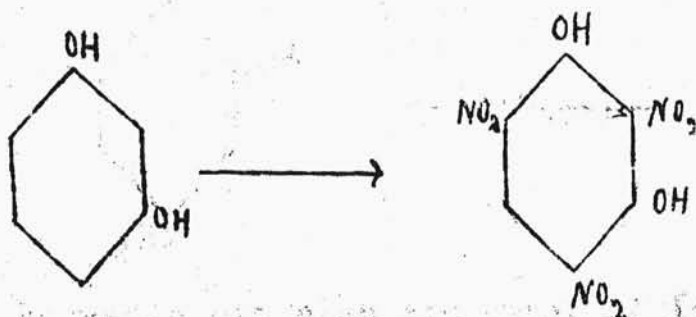
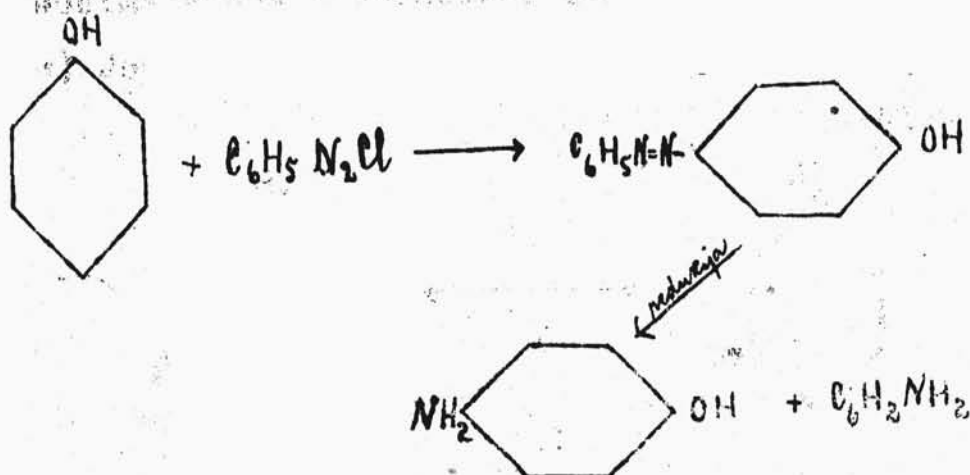


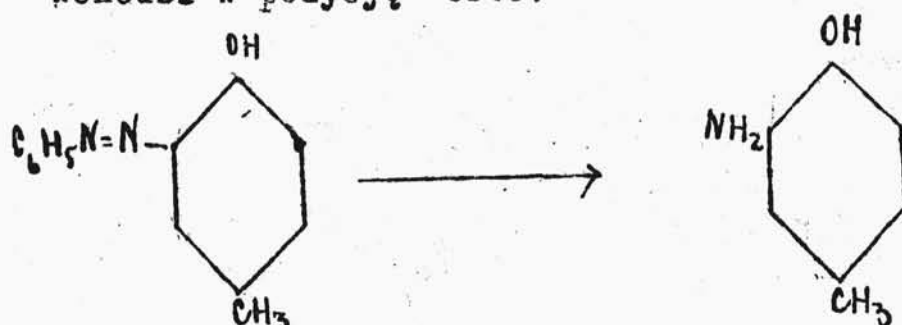
wionym kw. pikrynowym i otrzymuje się przez nitrowanie rezorcyny:



Aminofenole - otrzymują się przez redukcję odpowiednich nitrofenoli ($Zn + H_2O$), 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:

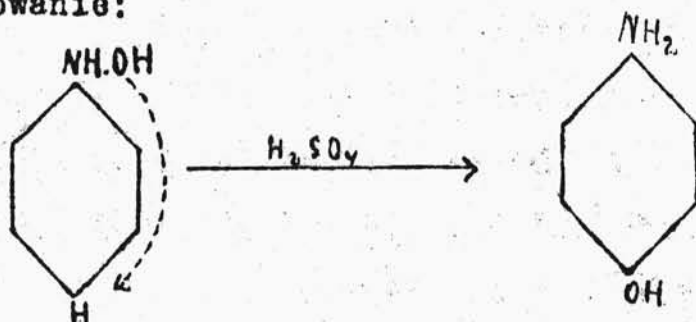


Jeżeli pozycja para jest zajęta, to grupa NH_2 wchodzi w pozycję orto:

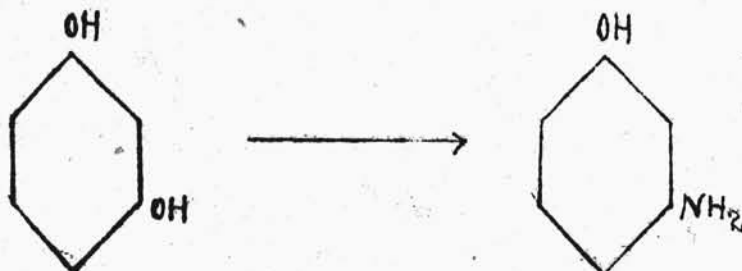


Metaaminofenol tą drogą nie daje się otrzymać.

Można też otrzymać aminofenole z aromatycznych pochodnych hydroksylaminy, przyczem pod wpływem ogrzewania z rozcieńczonymi kwasami następuje przegrupowanie:

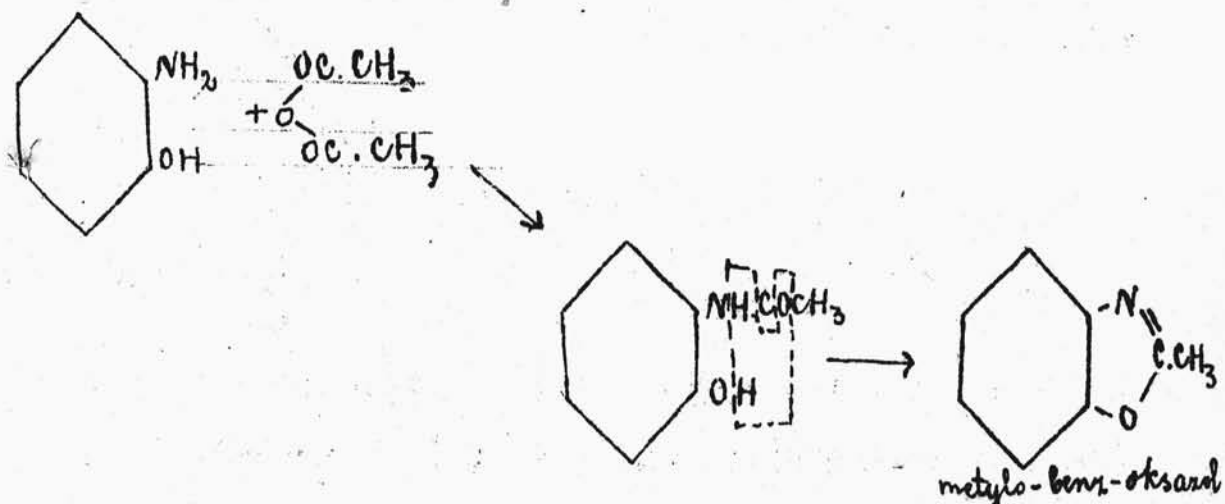


Inna metoda polega na zastąpieniu grupą aminową grupy hydroksylowej w fenolach dwuwartościowych (np. w rezorcynie):

