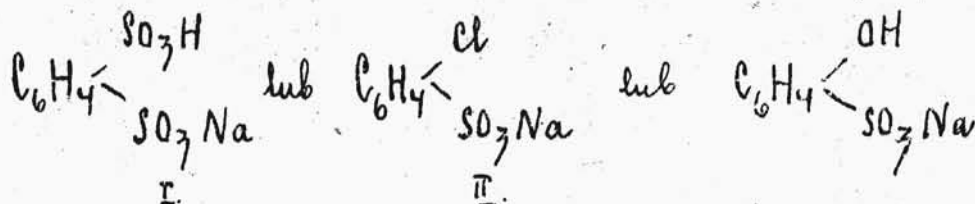
Grupa rezorcyny.

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

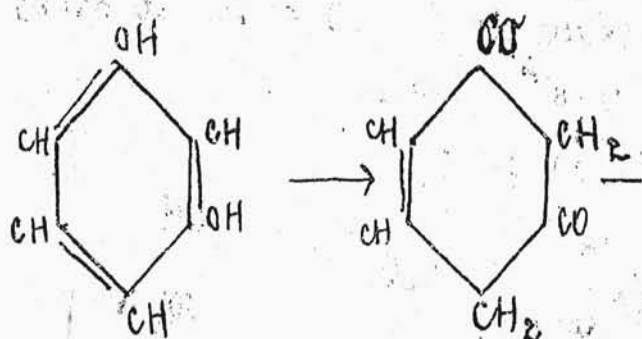


kwaśnego benzolo-2-sulfonianu Na , albo z chlorosulfonianu, albo z fenolosulfonianu przez topienie z KOH. W technice produktem wyjściowym jest kwaśny benzolodwusulfonian sodowy; produkt po stopieniu rozpuszcza się w wodzie, zakwasza się HCl, wyciąga się roztwór rezorcyny eterem i poddaje się destylacji.

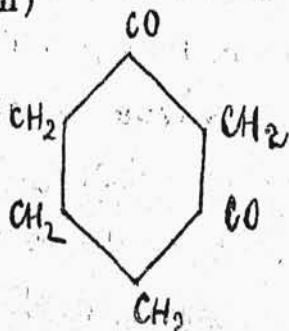
Rezorcyna krystalizuje z benzolu w postaci długich bezbarwnych igieł, rozpuszcza się też łatwo w alkoholu.

i eterze. Służy jako produkt wyjściowy do fabrykacji barwników o charakterystycznej fluorescencji (fluoresceina, eozyna).

Charakterystycznymi pochodnymi rezorcyny są alki-lowie pochodne, w których rodnik nie zastępuje wodoru w grupie OH, jak w eterach, a jest związany wprost z węglem; ze związków tych alkil odszczepić się nie daje; zachowanie to tłumaczy się tem, że rezorcyna ma tendencje ulegania przegrupowaniu wewnętrznemu na związki o własnościach alicyklicznych:

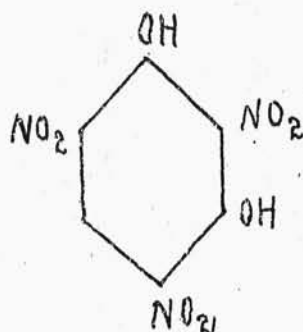


Rezorcyna redukuje się pod wpływem amalgamatu sodu na dwuhydrorezorcynę (meta-dwuketoheksametylen)



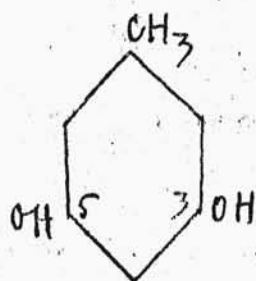
Wodny roztwór rezorcyny: 1) z FeCl_3 daje fioletowe zabarwienie, które znika po dodaniu CH_3COONa , 2) z $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ osadu nie daje (odróżnienie od pyrokatechiny); 3) z wodą bromową daje żółty osad trójbromorezorcyny, 4) redukuje odczynnik Fehlinga.

Pod wpływem HNO_3 powstaje trójnitrorezorcyna czyli kwas styfniowy, podobny do kwasu pikrynowego swymi właściwościami wybuchowymi, to też stosowany bywa do fabrykacji materiałów wybuchowych.



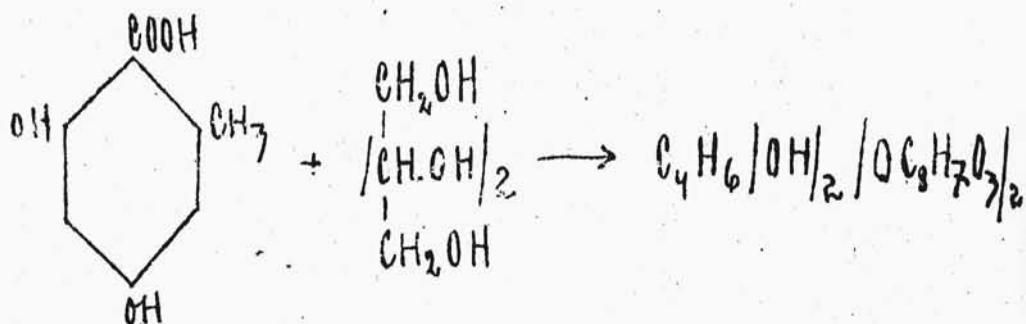
Przez ogrzanie rezorcyny z NaNO_3 otrzymuje się błękit rezorcynowy - lakmoid, służący jako indykator przy analizie miążeczkowej.

Orcyna. (3.5 dwuoksytolol) jest homolo-



giem rezorcyny. Otrzymana została przez Robicquet'a w 1829 r. przy badaniu mchów "Lichen orcina"; występuje w stanie wolnym w postaci kwasu orcynokarbonowego i w postaci estru

orytrytowego kwasu orselowego czyli o r y t r y n a:

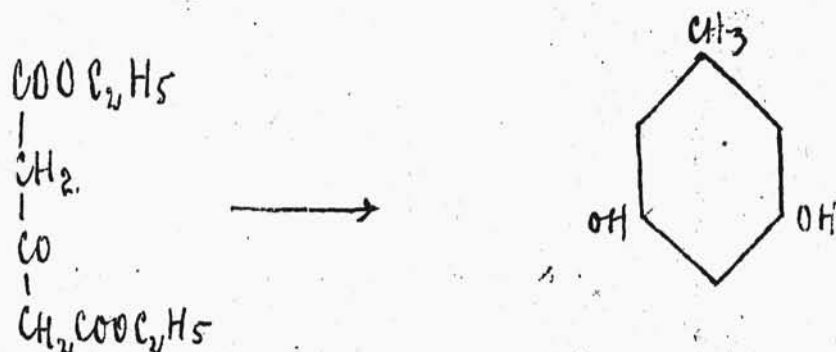


kw. orselowy

erytryt

erytryna

Syntetycznie otrzymuje się przez kondensację estru acetylkarbonowego:



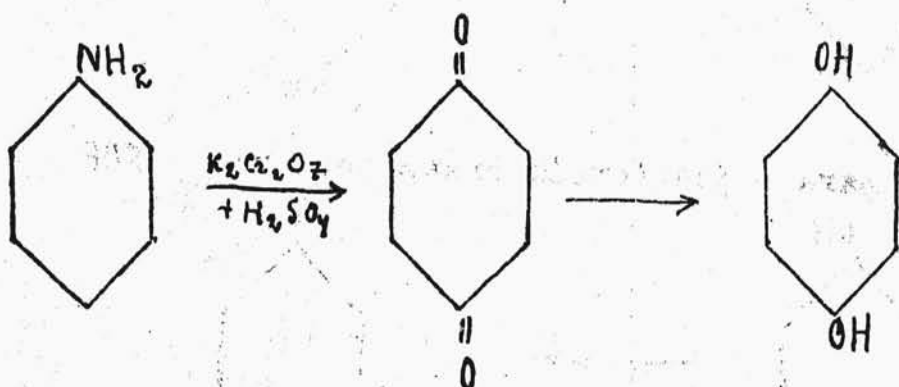
Przyprowadzając masy Lecanora i Pecella rozcieńczonym amoniakiem i poddając je utlenieniu na powietrzu otrzymuje się t-zw o r s e l j ę, (purpura francuska); jest to barwik, w skład którego wchodzi o r c e i n a ; związek ten, który powstaje również przy działaniu NH_3 i powietrza na orcyneę, daje z tlenkami metali laki i służy do farbowania wełny.

L a k m u s otrzymuje się w ten sam sposób przez

działanie NH_3 i K_2CO_3 ; zwykły lakmus handlowy jest mieszaniną soli potasowej z kredą lub gipsem.

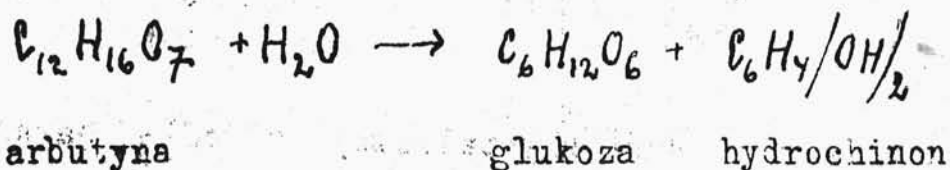
Grupa Hydrochinonu.

Hydrochinon (para - dwuoksybenzol) otrzymuje się przez redukcję chinonu, ten zaś powstaje z aniliny:



Po raz pierwszy otrzymany został przez Caventou i Pelletiera przez suchą destylację kwasu chinowego $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\text{COOH}$ (czterooksy-sześćiohydro-benzoowy kwas), wydzielonego z alkaloidów chininy.

W przyrodzie występuje w glukozydzie arbutynie (w krzakach cukrowych *Protea mellifera* w Afryce); pod wpływem kwasów ulega rozkładowi:



Metody otrzymywania:

1) z fenoli przez utlenienie pyrosiarczanem potasu.



2) z para - jodofenolu przez topienie z KOH:

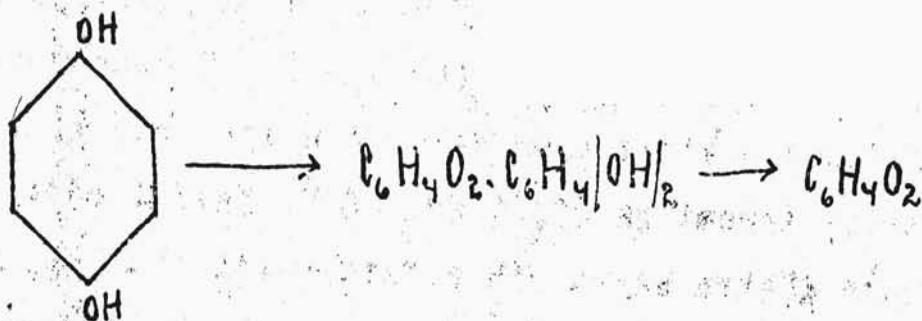


3) z aminofenolu:



Jest to produkt krystaliczny, z FeCl_3 barwnych reakcji nie daje; utlenia się natomiast do chino hydro-

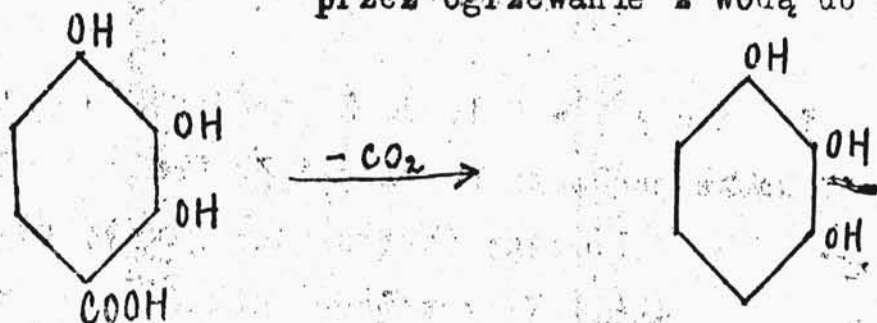
nu i chinonu:



Z octanem ołowiu osadu nie daje (odróżnienie od pyro - katechiny i rezorcyny).

Trójwartościowe fenole.

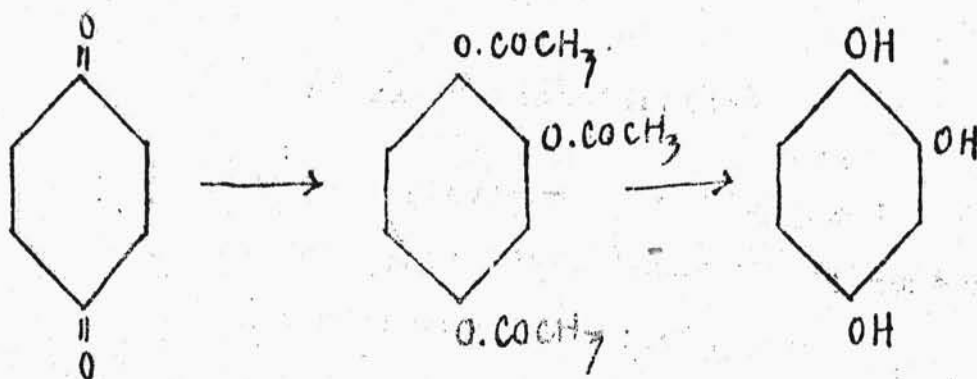
Pyro gal l o l otrzymuje się z kwasu pyro-gallusowego przez suchą destylację, lub według Schlegle'go, przez ogrzewanie z wodą do 210° :



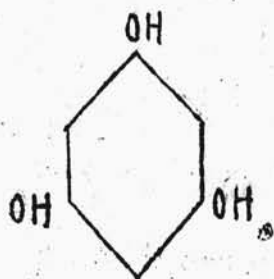
Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkaljach; alkaliczny roztwór nadzwyczaj chciwie absorbuje tlen, wskutek czego stosowany bywa przy analizie gazów dla oddziela-

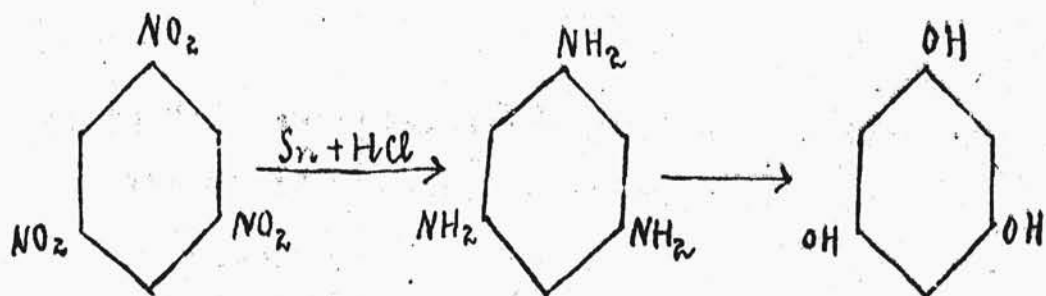
nia i oznaczenia tlenu; przy utlenieniu powstaje 6-o
oksy - dwufenyl, $\text{OH}/_3/\text{C}_6\text{H}_4/_2/(\text{OH})_2$ - (z 2 cząsteczek
pyrogallolu), - który przy dalszym utlenieniu rozkłada
się między innymi na CO_2 i CH_3COOH . Jako środek reduku-
jący sole srebra używa się w fotografii, jako wywoływacz.

O k s y h y d r o c h i n o n (1. 2. 4. trójoksy-
benzol) otrzymuje się z hydrochinonu przez topienie
z KOH lub z chinonu przez działanie $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$:

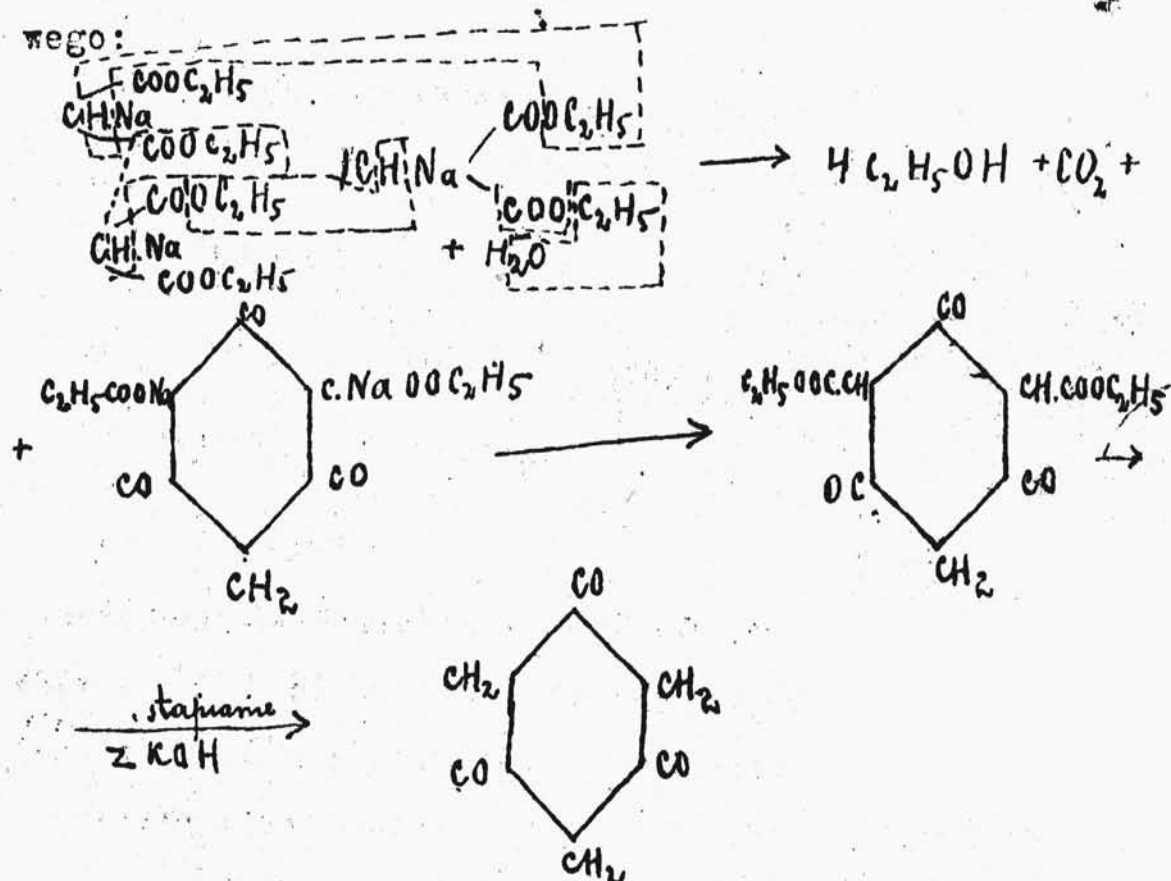


F l o r o g l u c y n a (1. 3. 5 trójoksybenzol
symetryczny). Nazwa pochodzi od słodkiego smaku i od
floretyny (estru floroglucynowego
kwasu floretowego), z której po raz
pierwszy otrzymano floroglucynę.
Syntetycznie otrzymuje się z re-
zorcyny lub orcyny przez topienie
z KOH, lub z kwasu 3 - benzolo-
sulfonowego, lub z trójnitrobenzolu;



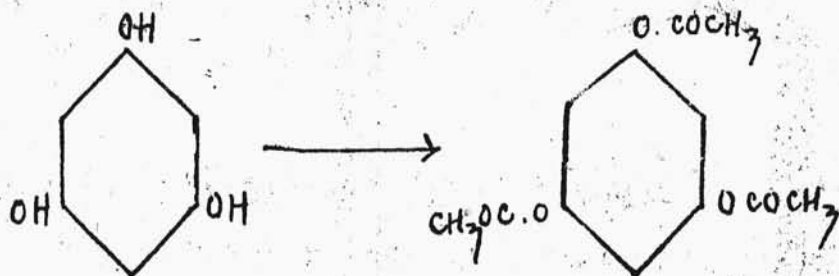


W 1855 r. Bayer dokonał syntezy floroglucyny ze związków tłuszczowych, wychodząc z estru sodo - malonowego:

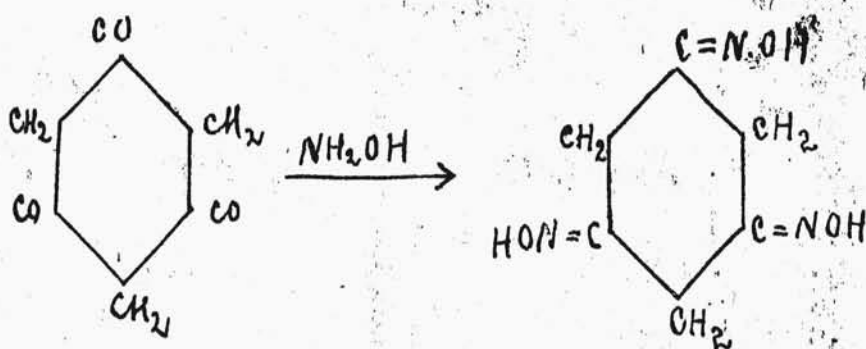


Wzór podany przez Bayera różni się od poprzednio podanego wzoru; pierwszy wykazywał budowę trójfenolową, ostatni zaś trójketonową. Rzeczywiście floroglucyna ma

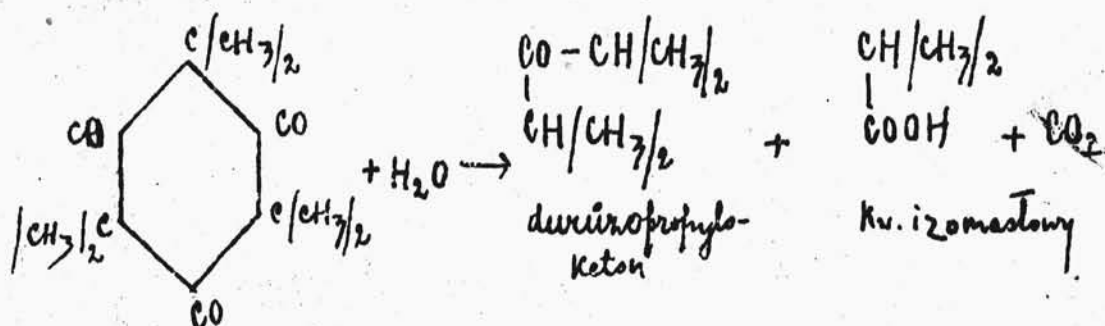
brać charakter fenolowy, bądź ketonowy; tak np. z chlorobezwodnikiem kwasu octowego daje trójoctan.



Z drugiej strony z hydroksylaminą daje trójoksym o charakterze ketonowym:

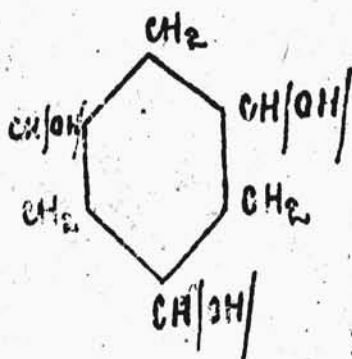


Dają się też wytwarzać wieloalkilowe pochodne, których alkile nie dają się odszczepić drogą zwykłą (HJ), są więc związane bezpośrednio z C. Wzór budowy wynika z produktów rozkładu przy ogrzaniu do 190° z dymiącym HCl :



Zachodzi tu zatem zjawisko tautomerji.

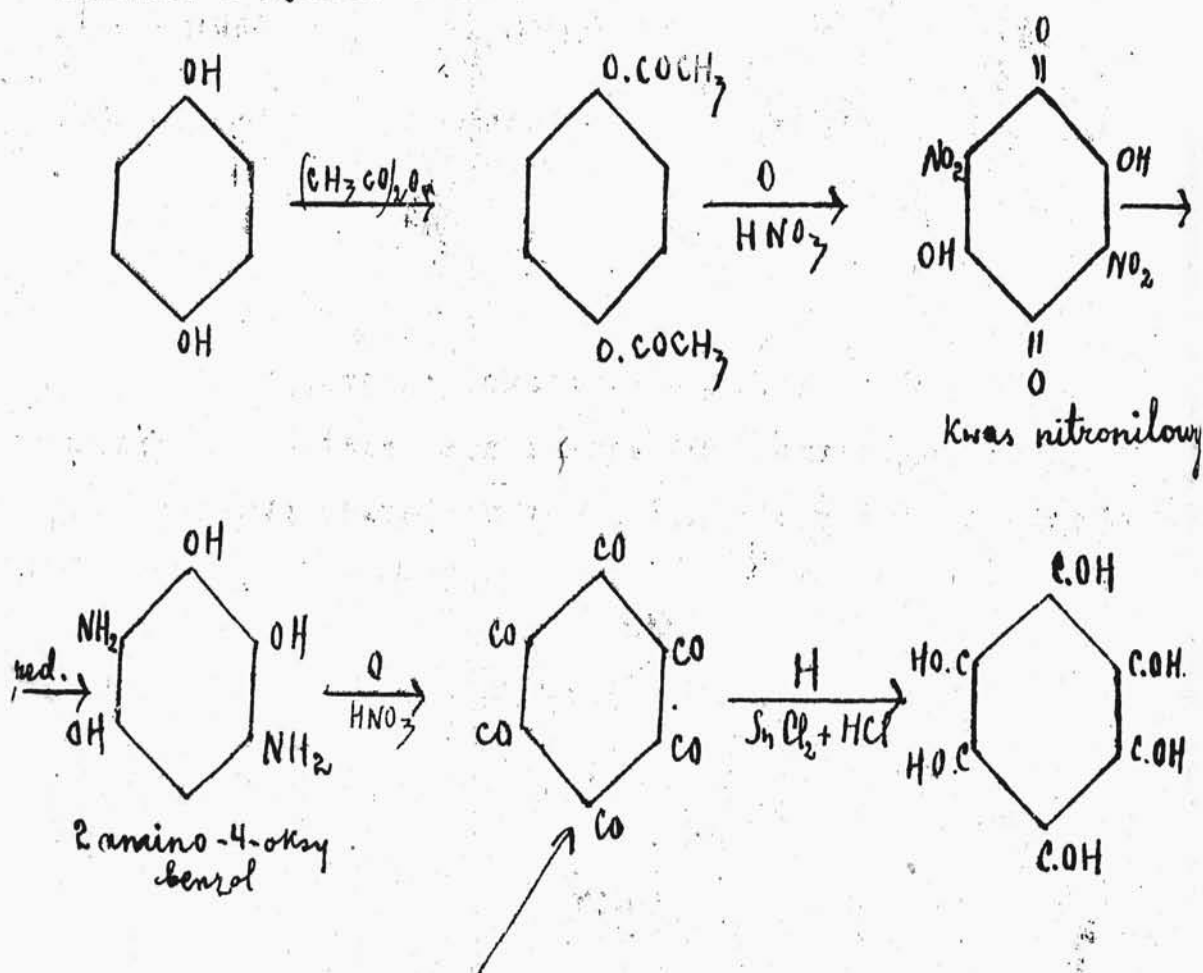
Floroglucyna, redukowana amalgamatem sodowym, przechodzi w floroglucyd (cykloheksatriol):



Z FeCl_3 daje floroglucyna niebiesko-fioletowe zabarwienie. Drzazga sosnowa, zwilżona HCl , i następnie floroglucyną - czerwienieje. W odróżnieniu od pyrogallolu nie jest trującą.

Fenole wielowartościowe.

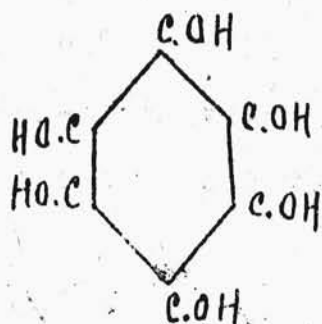
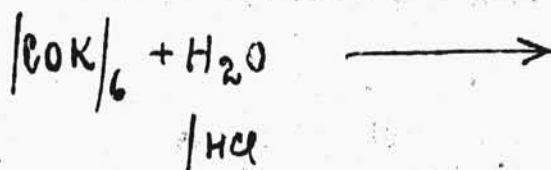
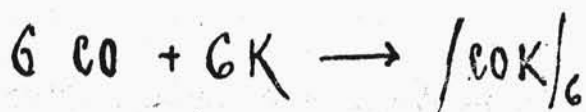
6 o k s y b e n z o l e otrzymali Nietzki i Benekiser z hydrochinonu:



Trójchinoyl

6 oksybenzol

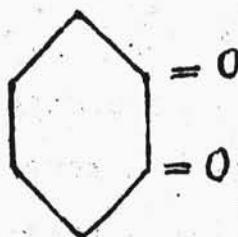
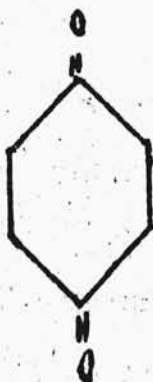
Związek ten jest identyczny ze znacznie wcześniej (1862) otrzymanym przez Lercha produktem, powstałym przez działanie CO na stopiony potas i przez zakwaszenie HCl:



Jest to produkt poboczny przy fabrykacji metalicznego potasu, pod postacią smolistej masy. Na powietrzu eksploduje.

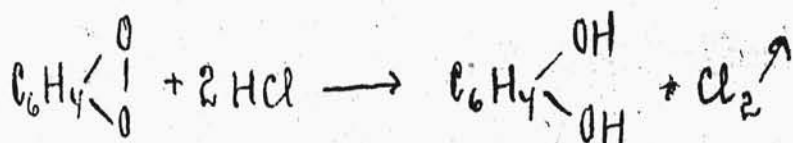
C h i n o n y.

Znane są para - i orto chinon:



Przedstawiciel tej grupy: para - benzochinon - został otrzymany przez Woskreszeńskiego w laboratorium Liebiga w 1838 r. przez utlenienie kwasu chinowego $(\text{OH})_4 \text{C}_6\text{H}_2 \text{COOH}$ (pochodny cykloheksanu); stąd też

otrzymał nazwę chinoylu, a następnie chinonu. Graebe w 1867 r. dowodził, że związki te mają charakter nad-
tlenków, albowiem z HCl reagują analogicznie do nad-
tlenków nieorganicznych:

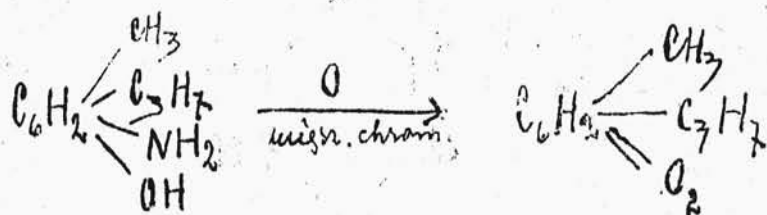


hydrochinon

Ogólnie przyjętym obecnie jest wzór Fittiga, który nadał im wzór ketonowy: własności tworzenia z hydroksylaminą oksymów-i wielochloropodstawionych przez działanie Cl całkowicie potwierdzają słuszność tego przypuszczenia.

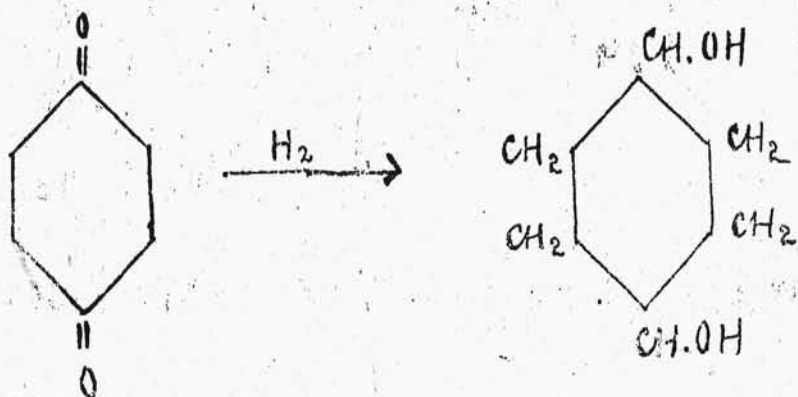
Para-chi-non otrzymać można z całego szeregu para - pochodnych; z para - dwuaminobenzolu, para aminofenoli, z kwasów para - dwuaminosulfonowych, aminoazobenzolu, - przez utlenienie mieszaniną $\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Laboratoryjnie otrzymuje się z aniliny przez utlenienie mieszaniną chromową. Chinon jest ciałem łatwo lotnym, ma gryzący zapach, destyluje z parą wodną i redukuje się ilościowo bezwodnikiem siarkawym i HJ. Używa go się jako środka utleniającego.

Wyższe homologi chinonu otrzymują się przez działanie środkami utleniającymi na odpowiednie pochodne benzolowe. Tak np. przez działanie środków utleniających na aminotymol otrzymuje się t y m o c h i n o n:

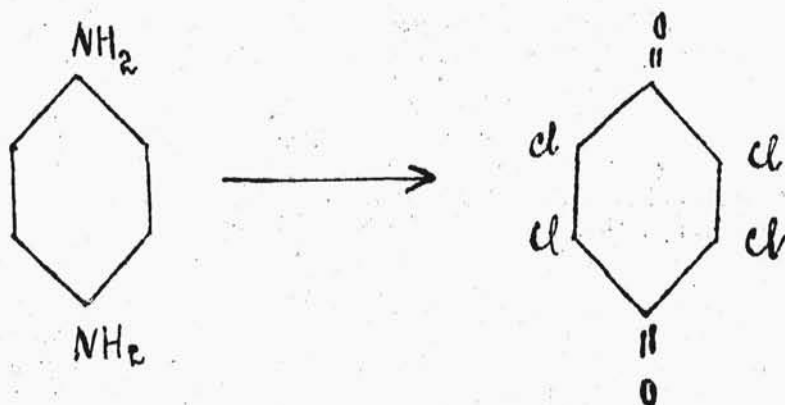


Przejściowo wytwarza się hydrochinon, który częściowo łączy się z pozostałą cząsteczką niezmiennego chinonu i przechodzi w c h i n h y d r o n: - który przez redukcję ulega przekształceniu na hydrochinon.

Chinon przez redukcję wobec Ni, jako katalizatora, przyłącza 6 atomów H, i wytwarza pochodne cykloheksanu: diol cyklobeksan:



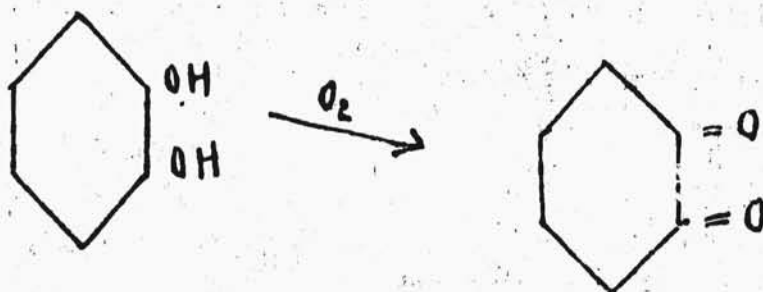
Z chloropochodnych najważniejszym związkiem jest
c h l o r a n i l - (otrzymany po raz pierwszy przez
chlorowanie pochodnych indyga), który otrzymuje się
przez utlenienie parafenyldwuaminy $KClO_3$ i HCl :



chloranil (czterochlorobenzochinon)

O r t o c h i n o n odkryty został w 1904 r. przez
Willstaedter'a.

Otrzymuje się przez utlenienie pyrokatechiny no-
krym Ag_2O :

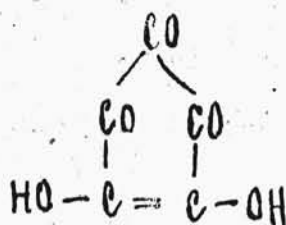
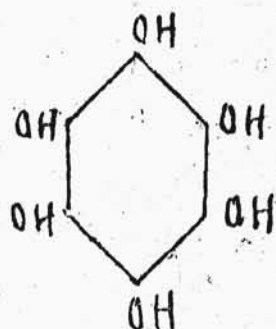


Istnieje pod postacią 2 izomerów, z których jeden

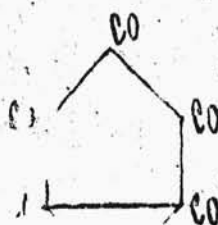
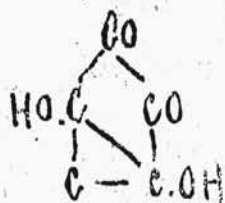
krystalizuje w pryzmatach bezbarwnych i któremu, ze względu na własności należy przypisać budowę ketonową, drugi krystalizuje w tabliczkach czerwonych i ma charakter nadttlenku.

Chinony pierścienia 5 metylenowego.

Przez utlenienie 6 oksybenzolu w alkalicznym roztworze otrzymuje się kwas krokonowy (krokos - szafran) o własnościach chinonowych:



Przez utlenienie HNO_3 przechodzi w kwas lęukonowy (II), przeto właściwym wzorem kw. krokonowego będzie wzór I:



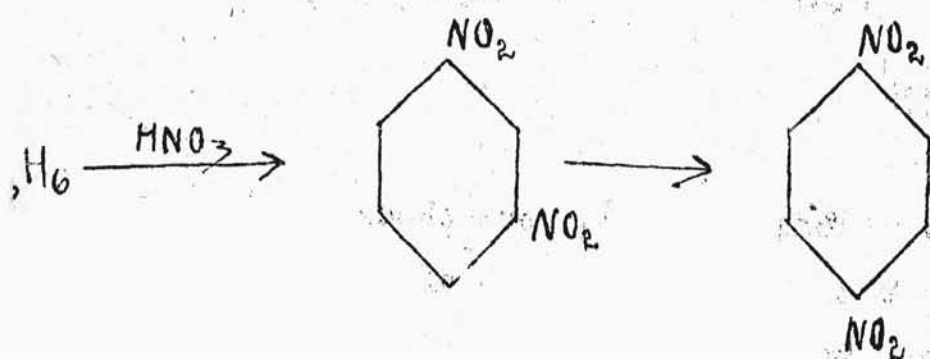
kw. krokonowy (I)

kw. leukonowy (II)

Budowę 5 - ketonową kw. loukonowego potwierdza fakt, że pod wpływem hydroksylaminy daje pięciooksym i że z ortodwuaminami daje produkty kondensacji, w których istnieje jeszcze jedna grupa ketonowa, co daje się wykryć fenylohydrazyną. Trójchinoyl C_6O_6 gotowany z wodą traci jeden C. jako CO_2 i tworzy kw. krokonowy $C_6O_6 + H_2O \rightarrow C_5H_2O_5 + CO_2$.

Wielonitrowe pochodne.

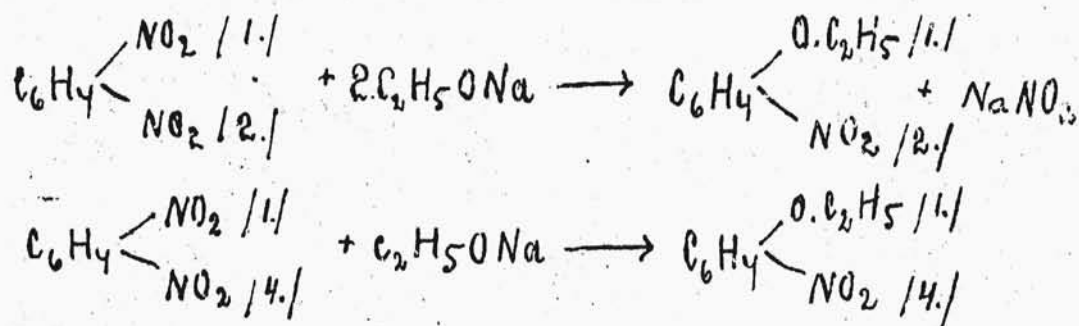
Nitrując benzol dymiącym HNO_3 w wyższej t° otrzymuje się meta dwunitrobenzol i jednocześnie mniejszą ilość para i orto:



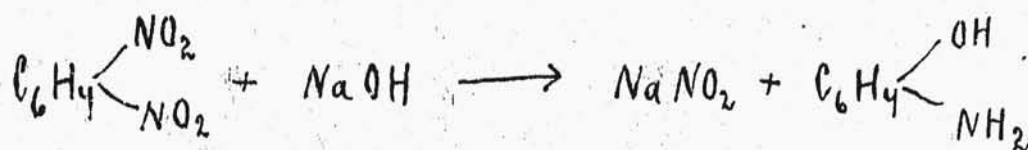
Przez dystalację z alkoholu otrzymuje się czysty meta dwunitrobenzol w postaci bezbarwnych słupków lub igieł.

Orto i para dwunitrobenzolu otrzymuje się z dwu'nitroaniliny przez zamianę grupy NH_2 na NO_2 .

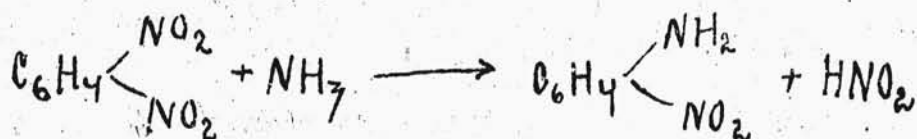
W orto i para dwunitrobenzalach - daje się jedna grupa nitrowa podstawić grupą OC_2H_5 lub OCH_3 , natomiast meta-dwunitrobenzol reakcji tej nie ulega



Przez gotowanie z NaOH otrzymuje się nitrofenol:



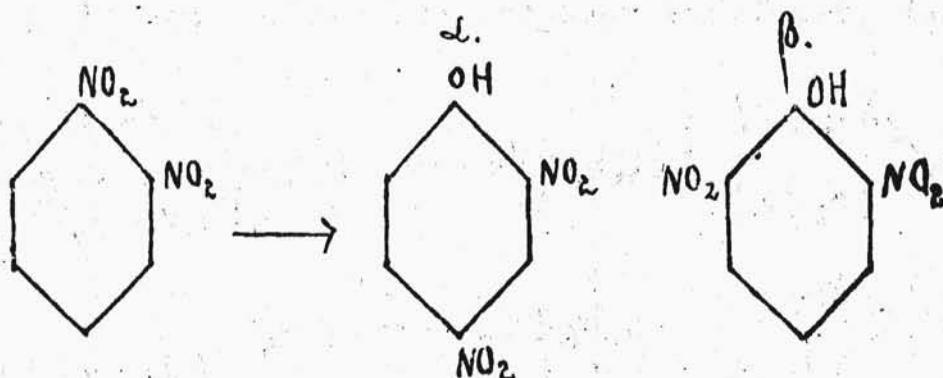
Przez gotowanie z alkoholowym roztworem amoniaku otrzymuje się nitroanilinę:



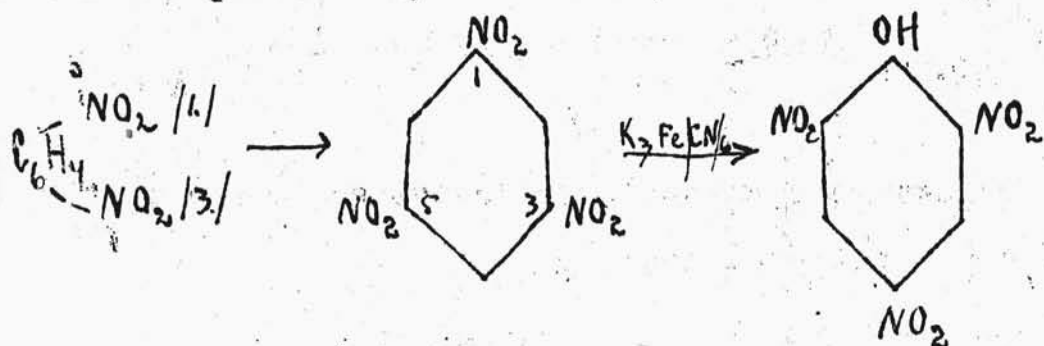
Chlorowanie lub bromowanie dwunitrobenzolu prowadzi do odpowiednich chlorowcopodstawionych pochodnych:



Dwunitrobenzol, pod wpływem żelazicianku potasu w alkalicznym roztworze, daje dwa izomeryczne dwunitrofenole:



Trójpodstawione pochodne dają się otrzymać przez działanie mieszaniny H_2SO_4 i HNO_3 dym, a te przez utlenienie przechodzą w nitrofenole:



trójnitrobenzol

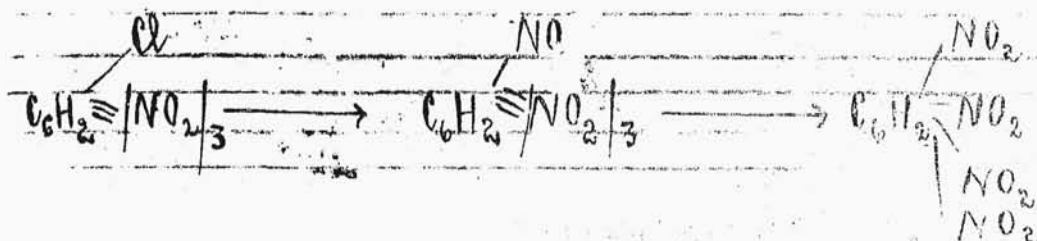
symetr.

trójnitrofenol/kwas pikrynowy

Kwas pikrynowy eksploduje pod wpływem rżni piornuującej i stosowany bywa jako ciało wybuchowe.

Znany jest również trójnitrobenzol, 1, 2, 4; otrzymuje się go z para dwunitrobenzolu przez działanie mieszaniny kwasu pyrosiarkowego i azotowego.

Czteropodstawioną pochodną nie daje się już otrzymać metodą zwykłą, a otrzymuje się z chlorku pikryny przez działanie hydroksylaminą i przez łagodne utlenienie:



2 nitroso-2 nitrobenzoi 4-nitrobenzol.

Związki wieloaminowe.

Fenylgnodwuaminy. Orto-fenylgnodwuaminę otrzymuje się z acetanilidu:

