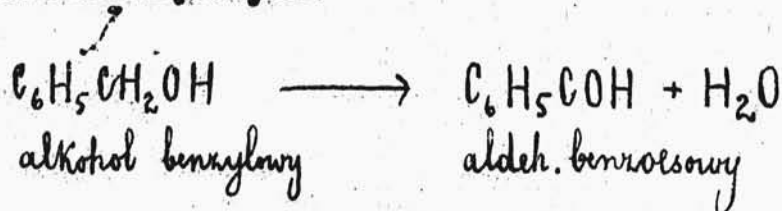


Przy utlenianiu przechodzi w kwas benzoesowy.

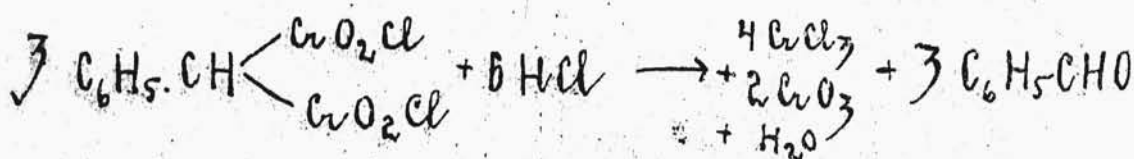
A l d e h y d y a r o m a t y c z n e.

Są to związki zawierające grupę COH bezpośrednio przyłączoną do pierścienia benzolowego.

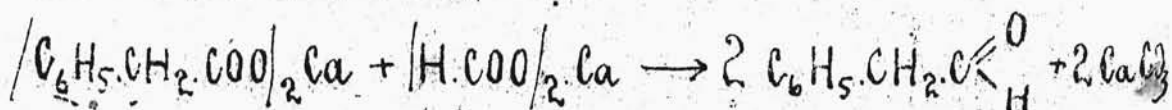
Metody otrzymywania: 1/ Przez utlenienie alkoholi pierwszorzędowych:



2/ przez działanie chlorku chromyłu CrO_2Cl_2 na węglowodory /reakcja Etard'a/; tworzą się związki adycyjne, które się rozkładają pod wpływem wody:



3/ przez destylację soli wapniowych odpowiednich kwasów z mrówczanem wapniowym:



4/ z chlorowcowych pochodnych /w łańcuchu bocznym/ przez gotowanie z wodą w obecności CaCO_3 , żelaza lub

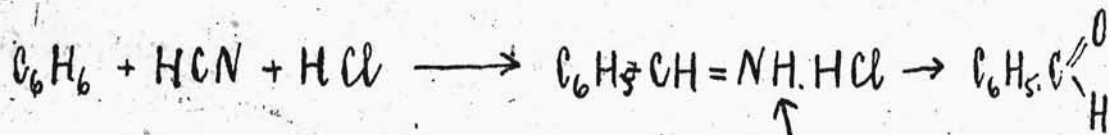
bezwodnego kwasu szczawiowego /substancje kontaktowe/



5/ przez działanie mieszaniny gazowej CO i HCl na węglowodory aromatyczne wobec Cu_2Cl_2 i $AlCl_3$; w pierwszej fazie tej reakcji tworzy się chlorek formylu $H \cdot COCl$, który następnie działa na węglowodór:

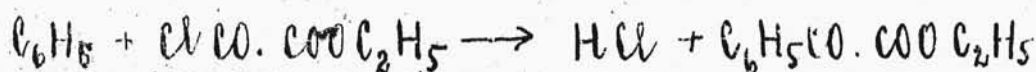


6/ przez działanie HCN i HCl analogicznie do poprzedniego:

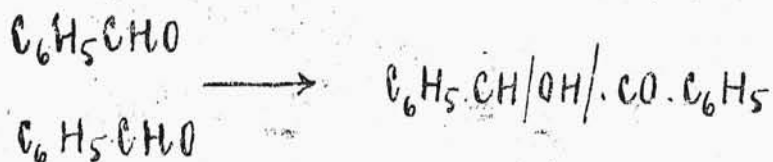


Produktem przejściowym są t.zw. a l d y m y, w danym przypadku chlorowodorek benzaldymu, który, ulegając hydrolizie, przechodzi w odpowiedni aldehyd.

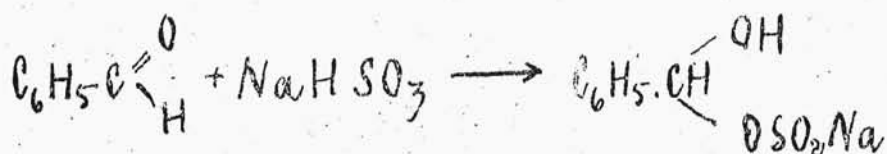
7/ przez działanie chlorku etylo - oksalilu /jest to pochodna kwasu szczawiowego, w którym jedna grupa została zastąpiona przez Cl , a wodór drugiej grupy $COOH$ - przez grupę C_2H_5 / na węglowodory, wobec $AlCl_3$:



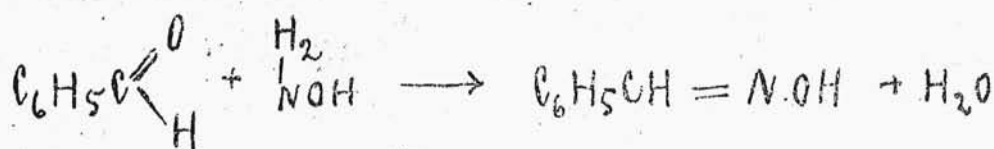
zawierająca grupę ketonową i alkoholową drugorzędową:



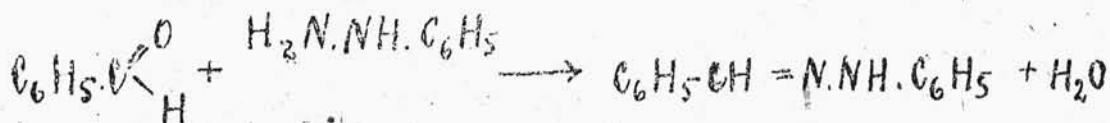
NaHSO_3 działa na aldehydy aromatyczne podobnie, jak na alifatyczne t.j. następuje przyłączenie:



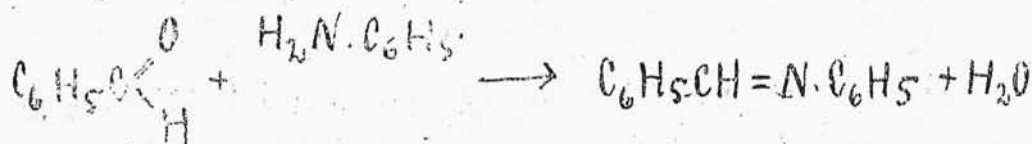
Przez gotowanie z hydroksylaminą powstają o k - s i m y:



Z fenylhydrazyną dają aldehydy h y d r a z o n y:

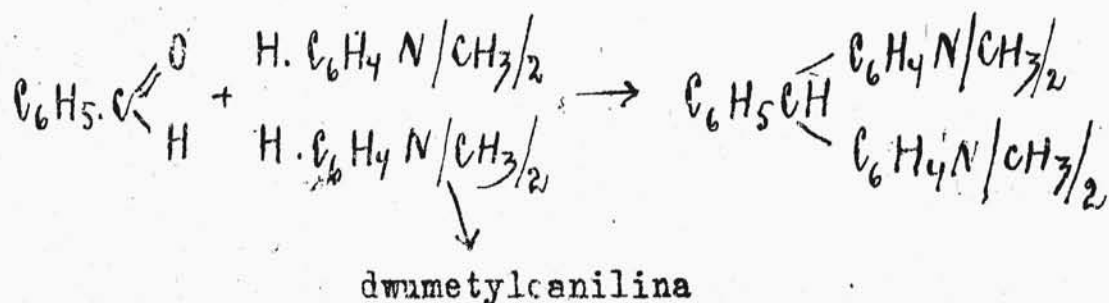


Z aminami pierwszorzędowymi wytwarzają t.zw. z a s a d y Schiffa:

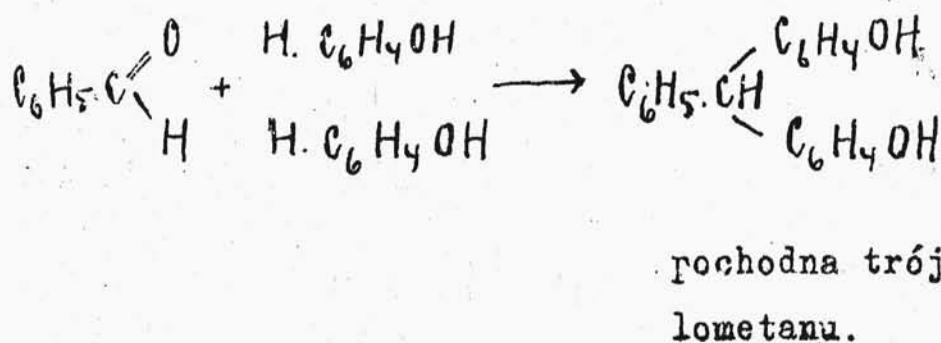


benzylidaniлина

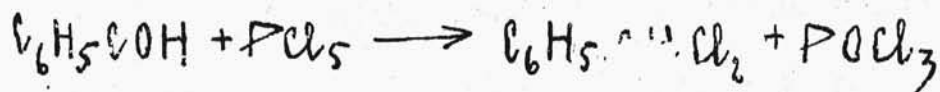
Z aminami trzeciorzędowymi dają również produkty kondensacji, tworząc pochodne trójfenylometanu:



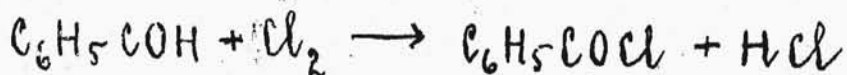
Analogiczne związki powstają przez kondensację z fenolami:



PCl_5 wytwarzają się aldehydy odpowiednie dwu-
pro pochodne:

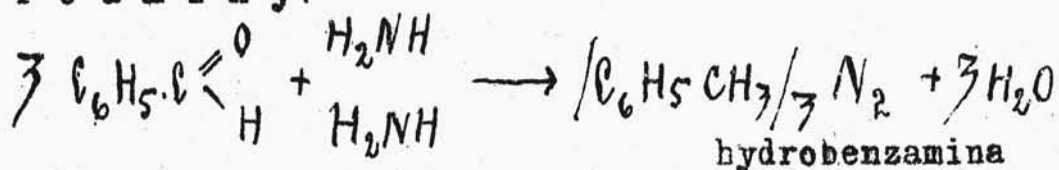


Chlor gazowy zastępuje wodór w grupie COH

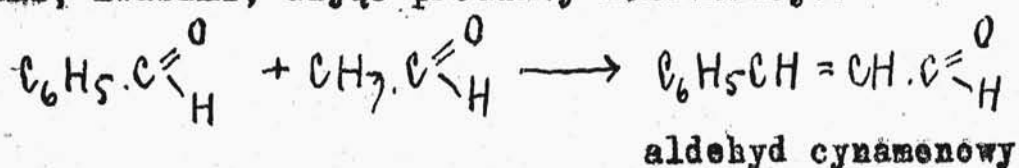


Pod wpływem amoniaku zachowują się aldehydy aroma-
tyczne odmiennie od alifatycznych, nie dają bowiem

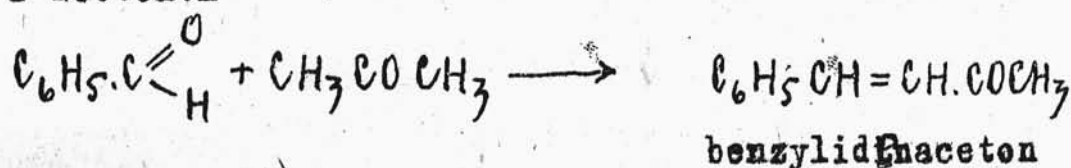
związków analogicznych do aldehydoamonjaku, a h y -
d r o a m i n y:



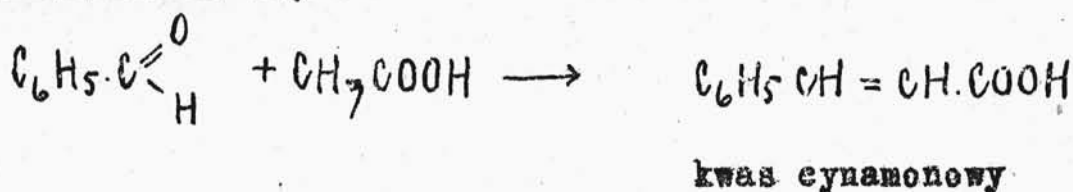
Łączą się łatwo z aldehydami tłuszczowymi, keto-
nami, kwasami, dając produkty kondensacji:



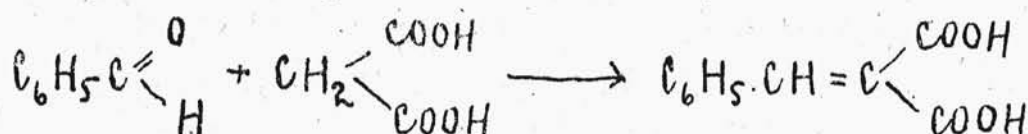
z acetonem



z kwasem octowym:

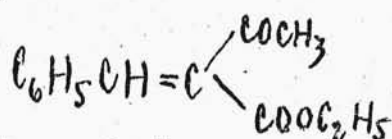


z kwasem malonowym



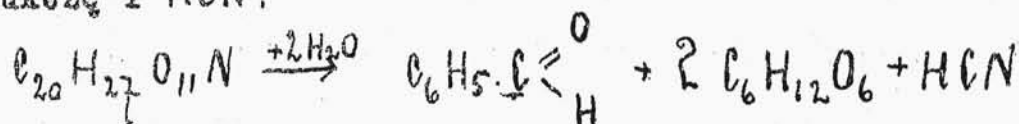
kwas benzylidenmalonowy

podobnie z estrami acetoctowym



ester benzyliden - aceto - octowy

Poszczególne wyrazy. Aldehyd benzoowy C_6H_5COH /olejek gorzkich migdałów/ występuje w przyrodzie w glikozydzie amygdalinie o wzorze empirycznym $C_{20}H_{27}O_{11}N$ obok enzymu emulsyny, pod wpływem której następuje rozkład na aldehyd benzoowy, glukozę i HCN :



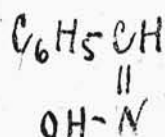
Technicznie otrzymuje się przez chlorowanie toluolu w wysokiej temperaturze, przyczem wytwarza się bądź chlorek benzoilu, bądź chlorek benzylenu; pierwszy z nich przechodzi w aldehyd przez utlenienie wobec $Pb/NO_3/2$, drugi przez gotowanie z H_2O i działaniem CO_2 .

Własności. Jest to ciecz o bardzo przyjemnym zapachu, - używa się też do fabrykacji mydeł. Na powietrzu, pod wpływem promieni słonecznych, utlenia się na kwas benzoowy. W wodzie rozpuszcza się trudno, łatwo w alkoholu i w eterze. Redukuje sole srebrne, tworząc "lustre"; w celu wykonania tej próby, dodaje się do $AgNO_3$ ługu; powstały wodorotlenek srebrny zadaje się NH_3 i po dodaniu do tego amoniakalnego roztworu srebra aldehydu benzoowego, ogrzewa się.

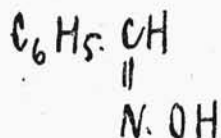
W celu wydzielenia aldehydu benzoowego, stosuje

się NaHSO_3 , z którym tworzy produkty adycyjne krystaliczne. Z fenylhydrazyną daje fenylhydrazony - żółty charakterystyczny osad. Metoda ta służy do wykrywania aldehydu.

Przez działanie hydroksylaminy powstają dwie odmiany benzaldoksimu, nie przewidziane przez teorię. Jeden z nich jest cieśną oleistą o p. topl. 35° ; p. wrzenia 118° , - jest to t.zw. odmiana α /anti/:



Pod zmniejszonym ciśnieniem przechodzi w ciało stałe, krystalizujące w pryzmatach. Pod wpływem HCl , H_2SO_4 lub Br_2 powstają sole przejściowe, a w końcu odmiana β /syn/:

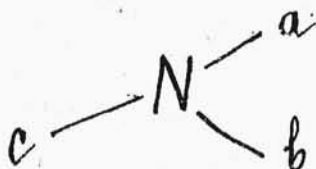


Jest to ciało krystaliczne o p.t. $128^\circ - 130^\circ$. Przez dłuższe ogrzewanie przechodzi w odmianę anti.

Przykłady tego rodzaju były zauważone przez Anwersa i Meyera w 1888 r.; Werner i Hantsch objaśnili to zjawisko, stwarzając teorię przestrzennych grupowań

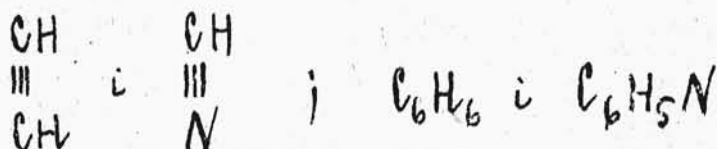
atomów w cząsteczce, zawierającej jeden atom N .

Rozumowali oni w ten sposób: jeśli rozpatrywać najprostszy związek NH_3 , to można sobie wyobrazić, że azot połączony z trzema jednakowymi atomami za pomocą pojedynczych wiązań znajduje się z nimi w jednej płasz-

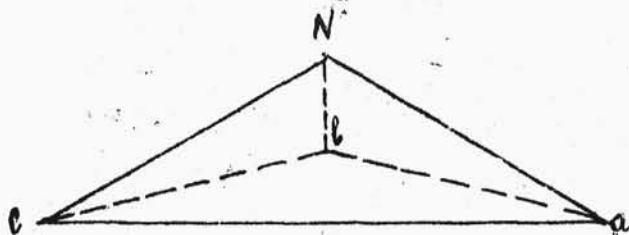


ezyźnie, przyczem punktem ciężkości cząsteczki jest atom azotu; kompleks taki jest symetryczny, a przeto izomerów być nie może.

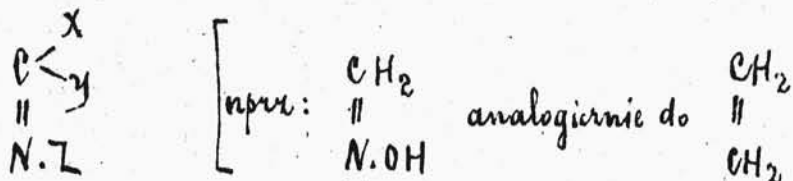
Przez porównanie związków:



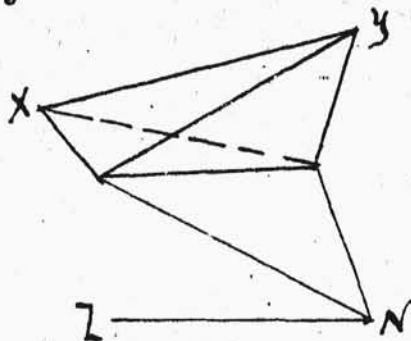
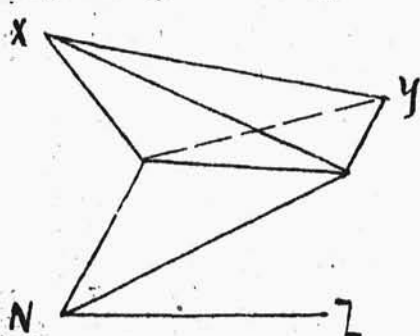
można przypuszczać, że N zachowuje się podobnie do grupy CH , albowiem zastępuje miejsce tej ostatniej; można zatem wyobrazić sobie taką budowę przestrzenną, gdzie atom azotu znajduje się w wierzchołku tetraedru, a trzy wartościowości kierowane są do pozostałych trzech wierzchołków tegoż tetraedru:



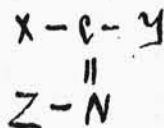
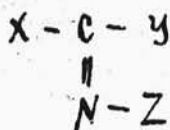
Jeśli przyjąć dalej, że podobne ugrupowanie może mieć również miejsce w związkach o łańcuchu otwartym, zawierających azot, podwójnie z węglem związany o ogólnym wzorze:



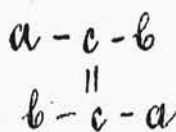
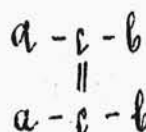
to, jak z poniższych szematów wynika, może zachodzić dwojaki rodzaj konfiguracji:



które przerzutowane przedstawiają się w następujący sposób:

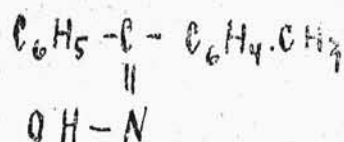


Podobnie jak odmiany cis i trans stereizomerycznych pochodnych etylenu:



W pierwszym przypadku rodnik Z związany z azotem, znajduje się bliżej rodnika Y, - w drugim bliżej rodnika X . -

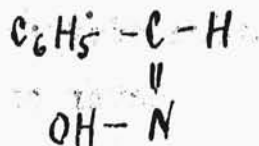
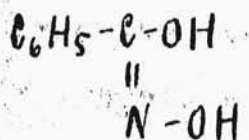
W celu odróżnienia obydwóch form, dodaje Hantsch do nazwy związku przedrostki „syn” i „anti” w ten sposób, że poprzedzają one bezpośrednio nazwę tego rodnika / X lub Y /, względem którego rodnik związany z azotem /w pozycji Z/ zajmuje bliższe wzgl. dalsze położenie; np.



Syn - fen y l o - t o l y l o - k e t o k - s i m lub anti - t o l y l o - f e n y l o - k e t o k s i m.

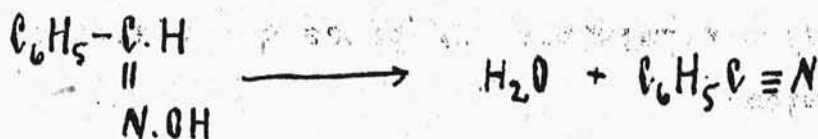
W związkach, w których rodniki X i Y mogą reagować z rodnikiem Z wewnątrz cząsteczki /np. w al-doksimach atom wodoru z grupą OH/ z wydzieleniem to nazwa syn oznacza tę izomeryczną odmianę, w

której reagujące ze sobą grupy zajmują sąsiednie po-
łożenia:



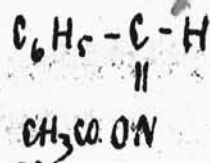
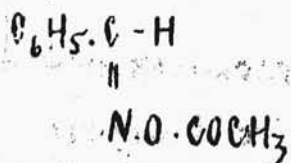
benz - syn - aldoksim benz - anti - aldoksim

Izomery te zachowują się odmiennie: odmiany syn
/ β /przez ogrzewanie z bezwodnikiem kwasu octowego
traci cząstkę wody i przechodzi w benzonitryl:

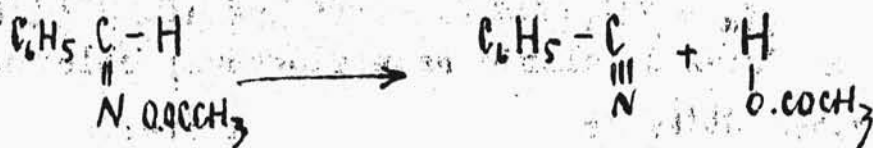


Odmiana anti reakcji tej nie ulega, grupa OH
jest bardzo oddaloną od H .

Obydwie odmiany dają w zwykłej temperaturze pod
wpływem bezwodnika kwasu octowego estry:



Odmiana syn pod wpływem C_2CO_3 ulega łatwo roz-
kładowi:



Odmiana anti rozkładowi takiemu nie ulega.

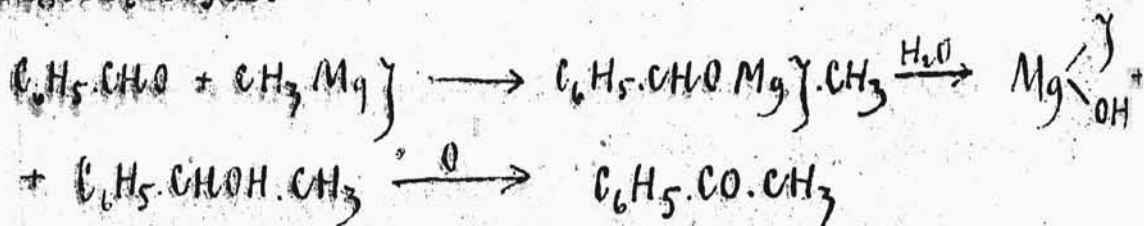
Jak widać z powyższego:

odmiana, która odszczepia wodę - jest odmianą syn; odmiana, której ester octowy zmydleniu nie ulega - jest odmianą anti.

K e t o n y a r o m a t y c z n e .

Znane są ketony czysto aromatyczne i mieszane; w tych ostatnich grupa CO jest połączona z jednej strony z rodnikiem aromatycznym, z drugiej - z alifatycznym.

Metody otrzymywania: 1/ przez utlenienie alkoholi drugorzędowych:



fenylo-metylokarbinol fenylometyloketon: acetofenon

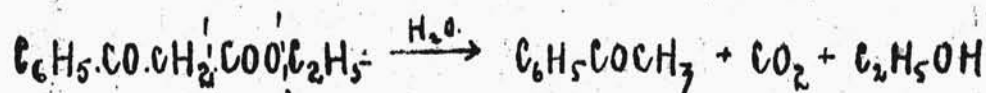
2/ Przez destylację mieszaniny soli wapniowych kwasów aromatycznego i alifatycznego:



3/ Przez działanie na węglowodory chlorkami kwasów wobec AlCl_3 /reakcja Friedl'a i Krafta/:

Reakcja ta nie wymaga niewysokiej t° i przebiega szczególnie łatwo z homologami benzolu; rodnik kwasowy występuje z reguły w pozycję para; w wyjątkowych wypadkach wstępują dwa lub więcej rodników.

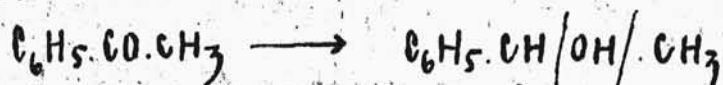
4/ Przez rozszczepienie estru benzoiloctowego lub jego homologów, analogicznie do metody otrzymywania ketonów alifatycznych /np. z estru acetylooctowego, który może ulegać rozszczepieniu ketonowemu lub kwasowemu/:



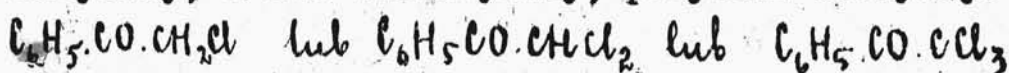
W grupie CH_2 , znajdującej się pomiędzy grupami kwasowymi, można podstawić H sodem, a następnie alkilami, - otrzymując cały szereg ketonów.

Własności ketonów mieszanych. Są to zazwyczaj ciecz lub ciała krystaliczne, łatwo topliwe; destylują bez rozkładu, z wodą nie mieszają się.

Własność ich, polegająca na redukcji do alkoholi drugorzędowych, jest analogiczną do własności ketonów alifatycznych:

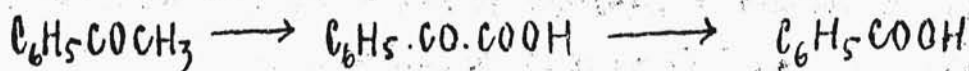


Pozatem przy chlorowaniu Cl_2 działa na rodnik alifatyczny, a nie aromatyczny, przyczem otrzymuje się:



Pod wpływem środków utleniających / $KMnO_4$ / początkowo utlenia się tylko rodnik alifatyczny, dając keto-

kwasy, a przy dalszym utlenieniu utlenia się i grupa ketonowa, dając kwas benzoowy:

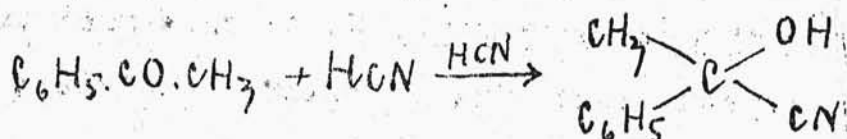


Acetofenon stosuje się w medycynie, jako środek usypiający - /hypnon/.

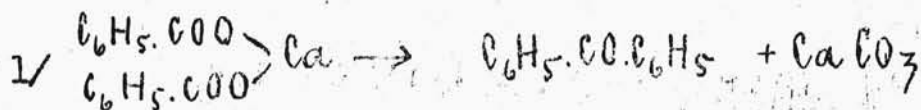
Ketony mieszanne łatwo ulegają kondensacji przy dłuższym ogrzewaniu, z wydzieleniem 1 cząsteczki wody:



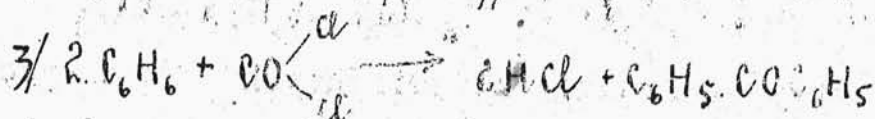
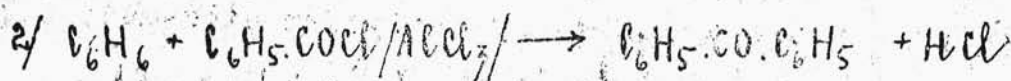
Jeżeli na acetofenon działać HCN, powstaje nitryl kwasu fenylomlecznego /dypnon/



Ketony czysto aromatyczne otrzymuje się przez 1/ destylację soli wapniowej kwasów, lub 2/ przez działanie chlorku benzoilu, lub też 3/ fosgenu na węglowodory

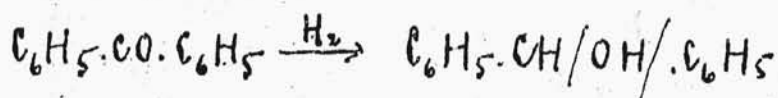


benzofenon /2-feniloketon/



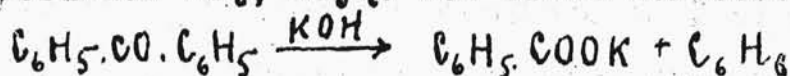
Własności ketonów czysto aromatycznych są analogiczne do ketonów alifatycznych. Działaniem PCl_5 można zastąpić O w grupie CO -^{chlorem} przyczem powstaje $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Przy redukcji benzofenonu zapomocą amalgamatu sodowego otrzymuje się alkohol drugorzędowy - b e n z h y - d r o l ;

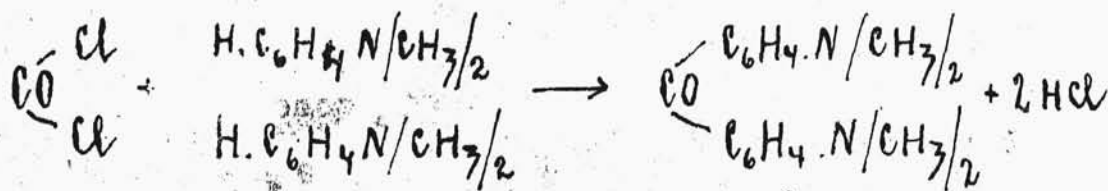


obok tego otrzymuje się również b e n z o p i n a k o n $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}/\text{OH}/-\text{C}/\text{OH}/\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Benzofenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ pod wpływem KOH rozkłada się, dając sól kwasu benzoesowego i benzol:



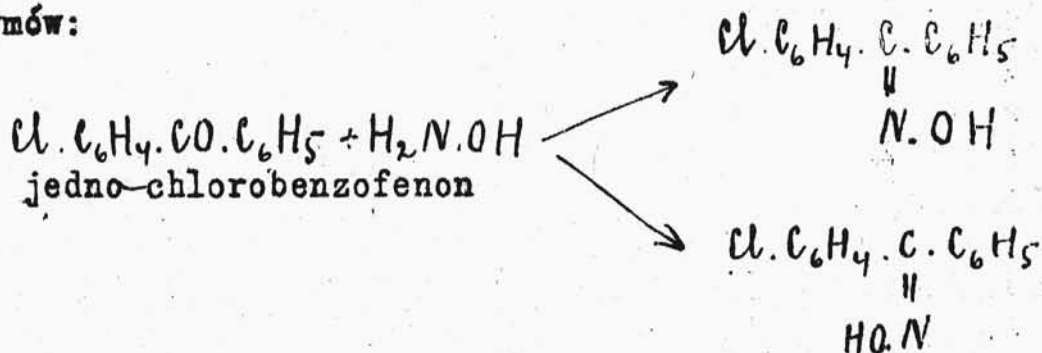
Benzofenon istnieje w dwóch odmianach monotropowych; krystalizuje bądź w pryzmatycznych rombów o p.t. 46° /odmiana trwała/ bądź w postaci romboedrów o p.t. 26° . Nietrwała odmiana łatwo przechodzi w trwałą. Pochodne benzofenona otrzymuje się przez działanie fosgenu na trzeciorzędowe aminy aromatyczne lub na fenole:



↑
o-terometylo-2-amino
benzofenon-

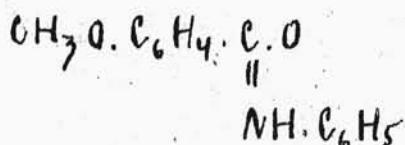
produkt ważny przy fabrykacji barwników.

Ketony posiadają własność łączenia się z hydroksylaminą, wytwarzając oksymy. O ile rodniki w ketonie są różne, to otrzymuje się 2 stereoizomeryczne odmiany oksymów:

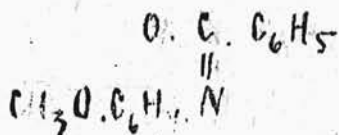


Rozpoznanie i odróżnienie obydwu odmian, opiera się na podstawie przegrupowania Beckmana.

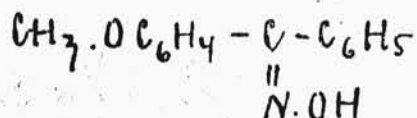
Jeżeli na jeden z dwu znanych stereoizomerów np. oksymu anizylofenyloketonu /o wyższym punkcie topnienia /137°, niż drugi/ działać chlorkiem acetylu, to otrzymuje się anilid kwasu anizowego:



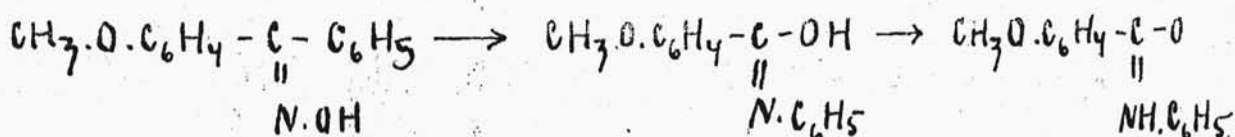
W ten sam sposób z drugiego stereoizomeru /o niższym punkcie topnienia/ powstaje anizyd kwasu benzoesowego.



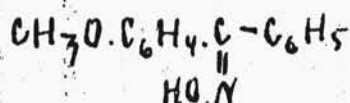
Przegrupowanie Beckmana polega na zmianie pozycji grupy OH i grupy z nią sąsiadującej i następnie przewędrowaniu H grupy OH z powrotem do azotu. Jeżeli więc w pierwszym przypadku przez działanie chlorku acetylu powstał anilid kwasu, to produkt wyjściowy musiał mieć budowę:



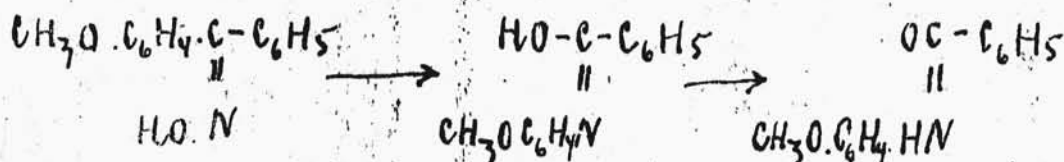
a oksym ten podlegał przegrupowaniu w następujący sposób:



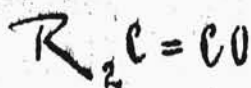
W drugim przypadku powstał anizyd kwasu ze związku o budowie:



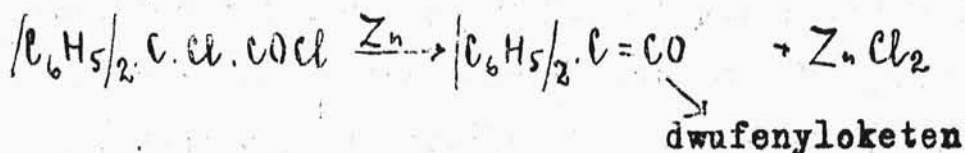
drogą następującą:



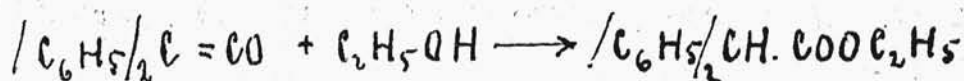
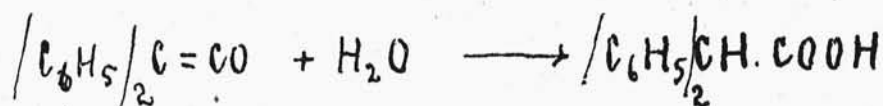
K e t e n y są to, jak wskazuje nazwa/en/związki o podwójnem wiązaniu, a więc nienasycone, o ogólnym wzorze



Otrzymał je Staudinger w 1905 r. z chlorku kwasu dwufenylochlorooctowego:

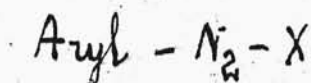


Ze względu na charakter nienasycony, łatwo ulegają reakcjom przyłączenia:



Z w i ą z k i d w u a z o w e.

Otrzymał je po raz pierwszy Griess w 1858 r. przez działanie HNO_2 na aminy szeregu benzolowego. Są to związki o ogólnym wzorze:



posiadające, jak widać kompleks dwu atomów N, przyłączający z jednej strony rodnik aromatyczny /aryl/, z drugiej - atom lub grupę atomów jednowartościowych nieorganicznych.