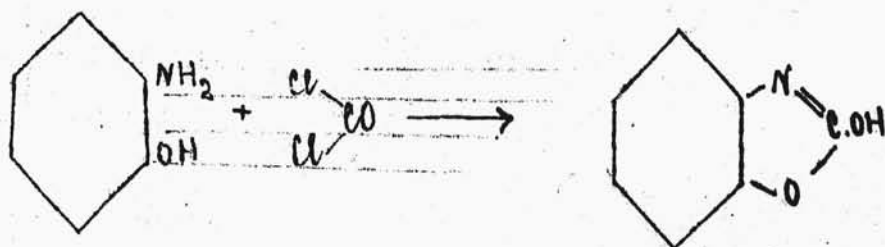


Aminofenole posiadają własności zarówno kwasowe jak i zasadowe; z KOH tworzą fenolany, z kwasami dają trwałe sole, jak np. $C_6H_4(OH)/NH_2.HCl$; są łatwo rozpuszczalne, łatwo utleniają się (analogicznie do dwuamin). Wytrąca się wolne aminofenole z ich soli działaniem dwuwęglanów alkali lub siarczynu sodowego, a nie działaniem zwykłych węglanów.

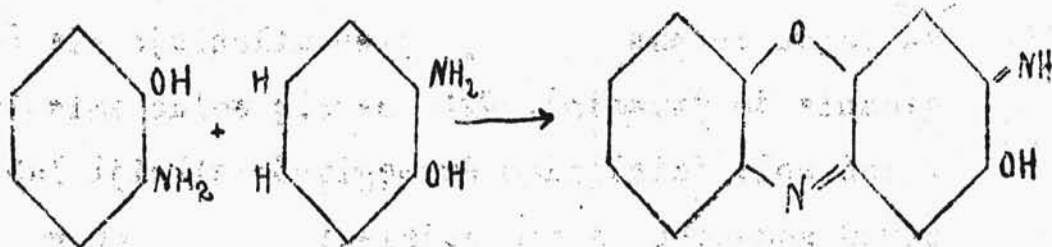
O r t o - a m i n o f e n o l posiada zdolność do kondensacji, przyczem powstają anhydrozasady:



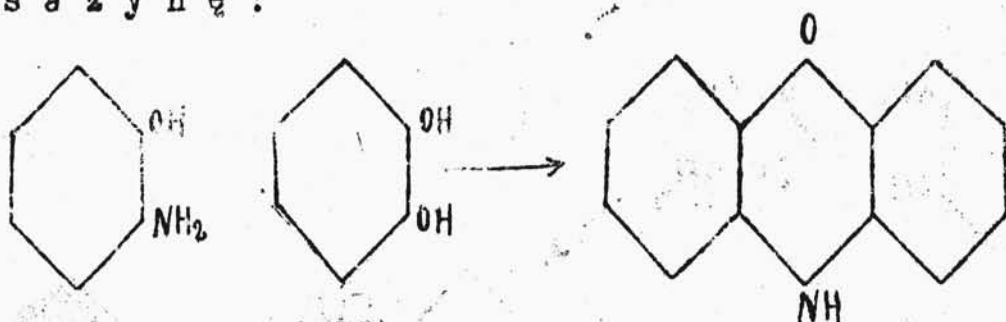
Pod wpływem fosgenu powstaje o k s y - b e n - z o k s a z o l :



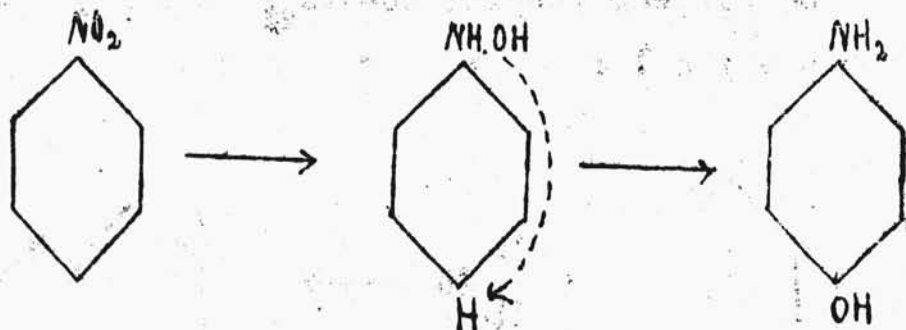
Przy utlenianiu orto-aminofenolu otrzymuje się o k s y - f e n o k s a z i n (pierścień fenoksazinowy);



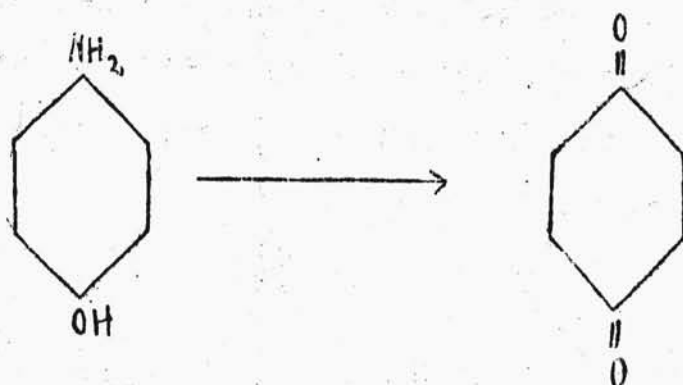
Orto aminofenole dają z pyrokatechiną f e n o - k s a z y n ę :



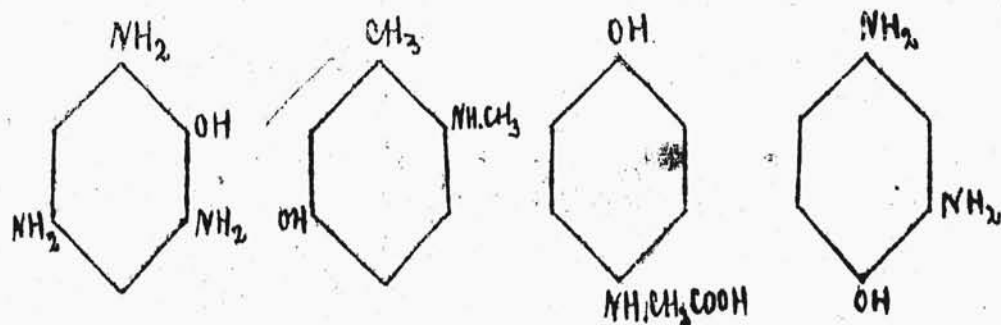
P a r a - a m i n o f e n o l otrzymuje się drogą elektrowredukcji nitrobenzolu w roztworze kwasu siarkowego:



Przez utlenienie kwasem chromowym otrzymuje się benzochinon:



Pochodne para-aminofenolu znajdują liczne zastosowanie w fotografii, jako wywoływacze : r o d i -
n a l jest alkalicznym roztworem mieszaniny
paraaminofenolu i siarczynu sodowego, r e d u -
c y n a jest pochodną trójamino-fenolu, m e t o l -
jest metylo para - amino - meta - krezolem, -
g l i c y n a jest kw. para aminofenylo-octowym itp.



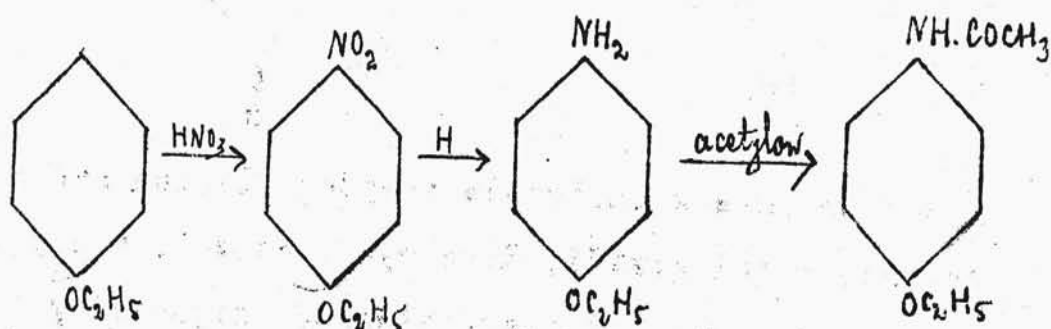
reducyna

metol

glycyna

amidol

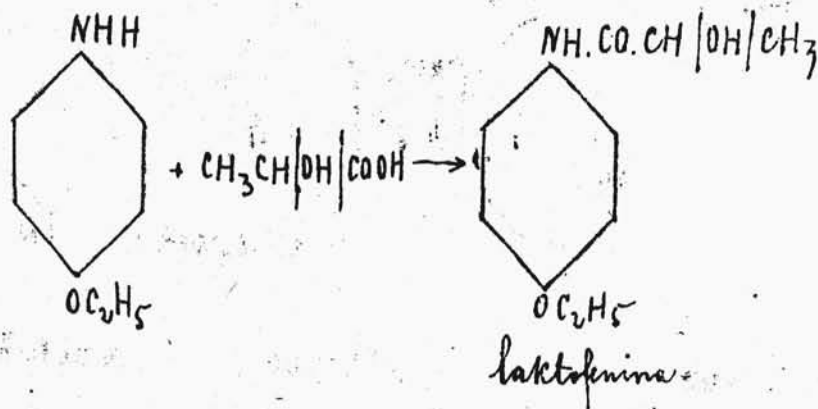
Ważną pochodną para - aminofenolu jest f e n a -
c e t y n a, mająca zastosowanie w lecznictwie
jako środek przeciwgorączkowy. Jest to para -
etoksy - acetanilid; otrzymuje się z eteru feny-
lo - etylowego:



p.fenetydyna

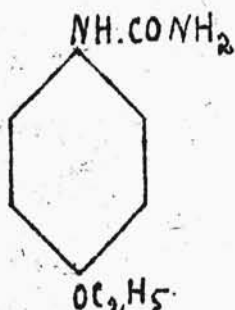
fenacetyna

Przez zastąpienie wodoru w grupie NH_2 grupą oksy-
propionylową otrzymuje się, l a k t o f e n i n ę,
mającą zastosowanie jako środek a n t i n e u r a l -
g i c z n y:



D u l c y n a (para - fenetylo - karbamid) od-
znacza się, analogicznie do sacharyny, słodkim

smakiem.

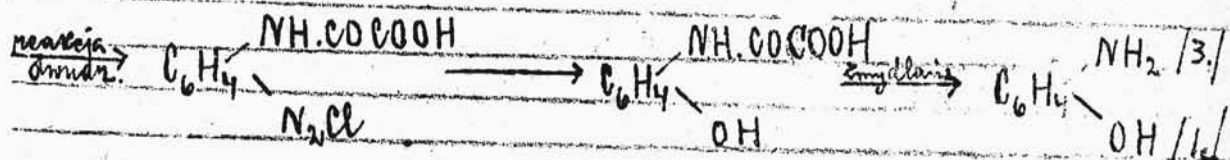
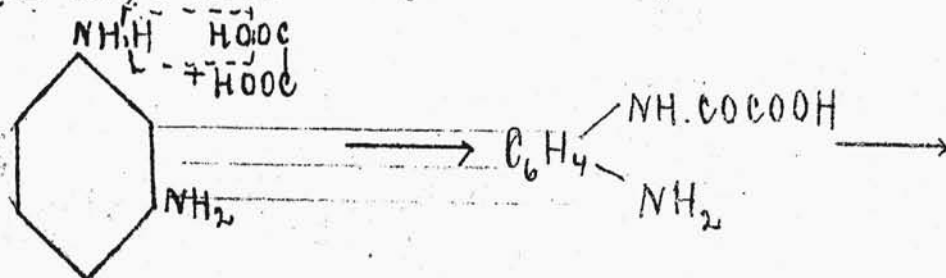


Posiada, jak i inne pochodne fenetydyny, własności lecznicze. Meta - aminofenole otrzymują się: 1) z rezorcyny działaniem NH_3 & NH_4Cl , 2) z

m-nitrofenolu, 3) z kwasu metanilowego w postaci jego soli :



4) bądź też z meta - fenylenodwusaminy:



Meta - aminofenol i jego alkilowane przy N pochodne są produktami wyjściowymi przy fabrykacji

Barwników rodaminowych.

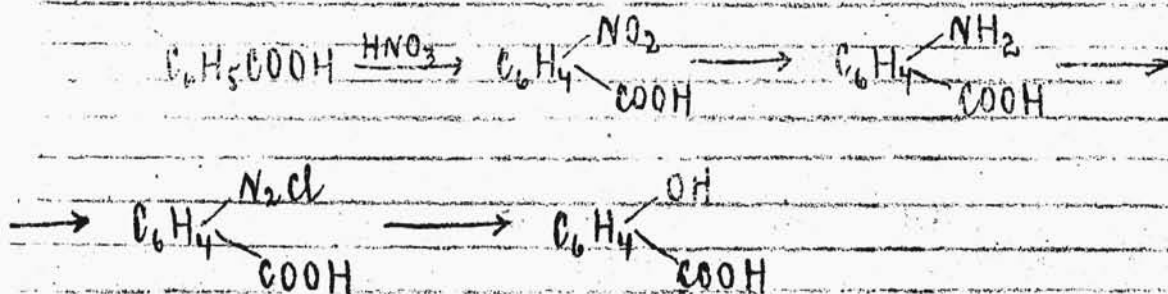
Oksykwasy aromatyczne.

Zwą się też kwasami fenolo-karbo-
nowymi i posiadają grupę hydroksylową w
pierścieniu. Są rozpowszechnione w przyrodzie w
postaci estrów, jako produkty życia roślin (np.
ester metylowy kwasu salicylowego, erytryna, kwas
gallusowy). Otrzymuje się je też z rośliny lub
przez przeróbkę innych produktów, w roślinach wy-
stępujących (np. kwas anyżowy przez utlenienie
olejków eterycznych, zawierających anetol).

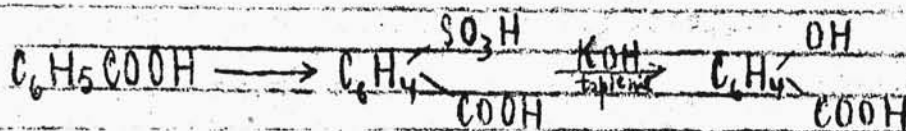
Syntetycznie otrzymują się:

A) z kwasów karbonowych przez wprowadzenie
grupy OH:

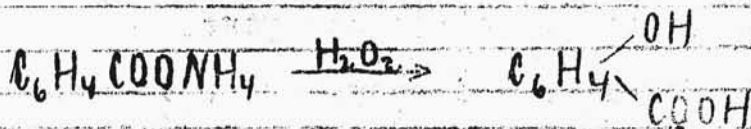
1)



2) przez sulfonowanie:

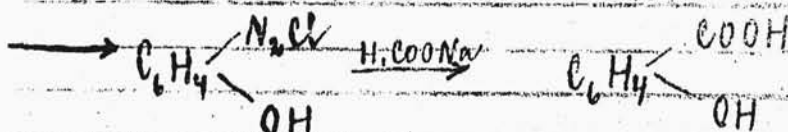
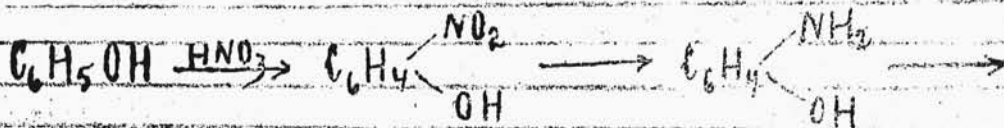


3)

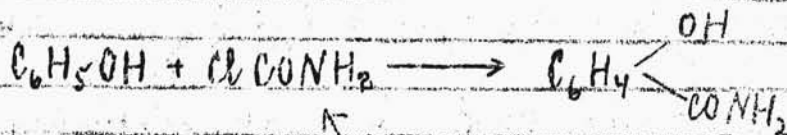


B. Z fenoli przez wprowadzenie grupy karboksylowej:

I)



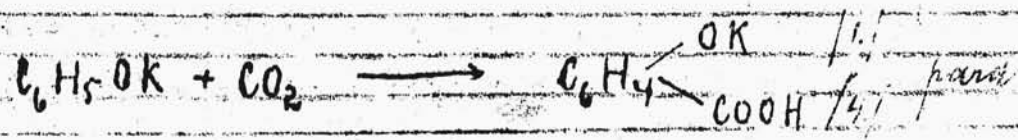
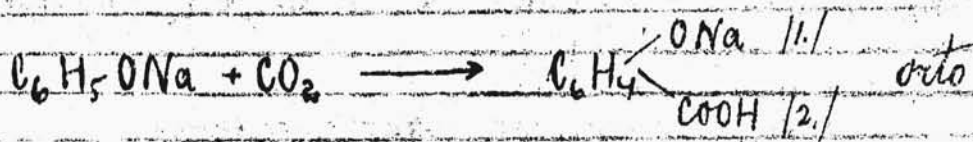
2)



chlorurek karbanilu

amid kwasu

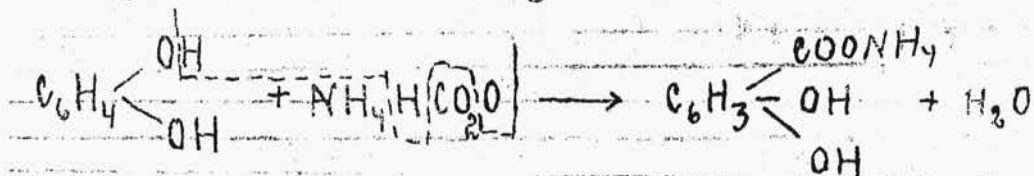
3) bezpośrednim działaniem CO_2 na suche fenolany pod ciśnieniem:



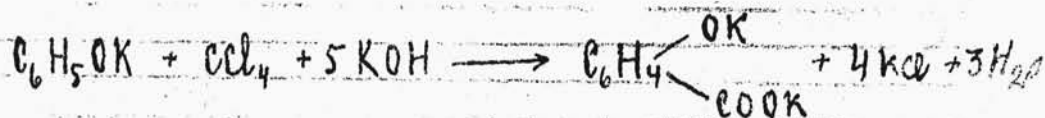
Meta nie daje się tą metodą otrzymać.-

Przy użyciu fenolanu sodu powstaje sól orto-
oksykwasu, przy użyciu fenolanu potasowego -
sól para - oksykwasu.

4) Z fenoli dwuwartościowych przez gotowanie
z $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$ lub Na H. CO_3 :

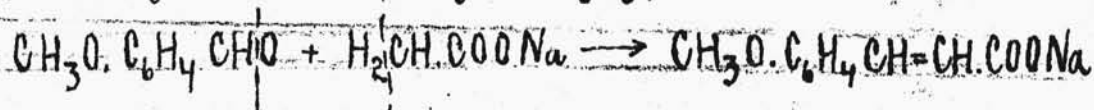


5) Metodą Reimera i Tiemanna:



6) przez utlenienie KMnO_4 w alkal. roztworze,
lub topienie z KOH homologów fenolu; reakcji
ulega łańcuch boczny i zachodzi szczególnie łatwo
przy użyciu estrów fosforowych lub siarczanów -

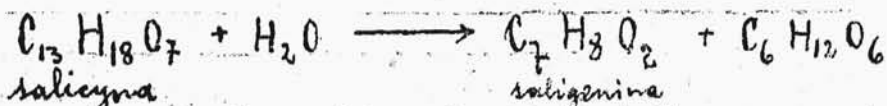
7) Reakcja Perkina (oksyaldehydy):



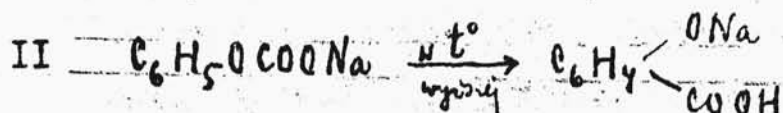
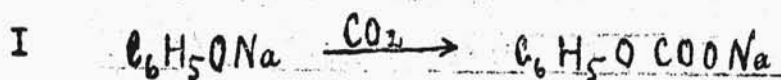
Kwasy jednooksybenzoesowe.

K w a s s a l i c y l o w y (oksybenzoesowy)
występuje w przyrodzie w łykach wierzby (salix)
w postaci glukozydu, zwanego S a l i c y n ą ,

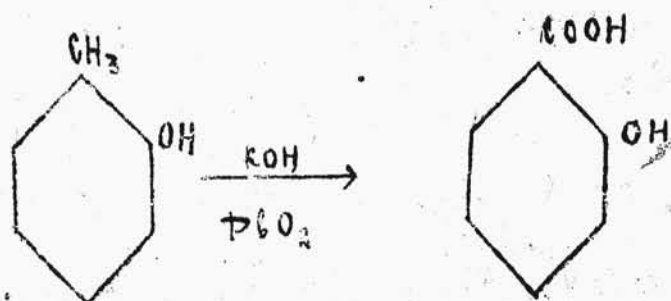
rozkładającą się pod wpływem hydrolizy na s a l i-
g e n i n ę i glukozę:



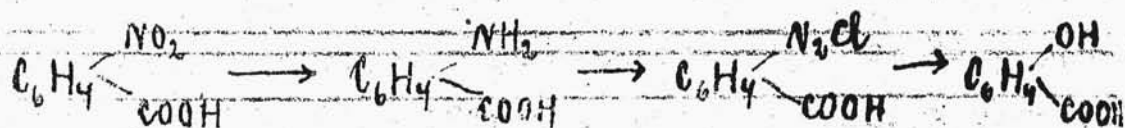
Przez stopienie saligeniny z K O H otrzymuje się kwas salicylowy. - W stanie wolnym występuje w kwiatach Spiraea ulmaria i w postaci estru metylowego w roślinie Gaultheria procumbens, skąd też bywa otrzymywany. Technicznie otrzymuje się metodą Kolbego, (od 1874 r.) Schmitta (patenty niemieckie 29939 i 38742), a polegającą na ogrzewaniu w zamkniętym naczyniu fenolanu sodowego z Co₂ w t° 130°. Schmitt sądził, iż reakcja zachodzi w 2 fazach:



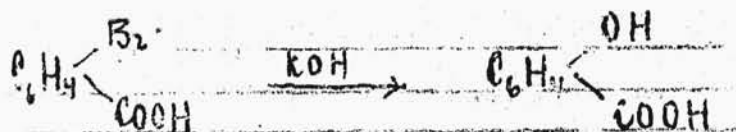
Tłomaczenie to jest jednakowoż niesłuszne, albowiem fenyłowęglań sodu ulega rozkładowi już przy 85°. Metoda Marrasse'a polega na tem, że zamiast suchego fenolanu bierze się mieszaninę fenolu i potażu. Laboratoryjnie otrzymuje się przez utlenienie orto- krezolu :



lub z kwasu nitrobenzoesowego :



lub z kwasu brombenzoesowego :



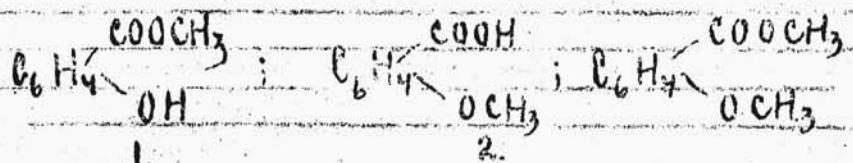
Własności. Kwas salicylowy krystalizuje z gorącej wody w bezbarwnych, błyszczących igłach, z alkoholu - w słupach jednoskośnych ; w wodzie zimnej jest trudnorozpuszczalny. Tworzy dwa rodzaje soli :

1) obojętne i 2) zasadowe:

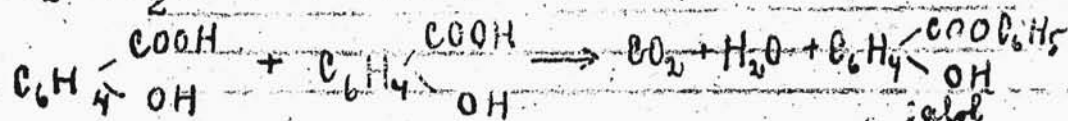


Cały szereg pochodnych, jak estry (1), etery (2)

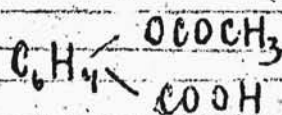
estry etero-kwasów (3) znajdują liczne zastosowanie w medycynie i przemyśle, jak i sam kwas salicylowy.



W medycynie prócz soli kwasu salicylowego stosuje się s a l o l, jako środek antyseptyczny. Jest to ester fenolowy kwasu salicylowego i otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu salicylowego do temperatury 200° ; przy tej to temperaturze kwas salicylowy ulega rozkładowi wydzielając CO_2 i H_2O :



A s p i r y n a jest acetylową pochodną kwasu salicylowego i otrzymuje się przez ogrzewanie



kw. salicylowego z bezwodnikiem octowym. Jest środkiem przeciwnęwralgicznym

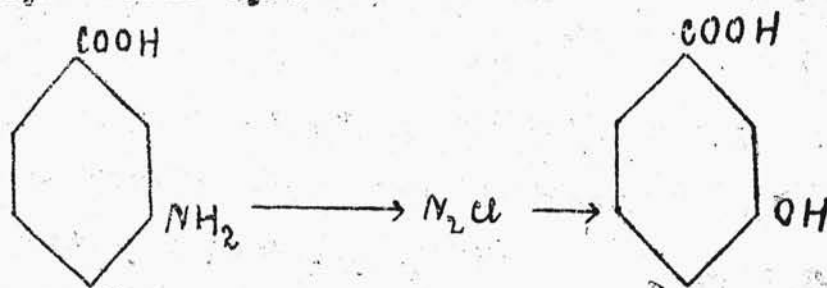
i w organizmie ulega rozkładowi dopiero w kisz-
kach, nie wywołując nieprzyjemnych objawów po-
bocznych, jak to ma miejsce z kwasem salicylowym.
W przemyśle pochodne kwasu salicylowego stosują

się do fabrykacji barwników, jak np. żółcieni alnasy nowej, czerni djamentowej i t.p.

Reakcje charakterystyczne dla kwasu salicylowego: w roztworze wodnym i alkoholowym z FeCl_3 zabarwienie fioletowe (ta sama reakcja dla fenolu tylko w roztworze wodnym, ale nie w alkoholowym - zabarwienie niebieskie). Z wodą bromową daje charakterystyczny biały osad.

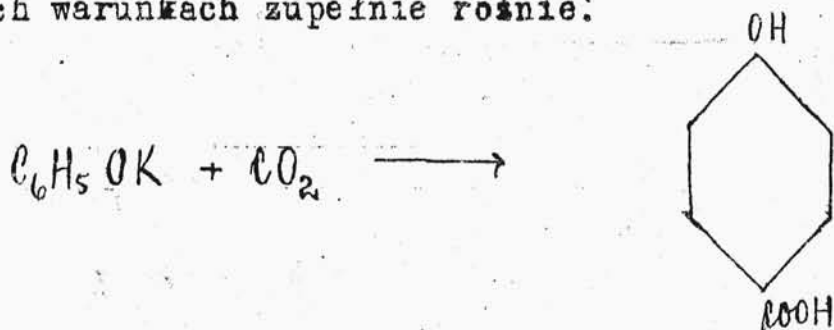
Przy ogrzewaniu kwas salicylowy łatwo sublimuje; w wyższych t-ach rozkłada się na CO_2 i fenol.

Kwas meta-oksybenzoesowy - otrzymuje się z meta-sulfo lub amino-benzoesowego kwasu zapomocą topienia z KOH , lub reakcji dwuazowej :

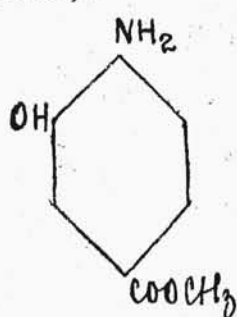


Kwas para-oksybenzoesowy daje się otrzymać analogicznie do meta - kwasu z para - aminobenzoesowego kwasu, lub też przez ogrzewanie suchego fenolanu potasowego (nie sodowego) w strumieniu CO_2

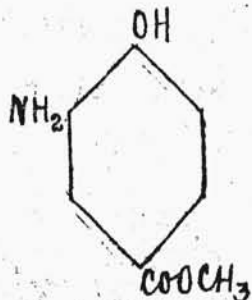
do temperatury 170 - 210°. Reakcja ta, jak zresztą i niektóre inne, wskazują, iż tak podobne do siebie pierwiastki, jak K i Na, działają w pewnych warunkach zupełnie różnie:



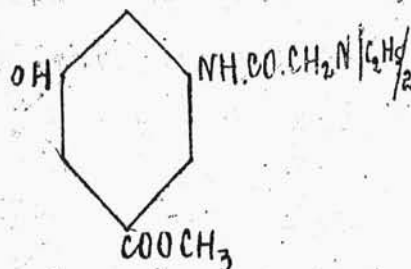
Niektóre pochodne para - oksybenzoesowego kwasu posiadają własność znieczulającą i stosują się w medycynie do anestezji (miejscowego znieczulania):



Ortoform



orteoform nowy

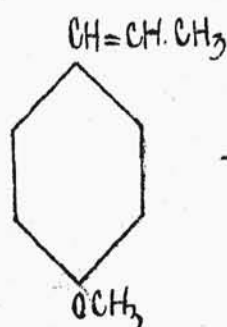


nirwanina

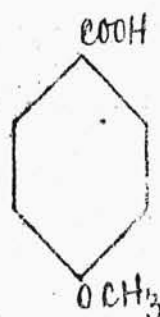
połączenie glikokolu

Do podstawionych oksybenzoesowych kwasów należy kwas a n y z o w y (para - metoksybenzoesowy kwas), który otrzymuje się z olejku anyżowego przez utlenienie znajdującego się w tymże

olejku anetolu (fenolu z nienasyconym
łańcuchem bocznym : $\text{CH}_3 \text{ O.C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CH}_3$)



anetol

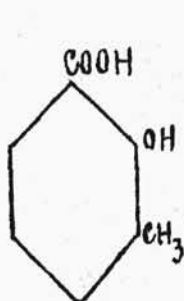


kw. anyżowy.

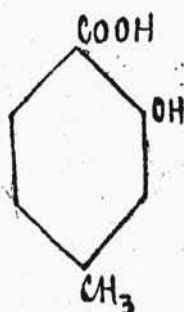
Otrzymuje się z para - oksybenzoesowego
kwasu w alkoholowym roztworze działaniem CH_3J .

Homologi wyższe. Kwasy o k s y t o l u i l o -
w e albo K r e o z o t y n o w e.

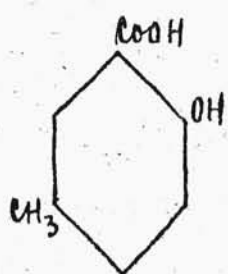
Teoretycznie możliwych 10 : 4 metylowe pochod-
ne kwasu salicylowego, zwane kwasami h o m o -
s a l i c y l o w e m i :



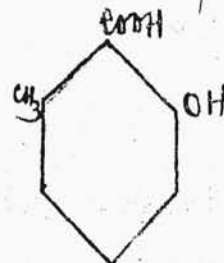
orto



meta

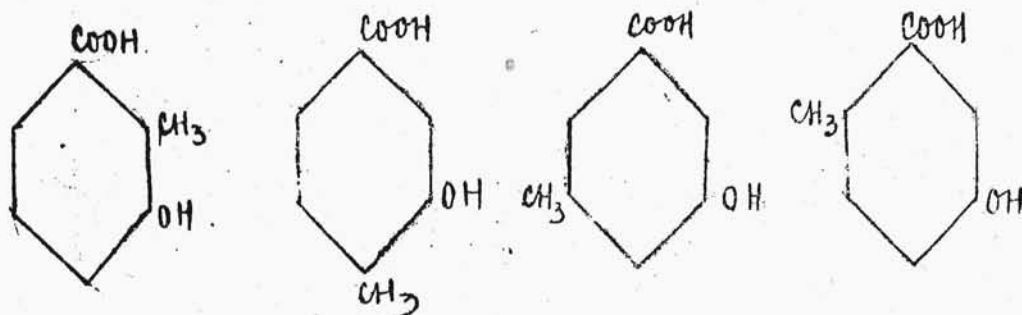


para

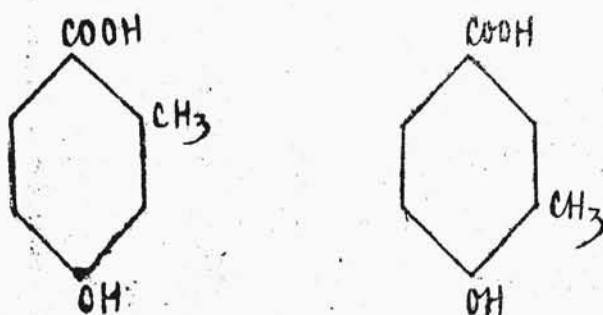


β - meta

4 pochodne kwasu meta - oksybenzoesowego :



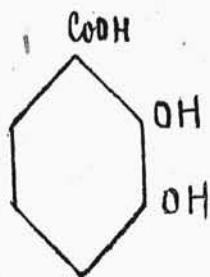
i 2 pochodne kwasu para - oksybenzoesowego :



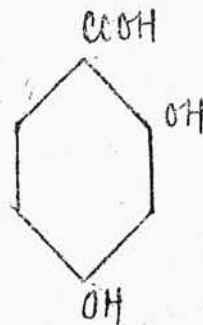
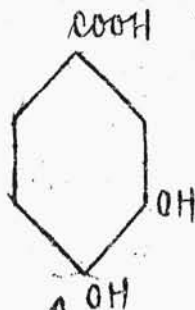
Pierwsze trzy otrzymuje się metodą Kolbego, (działanie CO_2 pod ciśnieniem na odpowiednie krezole), inne działaniem CCl_4 w alkalicznym roztworze na krezole.

Kwasy 2- oksybenzoesowe.

Teoretycznie dają się wyprowadzić z kwasu benzoowego przez wprowadzenie 2 grup hydroksylowych lub z dwuoksyfenoli przez wprowadzenie grupy karboksylowej. Od *pyrokatechiny* ^{iperokatechiny} dają wyprowadzić się 3 pochodne:



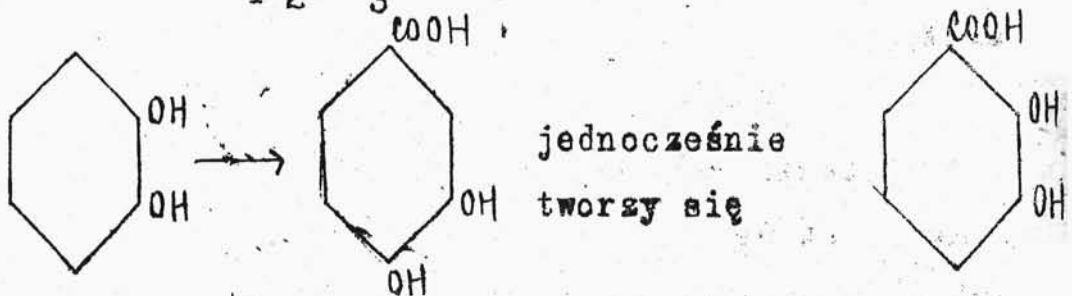
kw. pyrokatechins-
o- karbonowy



kw. prokatechowy

kw. - rezorcyłowy.

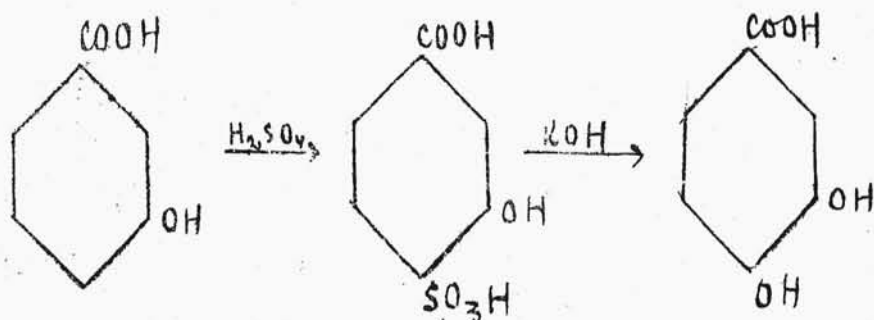
Z nich najważniejszym jest kwas p r o t o k a -
t e c h o w y, który występuje w przyrodzie
w stanie wolnym w owocach rośliny *Illicium re-*
ligiosum i w postaci związków w szeregu innych
roślin; otrzymuje się przez topienie żywicy z
KOH. Syntetycznie: z pyrokatechiny przez ogrze-
wanie z $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$:



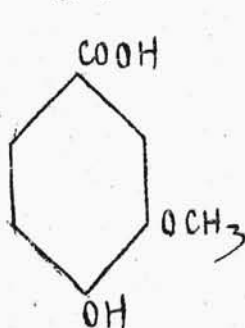
jest to rzadki przykład wprowadzenia grupy COOH
za pomocą $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$

2) przez działanie bromu na roztwór kwasu chino-
wego;

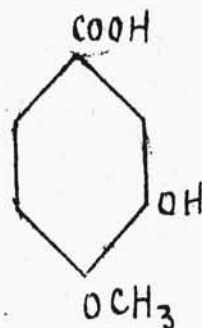
3) z kwasu m- oksybenzooesowego przez sulfonowanie i stapianie z KOH ; - sposób ten wyjaśnia budowę tego kwasu:



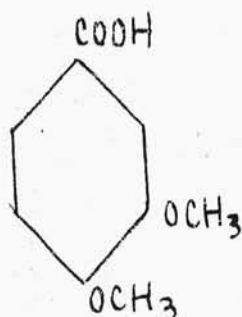
Odczynnikiem na kwas protokatechowy jest FeCl_3 , z którym daje zielone zabarwienie; przez dodanie Na_2CO_3 roztwór zielony staje się niebieskim, a następnie czerwonym. W przyrodzie występuje cały szereg pochodnych kwasu protokatechowego, w którym wodory w grupach hydroksylowych zastąpione są grupami metylowymi (fenyloetery kwasu protokatechowego):



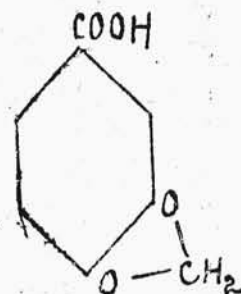
kwas wanilinowy



kw. izowanilinowy.



kwas weratrowy

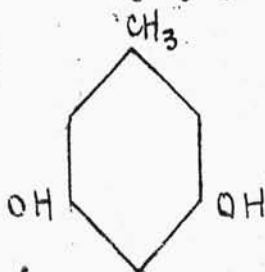


kw. piperonylowy

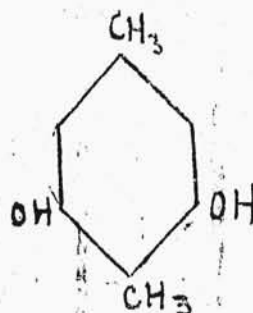
Kwasy te otrzymują się z kw. protokatechowego przez działanie CH_3I , CH_2I_2 lub CH_2Br_2 i KOH lub też przez utlenienie odpowiednich

eterów aldehydu protokatechowego.

Z pośród dwuoksy-pochodnych homologów benzolu godnymi uwagi są związki, występujące w mchach, a które po odszczepieniu CO_2 dają orcynę i β - orcynę (ksylorcyna):

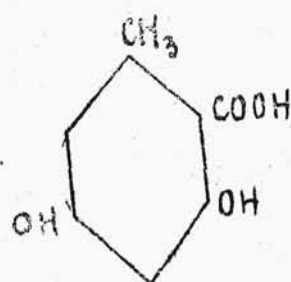


orcyna

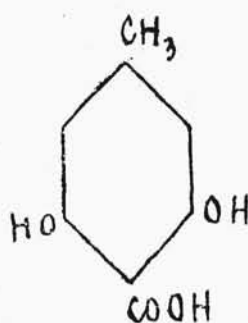


β - orcyna

Do związków tych należy kwas orsellinowy (I), i para-orsellinowy (3)



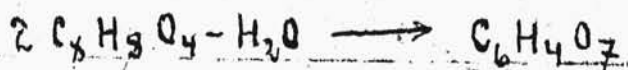
1.



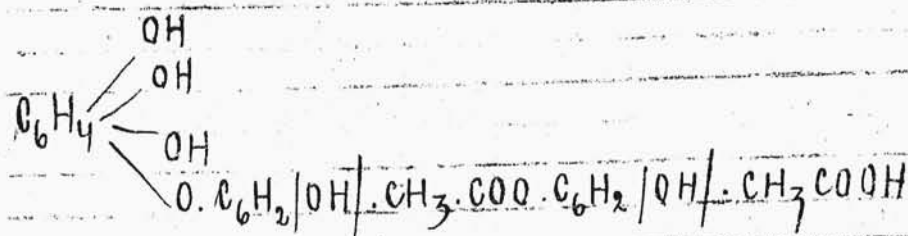
2.

Kwas para-orselinowy, syntetycznie otrzymany z orcyny, różni się od naturalnego kwasu orselinowego niezwykle wysoką stałą dysocjacji ($k_a = 4.1$); z tego też powodu budowie tego kwasu przypisuje się wzór, w którym grupy hydroksylowe sąsiadują z karboksylową, albowiem wartości stałych dysocjacji w innych kwasach fenylokarbonowych wykazują, iż obecność grup hydroksylowych w pozycji orto względem grupy COOH zwiększa charakter kwaśny związku.

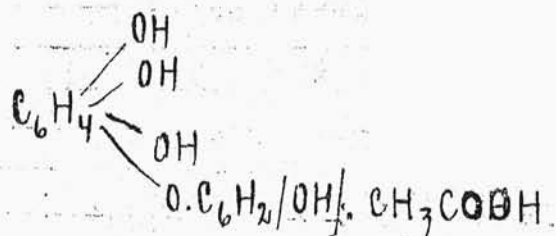
Kwas orselinowy występuje w roślinach (mchach) również w postaci 2 izomerycznych bezwodników: kwasu lek norowego i kwasu gyroforowego:



oraz jako erytryna, - ester erytrytowy - dwuorselowego:



Przy gotowaniu z wodą erytryna ulega rozkładowi, dając ester orselinowy i pikro-erytrynę, ta zaś przez gotowanie z

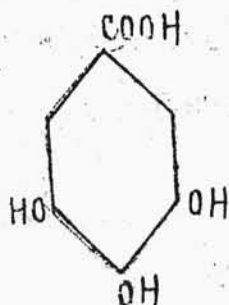


wodą barytową rozkłada się, dając erytryt i kwas orselinowy

Kwasy trójoksybenzoesowe.

Teoria przewiduje 6 izomerów; znane są 4.

Kwas galasowy (trójoksy-3-4-5-benzoesowy kwas) występuje w herbacie i innych



roślinach. Otrzymuje go się z taniny (p.niżej) przez gotowanie z rozcieńczonym H_2SO_4 (Scheele); syntetycznie z kwasu sym-bromo-

2-oksybenzoesowego lub bromoprekatechuowego przez topienie z KOH: