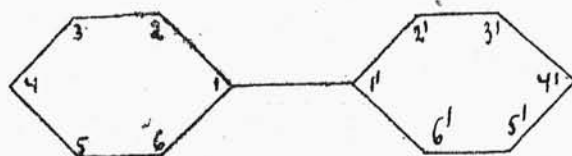


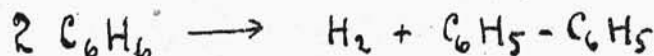
ZWIĄZKI DZUPIERŚCIENIOWE

Wodorow w benzolu dają się zastępować nie tylko atomami, ale i rodnikami aromatycznymi, jak fenyl, totyl i .d.; otrzymuje się w ten sposób związki dwupierścieniowe, w danym przypadku - dwufenyl:

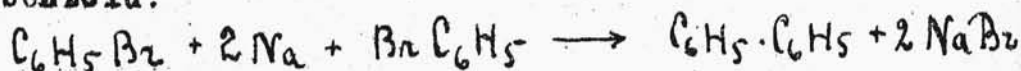


Metody otrzymywania:

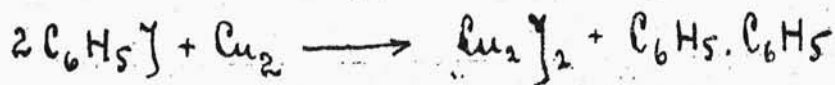
1//Berthelot 1866 r./ przepuszczanie pary benzolu przez rury, ogrzanie do czerwonego żaru:



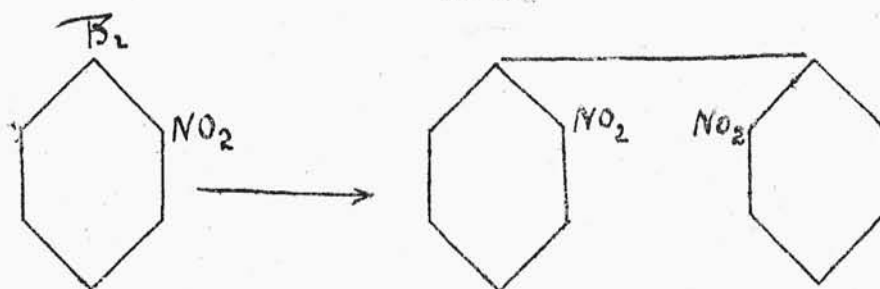
2/ Reakcja Pittiga: - działanie Na na roztwór bromobenzolu:



3/ Reakcja Ullmana i Bieleckiego /1900 r./: ogrzewanie jodku benzolu z pyłem miedziowym do $t^\circ 270^\circ$.

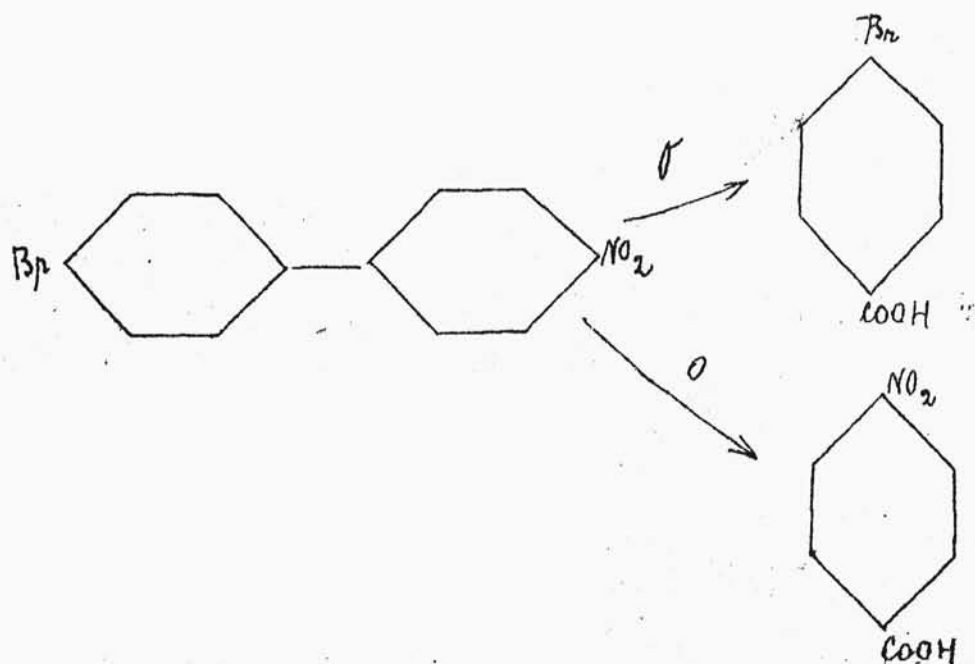


Metoda ma tę zaletę, że można tą drogą otrzymać cały szereg pochodnych, stosując odpowiednie produkty wyjściowe, np.:

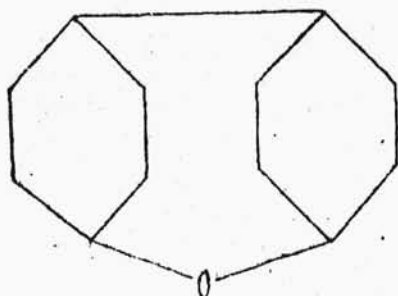


Liczba pochodnych w tej grupie związków jest znacznie większa, niż w jednopierścieniowych. Jednopodstawionych pochodnych może być 3, zależnie od tego, czy substytutent zajmuje pozycję orto, meta czy para w stosunku do wiązania między pierścieniami benzolowymi. W dwupodstawionych związkach substytuenty mogą się znajdować w jednym lub obydwu pierścieniach.

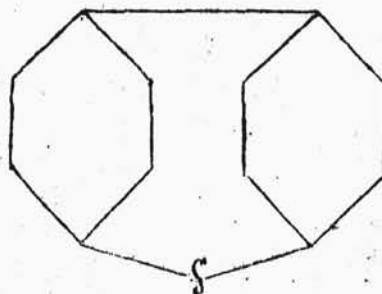
Cl, Br, NO_2 , SO_3H , wchodzi zazwyczaj w pozycję para. Dwupodstawione pochodne przy różnych substytutentach mogą dać przy utlenianiu dwa różne produkty, zależnie od tego, czy utlenia się jeden tylko pierścień czy też obydwa; tak np. para - bromo - para - nitro - dwufenyl może przejść przy utlenianiu albo w para-bromo, albo para-nitrobenzoesowy kwas /patrz benzydyna/.



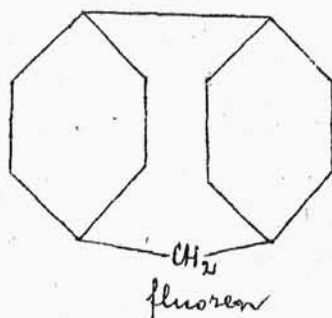
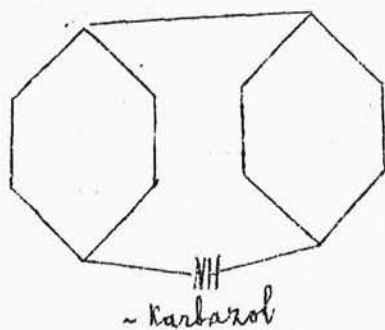
Znany jest też cały szereg związków, które są orto_orto dwupodstawionymi pochodnymi dwufenylu /obydwa substituenty w pozycjach orto/, i w których atomy lub grupy atomów dwuwartościowe zastępują po jednym wodorze sąsiadujących grup CH różnych pierścieni, np.



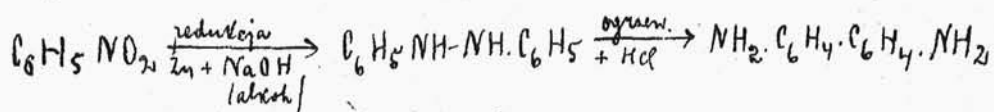
Tlenek dwufenylu



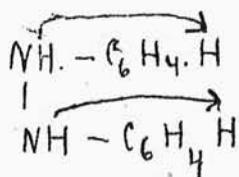
Siarczek dwufenylu



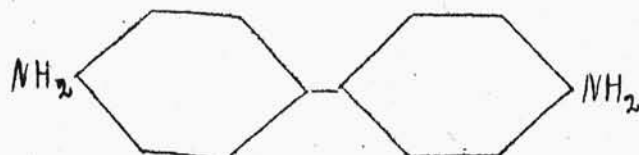
Z dwupodstawionych para pochodnych najważniejszym jest benzydyna / para para dwuamino dwufenyl/. Otrzymuje się przez redukcję para para dwunitro lub nitroamino dwufenylu; daje się też otrzymać z nitrobenzolu:



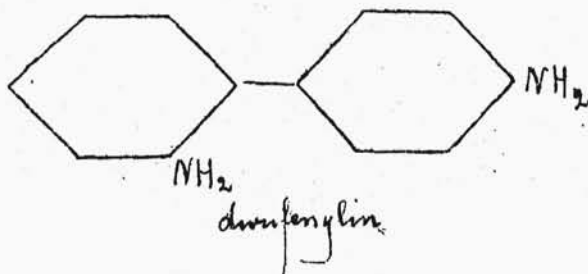
Hydrazobenzol pod wpływem rozcieńczonych kwasów ulega przegrupowaniu benzydynowemu, które objaśnia wzór następujący:



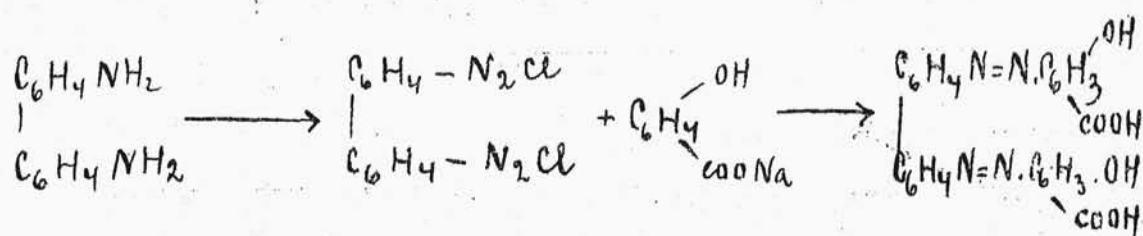
przyczem oprócz benzydyny, powstaje izomeryczny doń dwufenylin:



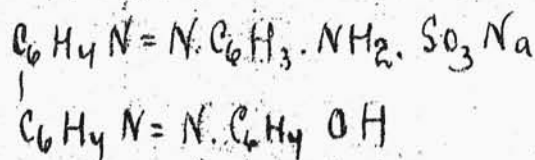
benzydyna



Benzydyna odgrywa ważną rolę przy fabrykacji barwników; szczególnie np. chlorowodorek, pod wpływem HNO_2 /reakcja dwuazowa/ daje tetrazozwiązki w postaci chlorków, które w połączeniu z szeregiem różnych grup dają różne barwniki; tak np. przez połączenie tetrazochlorku z salicylanem sodowym i sodą otrzymuje się barwnik żółty, zwany chryzaniną:

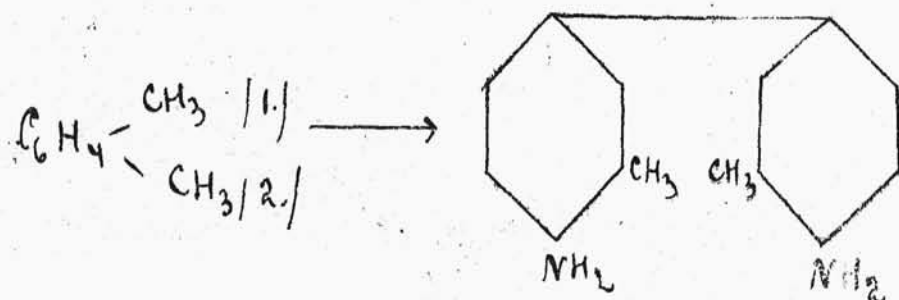


Przez połączenie tetrazochlorku z fenolem i kwasem sulfanilowym otrzymuje się barwnik "żółcień kongo":

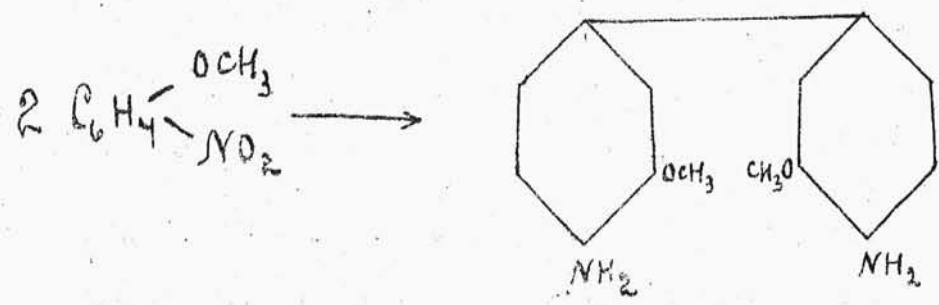


Obydwa barwniki barwią bawełnę bezpośrednio.

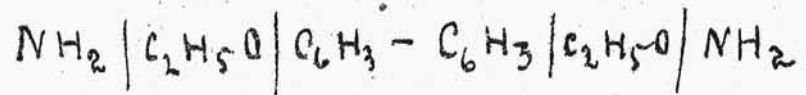
Homologiem benzydyny jest t o l i d y n a /4,4 - dwuamino 3,8 dwumetylo - dwufenyl; otrzymuje się z o-toluolu:



D i a n i z y d y n a /4,4' diuamino - 3,3' dwu-
metoksydwufenyl/ otrzymuje się z ortonitrofenolu,
przez metylowanie, redukcję i przegrupowanie benzy-
dynowe:



D y f e n y d y n a jest dwueteroxybenzydynamą:

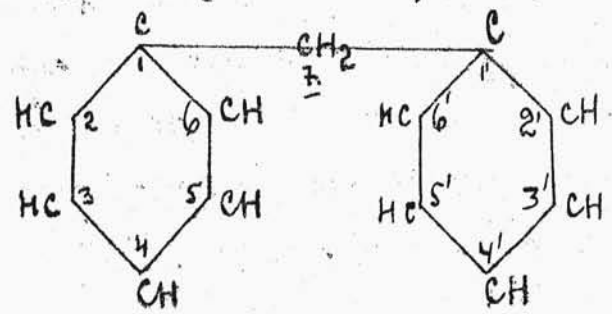


Pochodne wszystkich tych związków są cennymi
barwnikami.

Związki dwupierscieniowe, w których pierścienie
powiązane są za pośrednictwem węgla

Grupa dwufenylometanu.

Najprostszym węglowodorem tej grupy jest dwufe-
nylometan benzylo-benzol/.

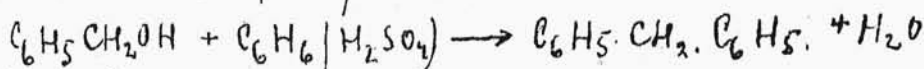
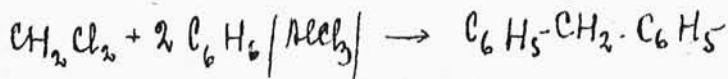


Związek ten posiada 12 atomów wodoru; w celu na-

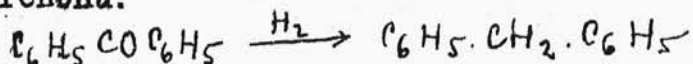
Metody otrzymywania: I/ z chlorku benzylu i benzolu wobec $AlCl_3$ /Friedeli Crafts/:



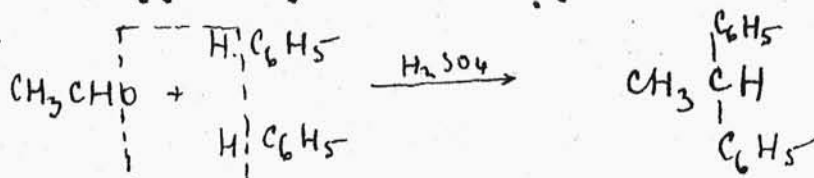
2/z chlorku metylenu lub alkoholu benzyloвого:



3/z benzofenonu:



Homologi wyższe, zawierające rodniki aromatyczne przy tym samym węglu zw. tłuszczowego, otrzymuje się przez kondensację aldehydów tłuszczowych z benzolem:



Przez użycie różnych aldehydów i różnych homologów benzolu otrzymuje się cały szereg pochodnych.

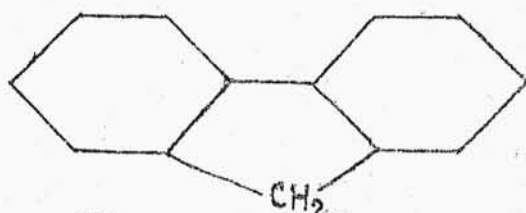
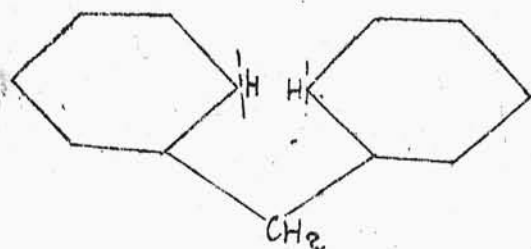
Dwufenylometan posiada zapach skórek pomarańczowych;

przez utlenienie $[O_3]$ przechodzi w benzofenon:

$C_6H_5COC_6H_5$; jest to więc odwrócenie metody otrzymywania samego dwufenylometanu.

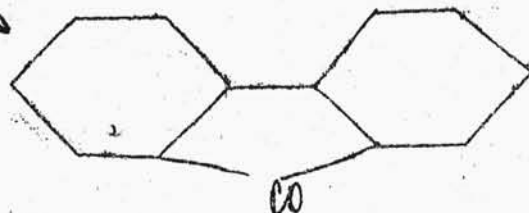
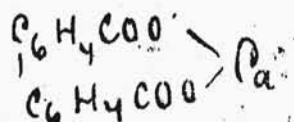
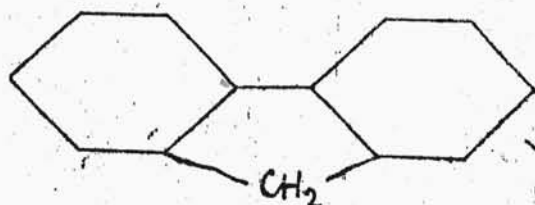
Dwufenylometan jest w genetycznym związku z węglowodorem fluorenem; jeśli pary dwufenylometanu przepuszczać przez rurę ogrzaną do czerwonego żaru, to wskutek odłączenia się $2H$, następuje połączenie się 2 pierścieni benzolowych za pomocą trzeciego nowo powstałego:

soli benzolowych za pomocą trzeciego nowopowstałego



fluoren.

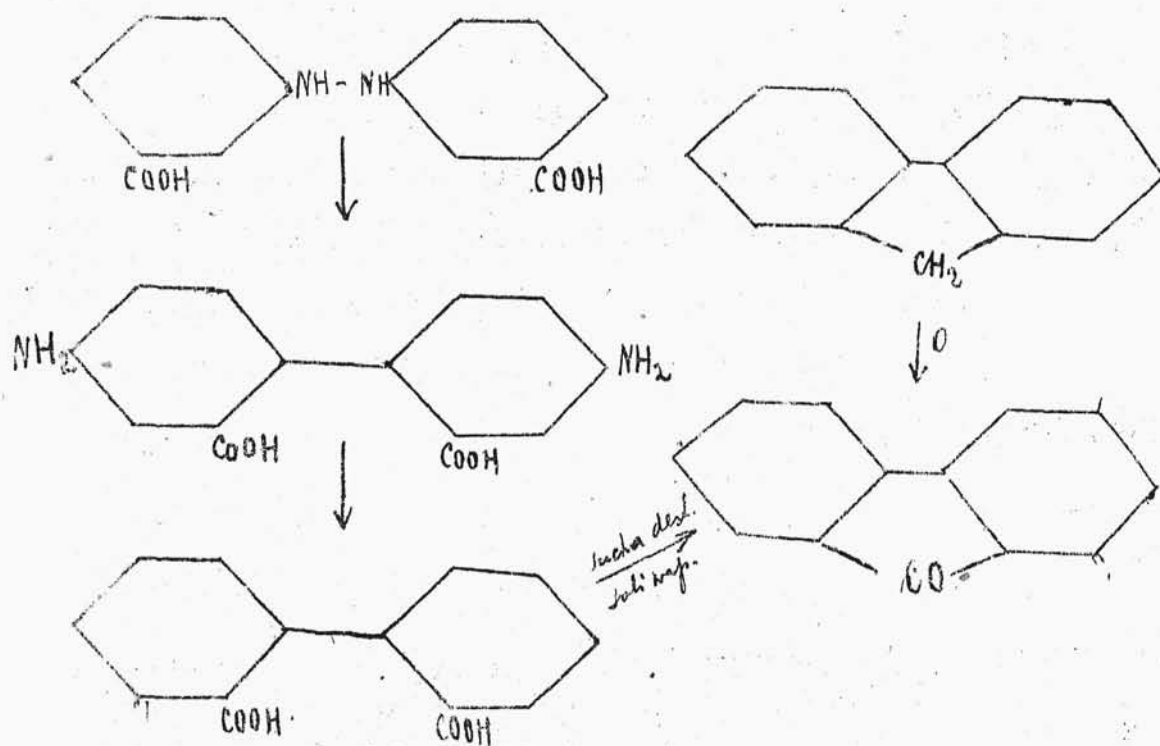
Występuje w smole pogazowej; przy ogrzaniu z Na lub NaNH_2 do 150° daje sól sódową o wzorze $[\text{C}_6\text{H}_4/2 = \text{CH Na}]$; w tej też postaci daje się ze smolej pogazowej wydzielać. Fluoryzuje. Produktem utlenienia fluorenu jest **fluorenon**, który daje się też otrzymać przez destylację soli wapniowej kwasu dwufenowego:



sól wapniowa
kw. dwufenowego.

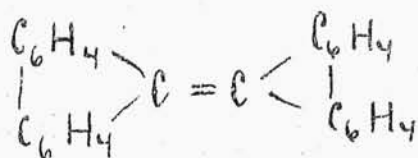
fluorenon.

Że powyżej podany wzór fluorenu jest słuszny, dowodzą następujące fakty: kwas dwufenowy można otrzymać przez przegrupowanie benzydynamu i reakcję diazową kwasu hydrozobenzoesowego; sól wapniowa dwufenowego przez suchą destylację daje ten sam węzół - fluorenu, jaki powstaje również przy utlenieniu fluorenu:



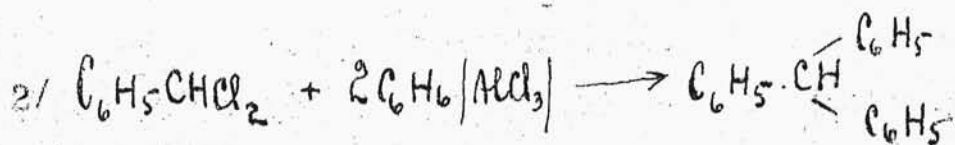
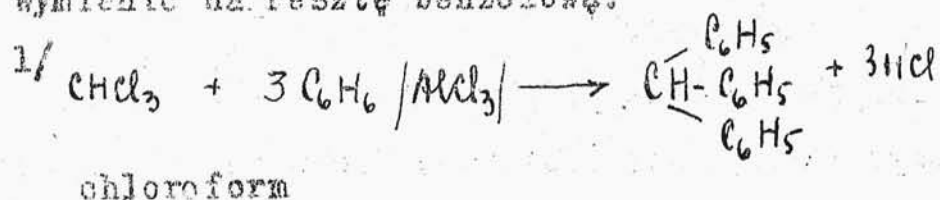
kw. dwufenowy.

Przy silnem utlenieniu przechodzi w kwas orto-ftalowy; przy przepuszczaniu par fluorenu nad ogrzanym PbO_2 /t^o 310 - 360^o/ otrzymuje się intensywnie żółty osad difenyleno-etylen.

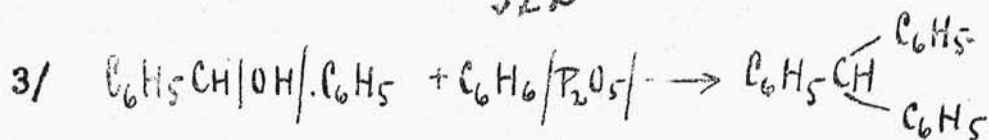


Grupa trójfenylometanu.

Związki tej grupy nie występują w przyrodzie. Ogólna zasada syntetycznego otrzymywania tych związków polega na tym, że kilka pierścieni łączy się za pośrednictwem wspólnego atomu węgla; w tym celu wychodzi się z pochodnych metanu, posiadające ruchliwe i dające się podstawić grupami fenyłowymi substituenty /1/ lub też wychodzi z metylowej pochodnej benzolu, posiadającej dwa atomy do podstawienia grupami /2/, lub wreszcie jako produkt wyjściowy służyć pochodne szeregu dwufenylometanowego, posiadające w grupie metylowej substituent, dający się wymienić na resztę benzolową:

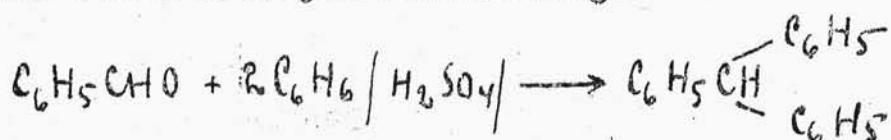


chloroek benzylbenzu

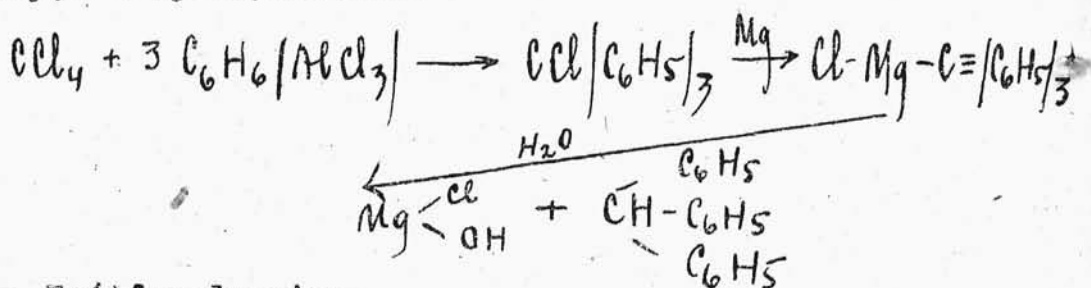


benzyhydrol.

lub też z aldehydu benzooesowego.



Najlepsza metoda otrzymania pochodnych trójfenylo-
lometanu podana została przez Schlindlina /1906 r./;
polega ona na działaniu Mg na 3-fenylchlorometan;
powstały w ten sposób związek łatwo rozkłada się,
dając trójfenylometan:

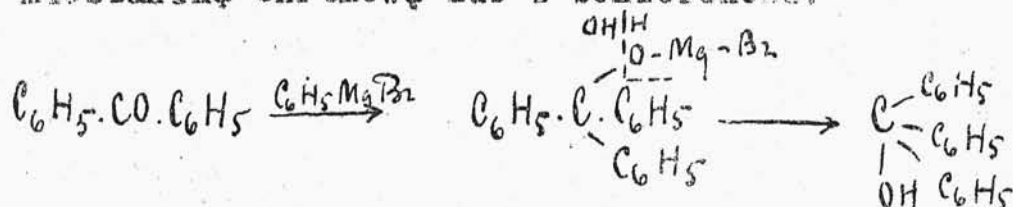


Trójfenylometan.

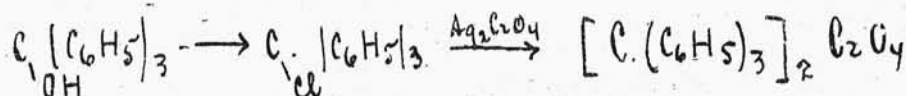
Trójfenylometan przy redukcji H wobec sproszko-
wanego Ni daje się przeprowadzić w odpowiedni zwią-
zek nienasycony - trójcykloheksylometan. Przez reduk-
cję HJ przechodzi w benzol i toluol. Przy utlenieniu
tworzy się trójfenylokarbinol $\text{C}(\text{OH})_3/\text{C}_6\text{H}_5/_3$. Przez
ogrzewanie z K — $\text{C}_6\text{H}_5/_3\text{CK}$, który z CO_2 tworzy sól
potasową kwasu 3-fenylactowego:



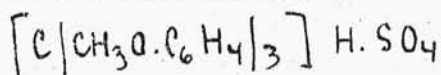
Trójfenylokarbinol $/C_6H_5/3 C OH$ otrzymuje się przez utlenienie trójfenylometanu mieszaniną chromową lub z benzofenonu:



Trójfenylokarbinol posiada własności słabej zasady; z kwasem solnym daje sole; chlor wchłonie trójfenylometanu posiada własności wymienne.

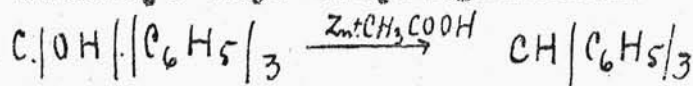


Charakter zasadowy wzrasta, jeśli grupę fenyłową zastąpić grupą metoksyfenyłową:

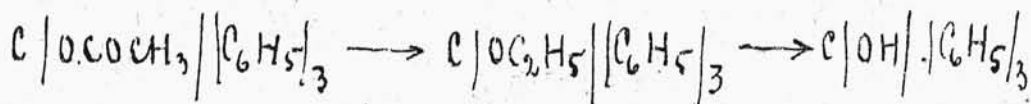


Sole te są krystaliczne i intensywnie czerwone; nazwano je solami karbonowemi.

Przy redukcji daje trójfenylometan:

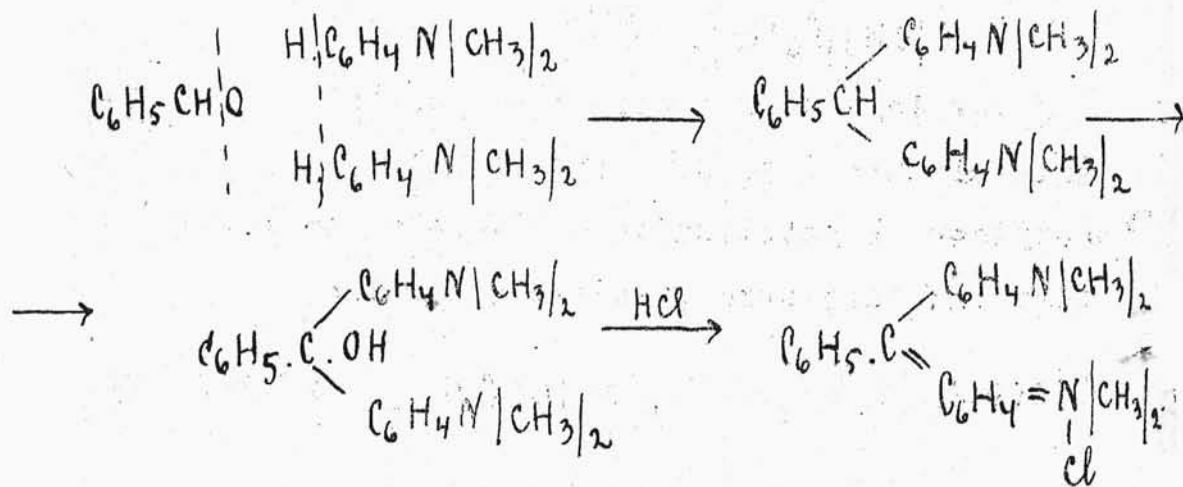


Ester jego zmydla się łatwo rozcieńczeniem kwasami, ale nie daje się zmydlić alkalkjami. Z koch. acetylowe krystalizując z alkoholu, tworzą eter, który daje się przeprowadzić w karbinol:



Najważniejszymi związkami grupy trójfenylometanu są aminowe pochodne węglowodorów trójfenylooctanowych, z których większość posiada tę własność, iż przez utlenienie daje szereg barwników zasadowych, które jednakowoż w stanie wolnym charakteru barwników nie posiadają, a nabierają je dopiero pod wpływem kwasów po ogrzaniu. Związek bezbarwny, który przez utlenienie i działanie kwasów tworzy barwnik, nosi nazwę l e u - k o - odmiany odpowiedniego barwnika. Do takich leukozwiązków należy: 1/ dwuaminowe pochodne trójfenylo- metanu, które przechodzą w barwniki r o z a n i - l i n o w e i 2/ dwuaminowe pochodne oksytrójfeny- lometanu - przechodzące w t.zw. a u r y n y .

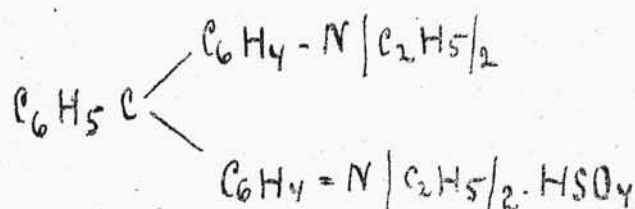
Praktycznie otrzymują przez kondensację związków prostszych; np. z aldehydu benzoowego i 2 cząsteczki dwumetyloaniliny otrzymuje się związek bezbarwny, leu- kozielę malachitową /3/, który przez utlenienie daje również bezbarwną leukozasadę, ta zaś pod wpływem kwa- sów przechodzi we właściwy barwnik.



zasada barwnikowa.

zielę malachitowa.

W handlu występuje jako podwójna sól chlorku cynku lub jako szesawian, pod tą bowiem postacią daje się łatwo wydzielić przy fabrykacji. Z i e - l e n i b r y l a n t o w a tem się różni w budowie od zieleni malachitowej, że na miejscu grup metylowych są grupy etylowe:

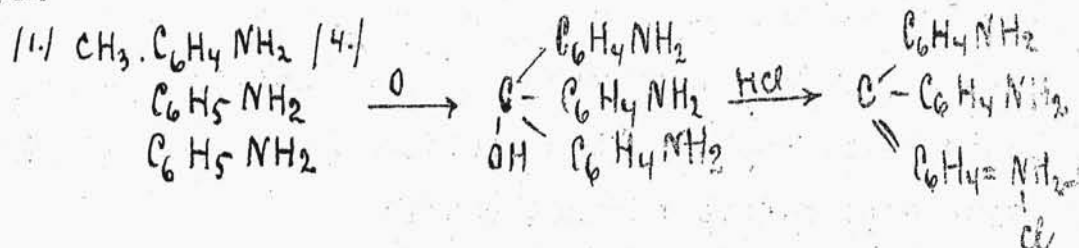


W handlu występuje jako siarczan.

Istnieją, jak widać z powyższego, 3 fazy powstawania barwników:

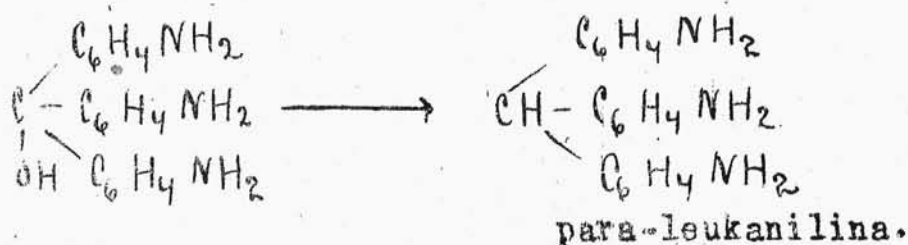
- 1/ Powstawanie leukozasady.
- 2/ " barwnikowej zasady.
- 3/ " właściwego barwnika.

P a r a - f u k s y n a jest chlorowodorkiem zasady barwnikowej, - p a r a r o z a n i l i n y , którą otrzymuje się przez utlenienie mieszaniny paratoluidyny i aniliny nitrobenzolem lub kwasem arsenowym:



zasada bezbarwna para-rozanilina. para-fuksyna.

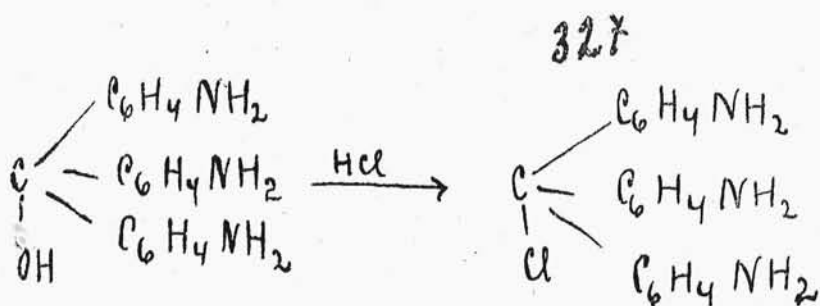
Węgiel metanowy powstaje kosztem grupy metylowej toluidyny. Jeżeli zasadę bezbarwną poddać redukcji, to otrzymuje się trójamino - trójfenylometan czyli para-leukanilina:



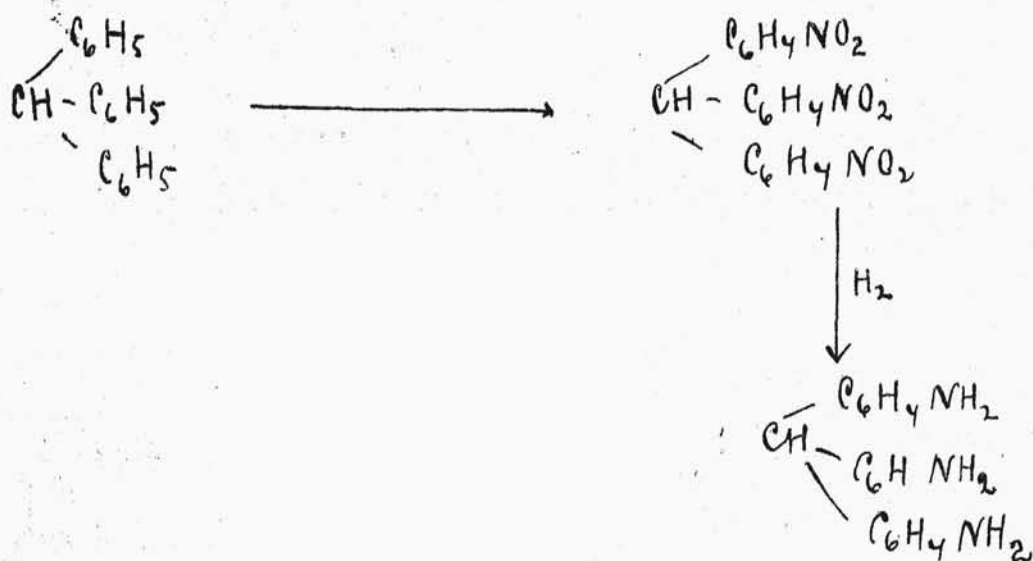
Parafuksyna jest intensywnie czerwona i pod wpływem silnych kwasów przybiera zabarwienie żółte, a pod wpływem wody staje się ponownie czerwona. Zmiana zabarwienia roztworów parafuksyny zależy od rozcieńczenia i obecności kwasów jest uwarunkowana zjawiskami jonowymi. Barwnik ten służy do bezpośredniego farbowania wełny i jedwabiu, bawełnę zaś po uprzednim zaprawieniu taniną.

Grupą chromoforową jest grupa chinoidowa.

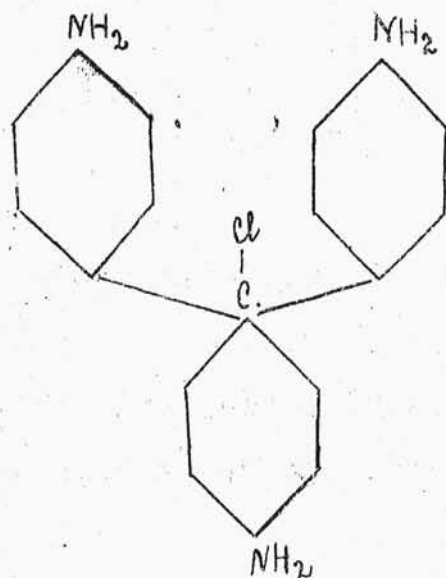
Powyższy wzór parafuksyny, zawierający grupę chinoidową, znany jest pod nazwą wzoru Nietzkiego. Istnieje drugi wzór, podany przez francuskiego chemika Rosenstiehl'a, nie posiadający pierścienia chinoidowego; według tego wzoru sole rozaniliny uważa się jako estry kwasów i trzeciorzędowych alkoholi, tworzących odpowiednią zasadę barwnikową. Stwierdzono bowiem, iż przez działanie HCl powstaje ester tego kwasu:



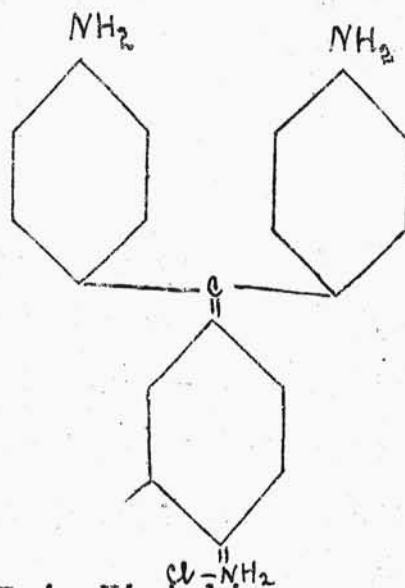
Że ten związek jest rzeczywiście pochodną trójfenylometanu dowodzi fakt, iż przez redukcję i reakcję dwuazową tworzy się trójfenylometan, który odwrotnie działaniem HNO_3 przez redukcję grupy nitrowej daje para-fuksynę:



Wzory para-fuksyny przedstawiają się w następujący sposób:

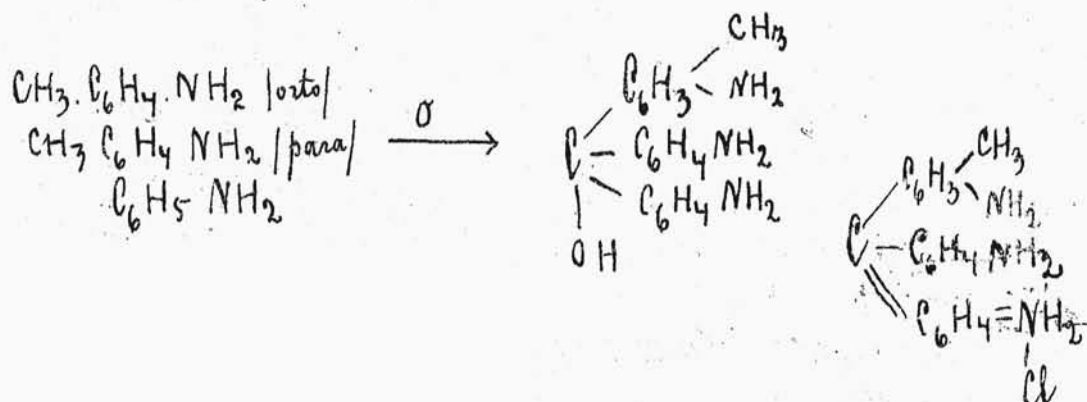


Wzór Rosenstiehla.



Wzór Nietzkiego.

Fuksyna otrzymuje się przy utlenianiu mieszaniny para-toluidyny, orto-toluidyny i aniliny:



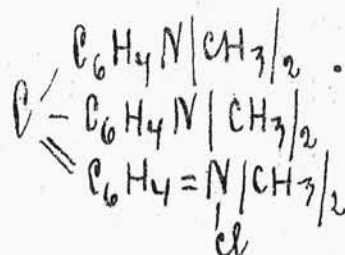
zasada bezbarwna
rozaniłina

chlorowodorek
rozaniłiny-fuksyna.

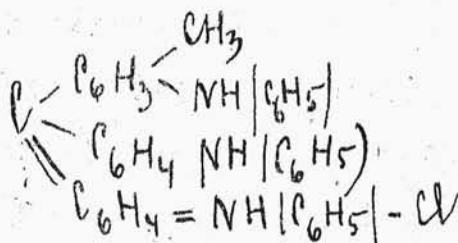
Fuksyna jest związkiem krystalicznym o metalicznym połysku. Bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, stosuje się ją do farbowania bezpośrednio wełny i

jedwabiu, pośrednio po użyciu taniny, jako zaprawy do farbowania bawełny.

Jeśli zastąpić wodory wolnych grup aminowych w fuksynie lub parafuksynie różnemi rodnikami alkilowymi lub fenylem, to otrzymuje się różne barwniki; przeważnie fioletowe i niebieskie. Tak np. przez zastąpienie wodorów w para-fuksynie grupami metylowymi, otrzymuje się t.zw. fiolet krystaliczny:

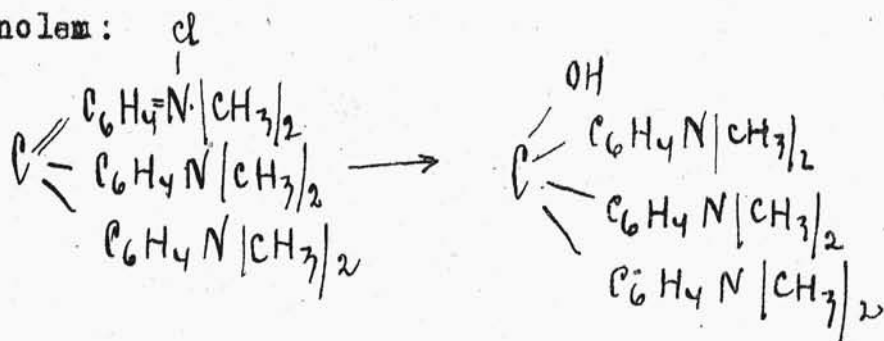


Przez zastąpienie w rozanilinie wodorów grupy aminowej fenylami, otrzymuje się niebieski barwnik - błękit anilinowy:



Ciekawem jest zachowanie się tych barwników względem żugów; dokładnie pod tym względem był zbadany przez Hantscha fiolet krystaliczny. Jeśli przepuszczać prąd elektryczny przez mieszaninę roztworów

fioletu krystalicznego i NaOH w stosunku 1:1, przewodnictwo elektryczne stopniowo znika, roztwór odbarwia się i przestaje reagować alka-licznie. Zjawisko to Hantsch tłumaczy w ten spo-sób, iż w chwili dodania żugu, wytwarza się rzeczywista zasada, gdyż miejsce Cl zajęła gru-pa OH; po upływie pewnego czasu zasada ta przecho-dzi w pseudozasadę, która jest w rzeczywistości karbinolem:

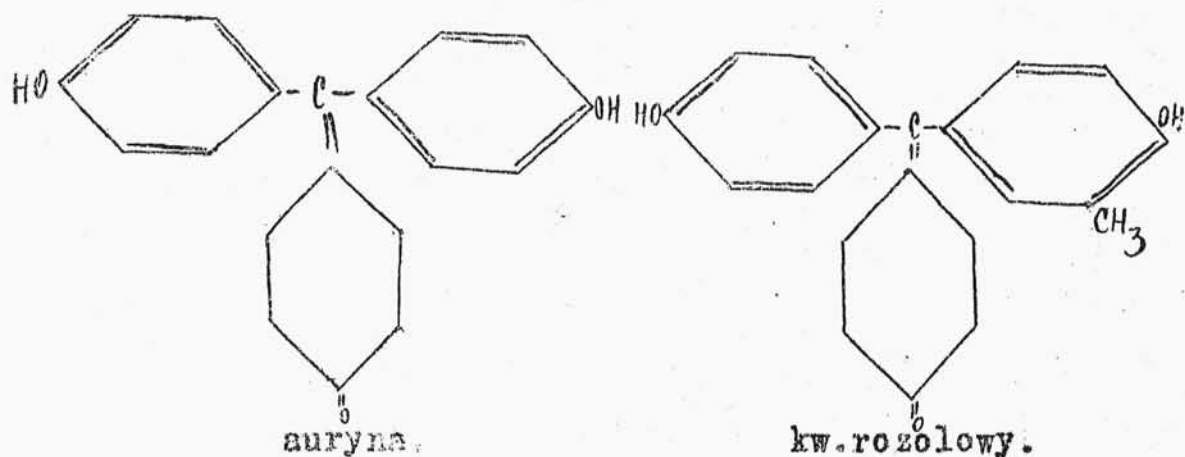


pseudozasada.

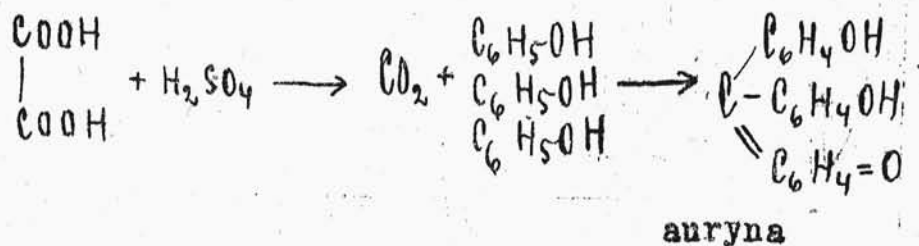
Zasada barwnikowa jest przeto pseudozasadą.

A u r y n y są to barwniki oksypochodne trój-fenylometanu. Różnią się zatem od barwników roz-anilinowych obecnością grupy OH zamiast NH₂.

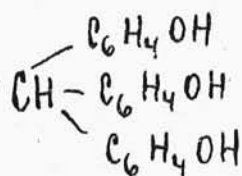
Auryna jest związkiem analogicznym do pararozani-liny; rozenilinie odpowiada kwas rozolowy:



Auryna otrzymuje się bezpośrednio z para-rozaniliny przez reakcję dwuazową; technicznie przez ogrzewanie fenolu z kwasem siarkowym i szczawowym, który daje węgiel metanowy, rozkładając się na CO , CO_2 i H_2O :

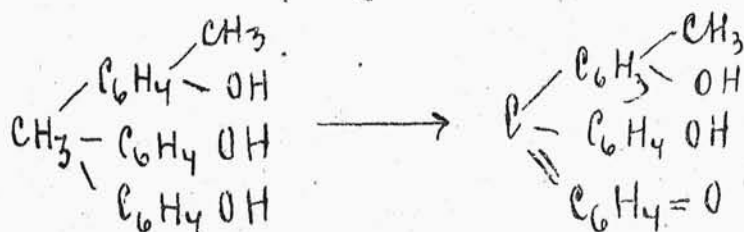


Przez redukcję powstaje leukoauryna:



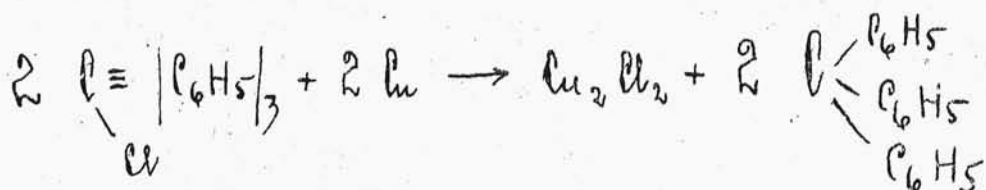
W analogiczny sposób daje się otrzymać kwas rozolowy, który jest metylową pochodną auryny, wskutek czego jako produkt wyjściowy służy metylowa pochodna benzolu, t.j. krezole i fenol

w obecności kwasu siarkowego i arsenowego:

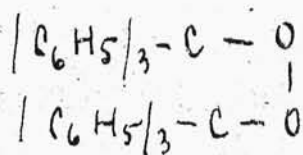


Obydwa powyżej wspomniane związki są zabarwione na czerwono; rozpuszczają się w alkaliach, dając roztwory intensywnie czerwone.

Do grupy trójfenylometanu należy zaliczyć otrzymany w 1900 r. przez Gomberga trójfenylometylen $\text{C}/\text{C}_6\text{H}_5/3$, związek, w którym węgiel występuje jako pierwiastek trójwartościowy. Otrzymuje się z benzolowego roztworu trójfenylchlorometanu przez działanie metalu /Zn, Ag, Hg, Cd/ i strąca się acetonem lub mrówczanem etylowym:

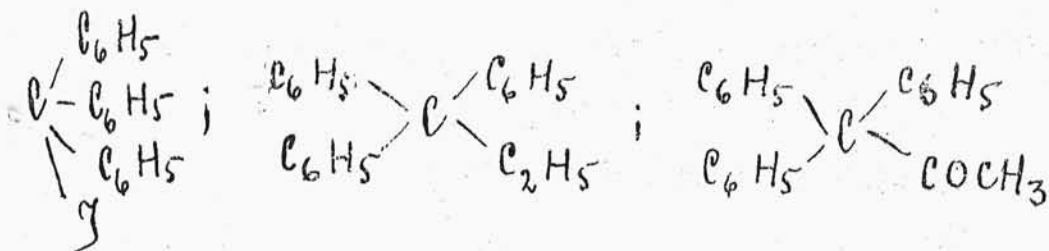


Jest to związek bezbarwny, krystaliczny, na powietrzu łatwo zmienia się, tworząc żółte kryształy. Ponieważ czwarta wartościowość nie jest nasycona, posiada on własności związków nienasyconych i ulega reakcjom addycyjnym. Tak np. z tlenem powietrza daje nadtlenek:



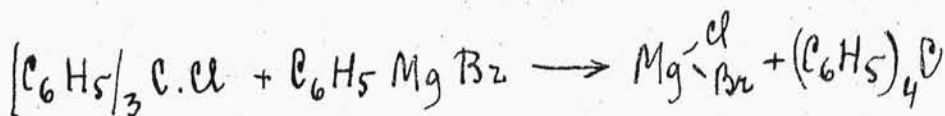
300

Przyłącza jod. tworząc jodek trójfenylometrylu /I/,
z eterem i estrami tworzy krystaliczne związki.



Przyłącza AlCl_3 , SbCl_5 , NO_2 , SnCl_4 .

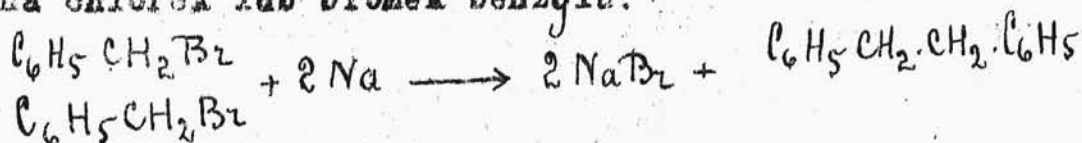
Czterofenylometan otrzymuje się
metodą Gomberga /1906 r./ z chlorku trójfenylometanu:



Grupa dwufenylometanu:

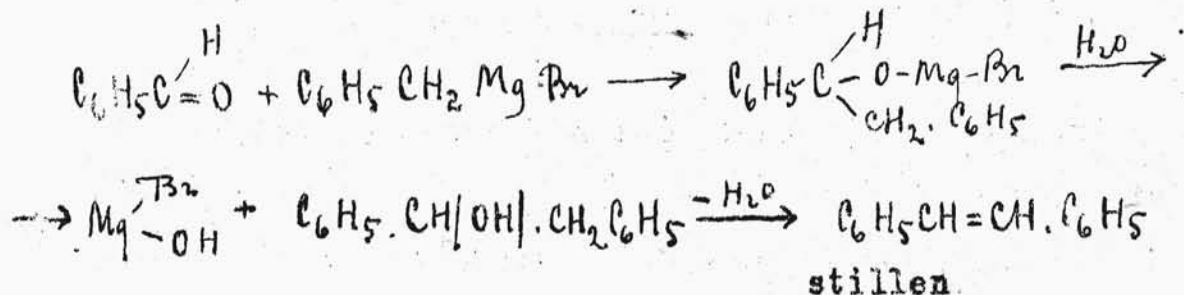
/2. pierścienie połączone dwoma atomami C/.

Związki tej grupy otrzymują przez działanie sodu
na chlorek lub bromek benzylu:

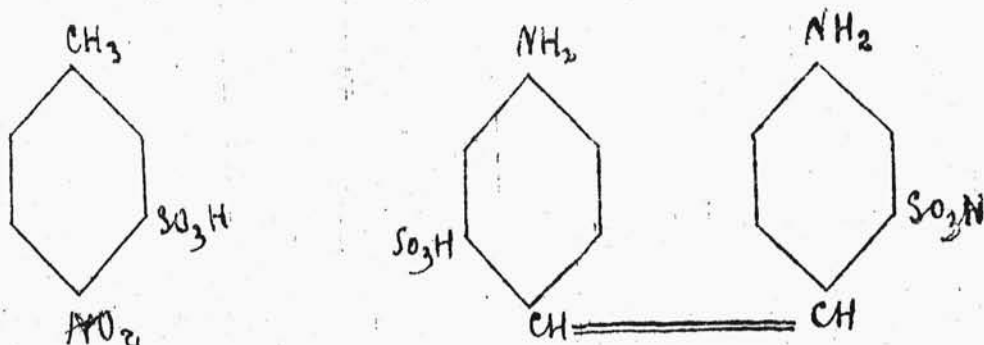


dwubenzyl.

Odpowiednim związkiem nienasyconym jest **stil** -
ben /dwufenilo-etylen/; otrzymuje się z aldehydu
benzoesowego i bromku benzylomagnezowego:

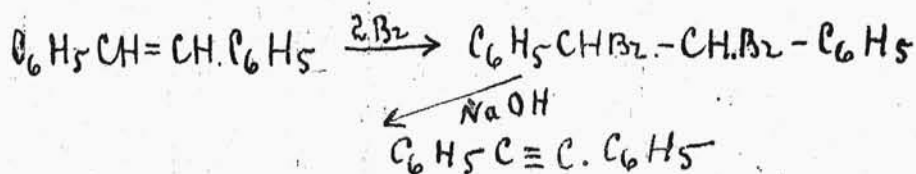


Z pochodnych ważnym związkiem jest para-dwuamino-stilbens-dwusulfonowy kwas, który otrzymuje się z para-nitro-toluolo-sulfonowego kwasu przez redukcję w alkalicznym roztworze /Zn i NaOH/:



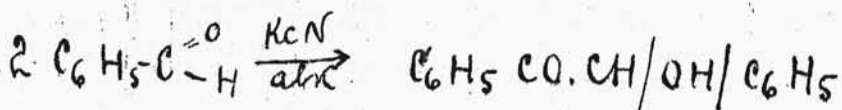
Związek ten służy jako produkt wyjściowy przy fabrykacji szeregu barwników bezpośrednich.

T o l a n jest dwufenyloacetylenem; otrzymuje się ze stilbenu

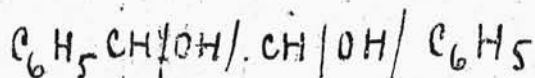


Pochodne dwufenyloetanu.

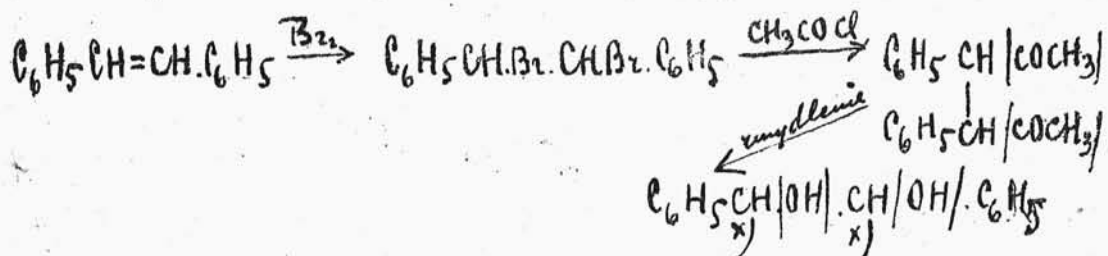
B e n z o i n a jest keto-alkoholem; powstaje przez kondensację aldehydu benzoowego w obecności KCN:



Przez redukcję amalgamatem sodowym otrzymuje się h y d r o b e n z o i n ę :

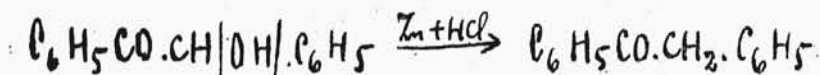


Można ją też otrzymać ze stilbenu:



Węgłe, oznaczone krzyżykami, są asymetryczne;

istnieją 4 odmiany hydrobenzoiny: 2 optycznie czynne, 1 nieczynna i racemiczna. Odmiana racemiczna /p.t. 119°/ nosi nazwę izo-hydrobenzoiny i daje się rozszczepić na odmiany prawo- i lewo-skrętną. Jeżeli benzoinę redukować nie w alkalicznym, a w kwaśnym roztworze, to redukcji ulega nie grupa ketonowa, lecz alkoholowa, przyczem tworzy się desoksybenzoina



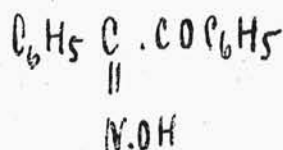
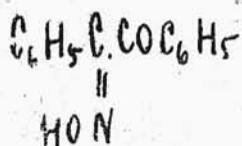
desoksybenzoina.

Wodór w grupie CH_2 , wskutek sąsiedztwa grupy CO , daje się zastąpić metalami, analogicznie do estru acetoctowego. Przez utlenienie benzoiny, otrzymuje się benzil, /dwubenzoil/, który jest dwuketonem:



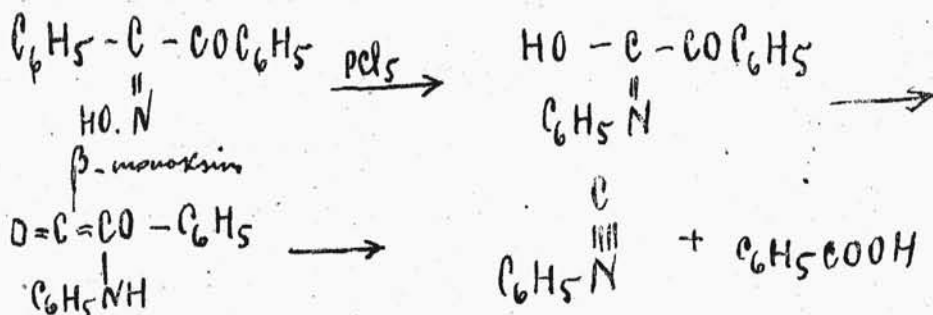
Związek ten posiada historyczne znaczenie z tego względu, iż z niego przez pierwszy otrzymano stereoisometryczne oksymy i dwuoksymy działaniem hydroksyla-

miny:

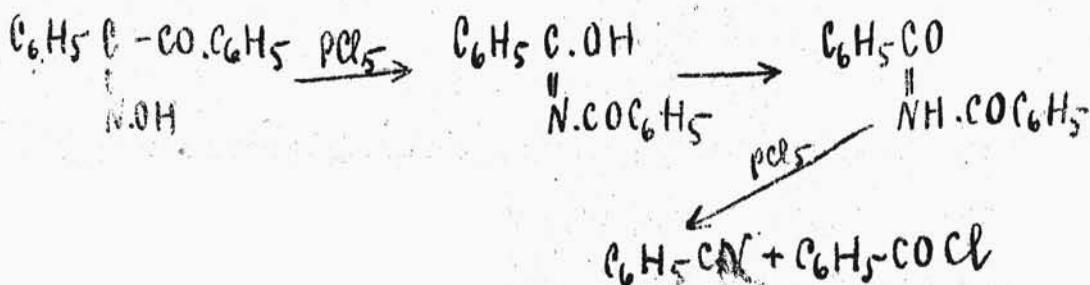


i na podstawie własności tych związków i ich przemian stworzono teorię stereocizomerii azotu. Oksimy odróżnia się na podstawie rezultatów przemian, jakie zachodzą przy t.zw. przegrupowaniu Beckmana, które polega na tem, iż grupa OH i sąsiadująca zamieniają miejsca, a następnie wodór grupy OH przewędruje do azotu.

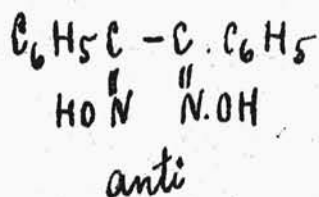
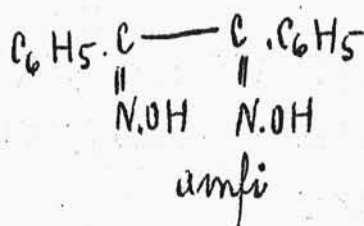
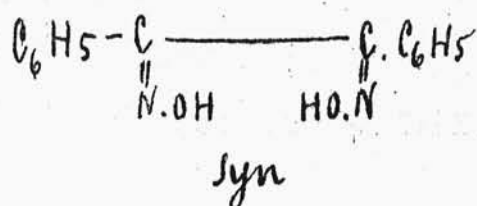
W ten sposób z β -monoksimu otrzymuje się anilid kwasu benzoilomrówkowego i przez dalszy rozkład kwas benzoesowy i karbylaminę:



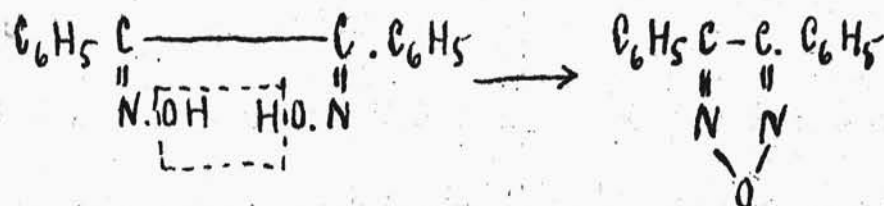
a z α -monoksimu przy tej samej reakcji tworzy się dwubenzamid, a przez dalszy rozkład tegoż - benzonitryl i chlorek benzoilu:



Dwuoksimów jest 3:

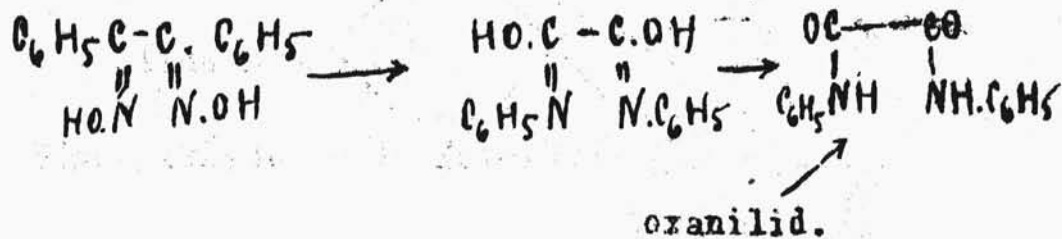


Jeśli na syn-związek podziałać bezwodnikiem kwasowym, to przy zmydleniu tworzy się dwufenylfurazan /tworzy on łatwe tlenek/ w myśl równania:

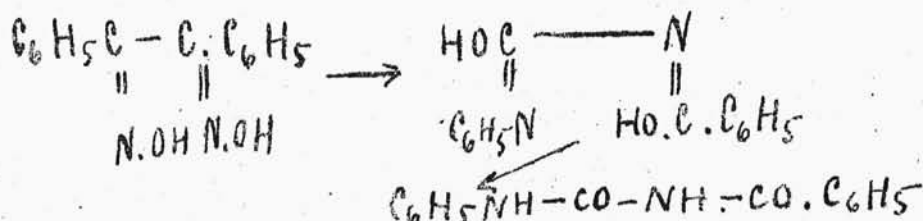


/jest to pier-
ścień furaza-
nowy/.

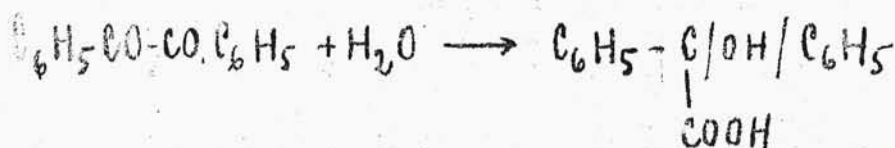
Jeśli produktem reakcji przegrupowania Beckmanna okaże się oksanilid /pochodny kwasu szczawiowego/, to produktem wyjściowym był anti-oksym:



Jeśli zaś jako produkt tejże reakcji powstaje benzilofenylomocznik, to produktem wyjściowym był amfioksym:



Benzil pod wpływem alkoholowego roztworu KOH przechodzi w kwas benzilowy /dwufenyl-oglikolowy - lub 7-oksy-dwufenylo-metano-karbonowy/



PIERŚCIE NIE SKONDENSOWANE

Charakterystyczną cechą związków tej grupy jest to, iż jeden lub więcej C są wspólne dla dwóch lub więcej pierścieni benzolowych.

Przedstawicielami tej grupy będą:

1/ związki o jednym C, wspólnym dla dwu pierścieni benzolowych:



dwufenyl.

2/ związki o 2 C wspólnych, t.j. obydwa węgle są ośrodkami jednego i drugiego pierścienia benzolowego: