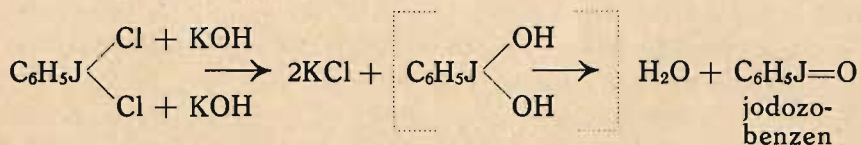


Ciekawą własność posiadają związki jodowe; oto można z nich otrzymywać pochodne, w których jod funkcjonuje jako pierwiastek trój i pięciowartościowy. Takie połączenia w dziale alifatycznym nasyconym istnieją tylko w niskich temperaturach, pochodne olefin, mających jod przy wiązaniu podwójnym, wykazują większą trwałość, a aromatyczne przewyższają je pod tym względem.

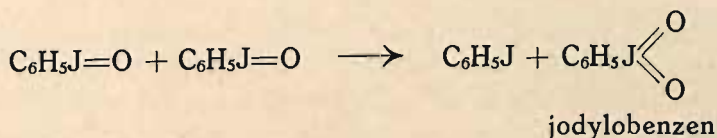
Gdy nasycać chlorem oziębiony roztwór jodobenzenu w chloroformie, to wypadają żółtawe kryształki dwuchloru jodobenzenu,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ . Ogrzewane łatwo tracą chlor, z jodkiem potasu wydzielają jod:



Z wodą, a znacznie lepiej z alkalicznymi, następuje zamiana atomów chloru na grupy wodorotlenowe; powstające w ten sposób zasady jodozowe są nieuchwytnie wskutek swej nietrwałości: wydziela się z nich woda i pozostają związki jodozowe:



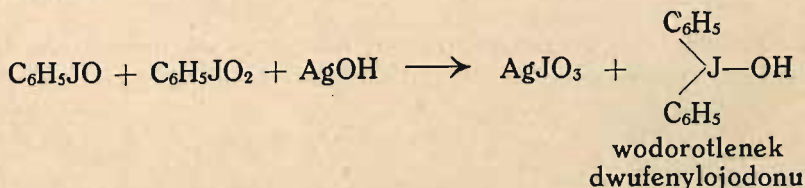
Jodozobenzen i jego homologi są to żółtawe bezkształtne proszki, nierozpuszczalne w rozczynnikach obojętnych; roztwarzają się natomiast w kwasach, dając sole; taką właśnie solą jest np. dwuchlorek jodobenzenu. Wolno z biegiem czasu, szybciej podczas ostrożnego ogrzewania, zbyt bowiem wysoka temp. (210°) powoduje ich rozpad ze słabym wybuchem, jodozowęglowodory ulegają przemianie na mieszaninę związków jodowych i jodylowych:



Związki jodylo są to ciała krystaliczne, wybuchające w temp. wyższych. Nie posiadają one własności zasadowych; ich charakter wykazuje analogię z nadtlenkami, jak o tem świadczy reakcja nast.:



Z mieszaniny związków jodozowych i jodylowych w obecności wilgotnego tlenku srebrowego lub alkaliów tworzą się z a s a d y j o d o n o w e:



Odpowiadają one zasadom amonowym i sulfinowym. Z ich wodnych roztworów jodek potasowy strąca sól jodowodorową:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}^{\text{III}}\text{J}^{\text{I}}$ . Z całości kształtu zachowania się tak zasad jodonowych, jak i ich soli, wyprowadzono wniosek, że reszta  $(\text{Ar})_2\text{J}$  — posiada cechy podobne do metalu talu.

Przez dłuższe działanie na węglowodory aromatyczne stosownie większych ilości chloru lub bromu w obecności katalizatorów powstają stopniowo produkty wymiany przez chlorowce coraz większej liczby atomów wodoru w pierścieniu. Wyczerpujące chlorowanie benzenu daje w rezultacie sześciochlorobenzen  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  (temp. topn.  $229^\circ$ , wrz.  $326^\circ$ ), naftalenu — ośmiochloronaftalen  $\text{C}_{10}\text{Cl}_8$ .

Doświadczenie uczy, że przez chlorowanie z chlorobenzenu otrzymujemy mieszaninę trzech izomerycznych dwuchlorobenzenów, w której ilość odmiany para jest największa, mniejsza odmiany orto, a już odmiany meta zupełnie nieznaczna. Z tego wypływa, że, z powodu obecności w cząsteczce materiału wyjściowego atomu chloru trzy reakcje, prowadzące do wytworzenia się izomerów o, p i m,



przebiegają z różną szybkością, co jest wynikiem niejednakowej ruchliwości pięciu atomów wodoru, pozostałych w pierścieniu benzenowym. Opisane zjawisko nie jest wyjątkowe, a przeciwnie zupełnie ogólne, każdy bowiem atom lub reszta, zastępująca wodór w pierścieniu, posiada większy lub mniejszy wpływ na kierunek zastąpienia dalszych. Ustalono dosyć wprawdzie luźną regułę, że chlorowce i grupy nieposiadające wiązań wielokrotnych, np. alkyle, grupa wodrotlenowa, aminowa i inne, nazwane podstawnikami 1-ej klasy lub 1-go porządku, kierują nowe substytuenty w pozycję orto i para; grupy zaś, w których znajdują się wiązania wielokrotne, jak nitrowa, sulfonowa, karboksylowa, cyjanowa — podstawniki 2-ej klasy albo 2-go porządku — kierują w pozycję meta.

#### Pochodne z chlorowcem w łańcuchu bocznym.

Działanie chlorem lub bromem na homologi benzenu w temp. wyższych, na świetle i bez katalizatorów powoduje zamianę wodorów w łańcuchach bocznych na te chlorowce. Tak np., z tolienu powstają:

$C_6H_5CH_2Cl$  — chlorek benzylu, ciecz wrząca w temp.  $179^{\circ}$ ;

$C_6H_5CHCl_2$  — chlorek benzylenu lub benzalu, temp. topn. —  $17^{\circ}$ , temp. wrz.  $203^{\circ}$ .

$C_6H_5.CCl_3$  — chlorek benzylidenu, temp. topn. —  $22^{\circ}$ , temp. wrz.  $213^{\circ}$ .

Na pytanie, dlaczego przez bezpośrednie działanie chlorowców na węglowodory aromatyczne w temp. niższych z udziałem przenośników powstają tylko produkty podstawienia w pierścieniu, a w temp. wyższych na świetle — tylko produkty podstawienia w łańcuchach bocznych, znajdujemy odpowiedź w tłumaczeniu, że w pierwszym przypadku procesy zachodzące w pierścieniu są katalitycznie przyspieszane, gdy tymczasem w tych warunkach szybkość wymiany w łańcuchach bocznych jest znikomo mała, w drugim — przeciwnie, wzajemne oddziaływanie pierścienia i chlorowców bez odpowiedniego katalizatora jest nieznaczne, a reakcję substytucji w łańcuchach bocznych przyspiesza wielokrotnie podwyższenie temperatury o kilkadziesiąt stopni i pomoc światła.

Oprócz metodą bezpośredniego chlorowania i bromowania pochodne z chlorowcami w łańcuchach bocznych możemy otrzymywać

i temi drogami, któremi postępujemy, chcąc wytworzyć pochodne chlorowcowe węglowodorów alifatycznych (patrz str. 38). Związki jodowe powstają z chlorków lub bromków przez wymianę podwójną z jodkiem potasu.

Przytoczony wyżej chlorek benzylu, a w jeszcze silniejszym stopniu bromek i jodek benzylu, posiadają zapach ostry, drażniący błony śluzowe i wywołujący łzawienie.

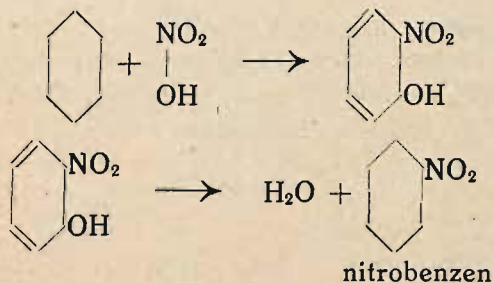
Chlorowcopochodne omawianego typu powtarzają reakcje swych analogów alifatycznych, t. j. istniejący w nich chlorowiec można zwykłymi sposobami zamienić na OH, NH<sub>2</sub>, CN i t. p. Z tej ich cechy korzystają w celu przekonania się, czy badany związek zawiera chlorowiec w pierścieniu, czy też w łańcuchu bocznym.

## NITROWĘGŁOWODORY AROMATYCZNE.

### Grupa nitrowa w pierścieniu.

Jedną z typowych reakcyj związków aromatycznych wogóle, a węglowodorów w szczególności, jest powstawanie ich pochodnych z grupą NO<sub>2</sub> w pierścieniu przez bezpośrednie działanie stężonym kwasem azotowym. Ten łatwy sposób otrzymywania, poznany dosyć dawno (Mitscherlich, 1834), a w wykładzie niniejszym poprzednio podkreślony, stał się główną przyczyną, dzięki której związki nitrowe aromatyczne zdobyły sobie pierwszorzędne znaczenie laboratoryjne i techniczne.

Na proces nitrowania zapatrujemy się obecnie zupełnie tak samo, jak i na przebieg bezpośredniego chlorowcowania w pierścieniu, jako na dwie kolejne reakcje: pierwsza polega na przyłączeniu się HNO<sub>3</sub> tak, jak to ma miejsce w etylenie (patrz str. 305), druga — na odszczerpieniu H<sub>2</sub>O od poprzednio wytworzonego produktu:

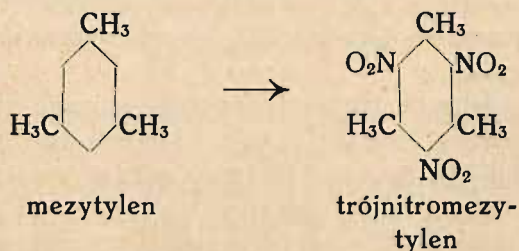




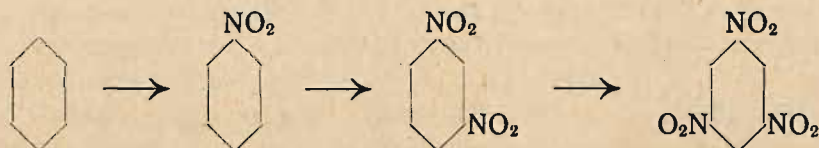
Aczkolwiek do wprowadzenia do pierścienia benzenowego jednej grupy nitrowej wystarcza działanie samym kwasem azotowym, to w praktyce jednak stosują ogólnie, a więc i w tym przypadku, mieszaninę stężonych kwasów azotowego i siarkowego. Rola tego ostatniego polega na wiązaniu wydzielającej się wody, a zatem ochrony kwasu azotowego od rozcieńczania.

Od stężenia i ilości kwasu azotowego, temperatury i natury produktu wyjściowego zależy, czy tylko jedna grupa nitrowa, czy stopniowo więcej, aż do trzech włącznie, wstąpi na miejsce wodorów pierścienia benzenowego. Gdy prowadzić nitrowanie benzenu na zimno, to wytwarza się prawie tylko sam nitrobenzen; gdy chcemy od benzenu lub nitrobenzenu przejść do dwunitrobenzenu, to stosujemy mieszaninę kwasu siarkowego z kwasem azotowym dymiącym i ogrzewamy na łaźni wodnej. Trójnitrobenzen powstaje z dwunitrobenzenu dopiero po długotrwałym jego ogrzewaniu do wrzenia z mieszaniną nitrującą. Ten wzrost trudności przy wprowadzeniu drugiej, a zwłaszcza trzeciej grupy nitrowej, jest zjawiskiem ogólnym.

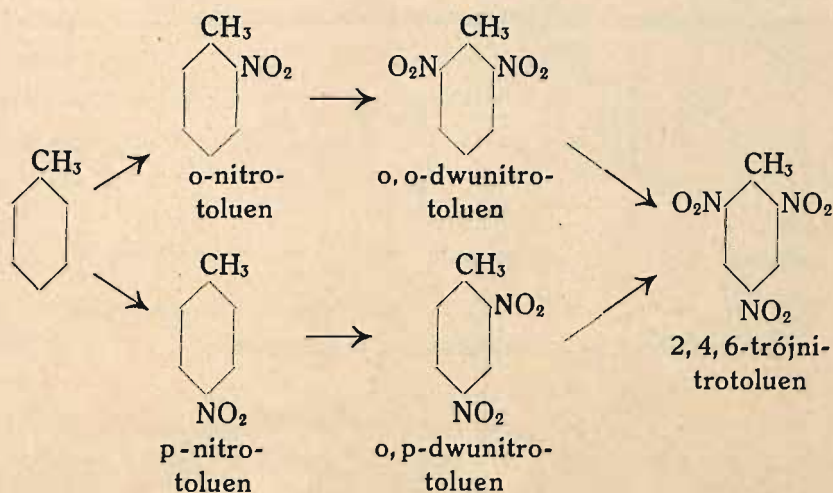
Homologii benzenu nitrują się łatwiej, niż on sam; obecność łańcuchów bocznych ułatwia wejście grup nitrowych, jak o tem świadczyć może fakt, że z 1, 3, 5-trójmetylobenzenu czyli mezytylenu otrzymuje się już na zimno trójnitromezytylen:



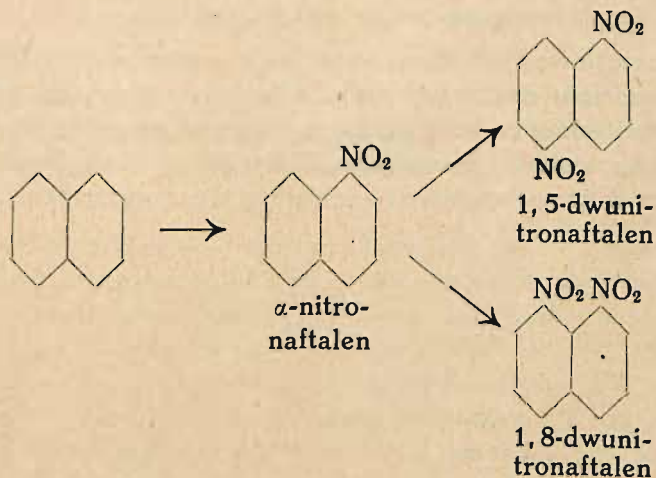
Zgodnie z regułą, dotyczącą kierowania nowych substytutów, z benzenu, przechodząc przez nitrobenzen, powstaje głównie m-dwunitrobenzen, kilka odsetek o i ślady p-dwunitrobenzenu; z m-dwunitrobenzenu — 1, 3, 5-trójnitrobenzen:



z toluenu i innych alkylobenzenów tworzą się o i p-nitropochodne, dalej o, o i o, p-dwunitro i na koniec 2, 4, 6-trójnitropochodne:

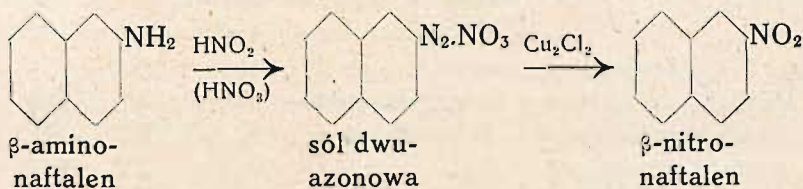


Naftalen i jego homologi nitrują się zapomocą stężonego kwasu azotowego: w temp. zwykłej lub nieco podwyższonej tworzy się  $\alpha$ -nitronaftalen, w temp. wyższej druga grupa nitrowa wstępuje do drugiego pierścienia również w pozycję  $\alpha$ , wskutek czego powstają dwa izomery: 1,5 i 1,8:

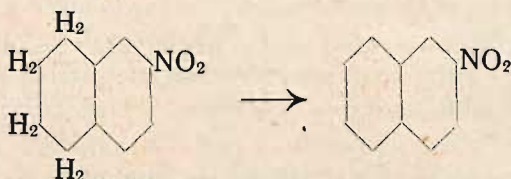


$\beta$ -Nitronaftalen otrzymują:

z  $\beta$ -aminonaftalenu przez dwuazonowanie w roztworze kwasu azotowego i następnę traktowanie soli dwuazonowej chlorkiem miedziawym.



z  $\beta$ -nitrotetraliny, odwodorniając ją bromem.



Podczas gdy kwas azotowy działa na fenantren podobnie, jak na benzen:  $\text{NO}_2$  wchodzi do pierścienia skrajnego, to antracen ulega utlenieniu na antrachinon. Nitrowe mezopochodne antracenu i fenantrenu otrzymują się zapomocą metod specjalnych.

Nitrowęglowodory aromatyczne są to częściowo ciecze, o swoistych zapachach, częściowo ciała stałe, łatwo i dobrze krystalizujące. W wodzie nie są rozpuszczalne, rozpuszczają się w rozczynnikach organicznych. Pochodne jedno i dwunitrowe wrą bez rozkładu, trójnitrowe w temp. wyższych rozkładają się z wybuchem.



Tabela własności fizycznych ważniejszych nitrowęglowodorów.

N A Z W A	W z ó r	Pozycje grup NO <sub>2</sub>	Temperatura	
			topnienia	wrzenia
Nitrobenzen . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>		5,5	209
o-Nitrotoluen . .	CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	2	10,5	218
m- " . . .	"	3	16	230
p- " . . .	"	4	54	238
o-Dwunitrobenzen	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1, 2	118	319
m- " . . .	"	1, 3	91	297
p- " . . .	"	1, 4	171	299
s-Trójnitrobenzen	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1, 3, 5	121	—
o,p-Dwunitrotoluen	CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2, 4	70	—
Trójnitrotoluen .	CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2, 4, 6	82	—
α-Nitronaftalen .	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	1	61	304
β- " . . .	"	2	79	—

Aromatyczne związki nitrowe nie posiadają wodoru przy węglu, związanym z NO<sub>2</sub>, odpowiadają przeto trzeciorzędnym nitrowęglowodom alifatycznym i tak jak one występują w jednej tylko nitrowej odmianie.

Do najważniejszych przemian nitrozwiązków aromatycznych należą zjawiska ich redukcji. Posiadają one duże znaczenie teoretyczne i praktyczne i dlatego zasługują na opis nieco więcej szczegółowy.

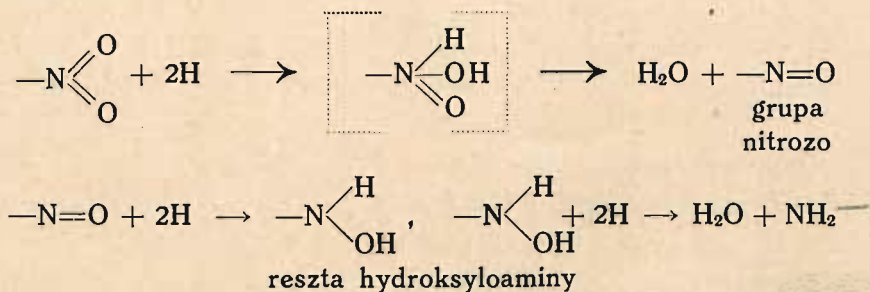
Redukcję wykonywać można środkami czysto chemicznymi w środowisku kwaśnym, alkalicznym lub obojętnym, a także stosować metody elektrochemiczne. Jako środki redukujące wymienimy: żelazo lub cynę albo chlorek cynawy i kwas solny, cynk lub żelazo i kwas octowy, wodorotlenek potasowy w roztworze alkoholowym i pył cynkowy, ortęć sodową, roztwór amonjaku i cynk, roztwór amonjaku i siarkowodór, roztwór chlorku amonu i pył cynkowy, ortęć glinową.



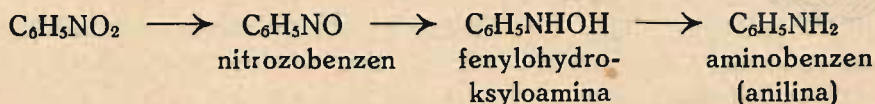
Znaczenie w chemji analitycznej posiada redukcja zapomocą trójchlorku tytanu i kwasu solnego, gdyż w ten sposób może być dokonywane oznaczanie miareczkowe grup  $\text{NO}_2$ , a to dzięki znikaniu fioletowego zabarwienia trójchlorku tytanu; reakcję tę można wyrazić schematem nast.:



W środowisku kwaśnem grupa  $\text{NO}_2$  ulega kolejnym zmianom następującym:



A więc np. nitrobenzen redukuje się na nitrozobenzen, ten na fenylhydroksyloaminę, z której powstaje aminobenzen (anilina):



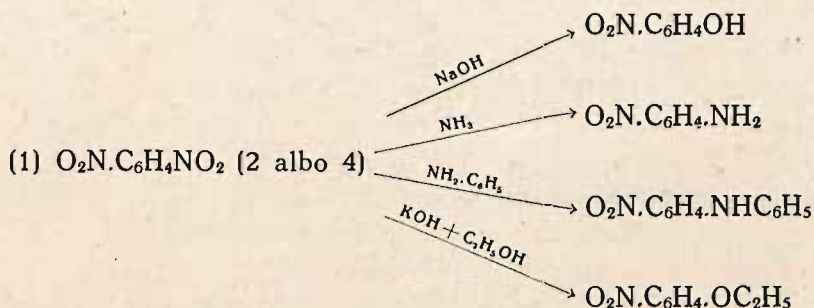
Prowadząc tę redukcję zwykłym trybem, nie znajdujemy ani nitrozobenzenu, ani fenylhydroksyloaminy, lecz tylko aminobenzen; przyczyna tego leży w większej szybkości redukowania się tych produktów pośrednich, niż samego nitrobenzenu. Obecność obydwuch tych związków pośrednich można wykazać podczas ostrożnej redukcji w roztworze słabo kwaśnym lub obojętnym.

W środowisku alkalicznem procesy redukcyjne przebiegają tak samo i bez komplikacyj do wytworzenia się pochodnej hydroksyloaminy. Ta, reagując ze związkiem nitrozo szybciej, niż postępuje jej uwodornienie, daje początek związkowi azoksy, który redukuje się dalej na połączenie hydrazo, a następnie amino. Związki hydrazo

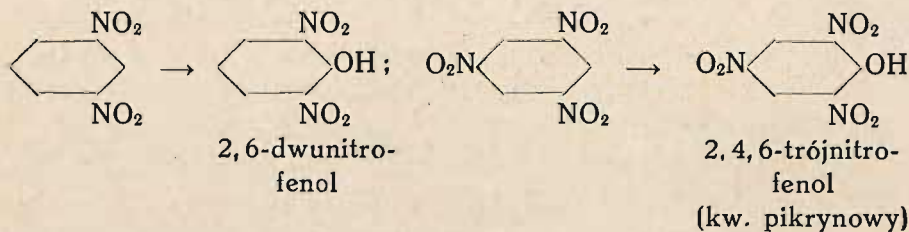


mywania tych ostatnich, i na tym właśnie zasadza się wartość techniczna nitrowęglowodorów, związków pośrednich pomiędzy łatwo dostępnymi węglowodorami ze smoły węglowej, a aminami, jako produktami wyjściowymi do fabrykacji różnorodnych cennych preparatów, jak barwniki, środki lecznicze i inne.

W jednonitrowych węglowodorach aromatycznych grupa  $\text{NO}_2$  jest trwale związana z węglem pierścienia, nie udaje się bowiem zamienić jej bezpośrednio na inne grupy. Natomiast w związkach o i p dwunitrowych jedna z grup charakterystycznych wymienia się łatwo przez  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OR}$ :



Grupy nitrowe wpływają nie tylko na wzmoczenie ruchliwości atomów chlorowców, stojących w stosunku do nich w pozycji o albo p, jak to było zaznaczone w rozdziale poprzednim (patrz str. 375), lecz również wywierają wpływ podobny i na wodory, znajdujące się w tych samych pozycjach. Tak np. gdy w węglowodorach nie udaje się wprost podstawić wodoru hydroksylem, to skutek ten można osiągnąć w m-dwunitrobenzeniu, a łatwiej jeszcze w 1, 3, 5-trójnitrobenzeniu:



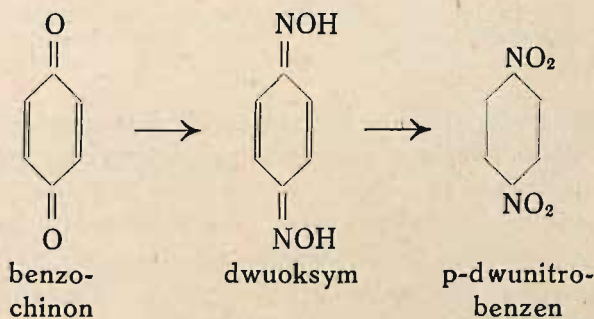


Związki wielonitrowe mają wyraźną zdolność, jak o tem wspomnieliśmy już poprzednio, do dawania z wieloma węglowodorami aromatycznymi barwnych związków addycyjnych.

### Ważniejsze nitrowęglowodory.

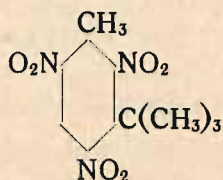
**Nitrobenzen**,  $C_6H_5NO_2$ . Fabrykują go z benzenu na wielką skalę głównie w celu przeróbki na anilinę; znajduje on również zastosowanie w przemyśle mydlarskim (olejek mirbanowy) dzięki swemu zapachowi bardzo zbliżonemu do woni gorzkich migdałów; w kilku przypadkach, jak np. przy wyrobie chinoliny, używają go jako środka utleniającego. Jest to żółtawa ciecz, silnie załamująca światło; działa na organizm trująco.

**Dwunitrobenzeny**,  $C_6H_4(NO_2)_2$ . Przez nitrowanie benzenu w temp. podwyższonej otrzymuje się, jak już wiemy, głównie m-dwunitrobenzen, w postaci ciała stałego krystalicznego, dobrze rozpuszczalnego w gorącym alkoholu. Służy on do wyrobu m-nitroaniliny i m-fenylendwuaminy. Ze znacznej ilości surowego produktu nitrowania benzenu można wyodrębnić, znajdujący się tam, o-dwunitrobenzen. Aby otrzymać p-dwunitrobenzen utleniają dwuoksym benzo-chinonu:



**Sym. trójnitrotoluen**,  $2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2.CH_3$ , **trotyl**, otrzymuje się z toluenu. Służy jako silny, a bezpieczny w przygotowaniu i manipulacjach, środek wybuchowy. Używają go do granatów, torped, bomb lotniczych i t. p.

Trójnitrobutylotoluen o wzorze:

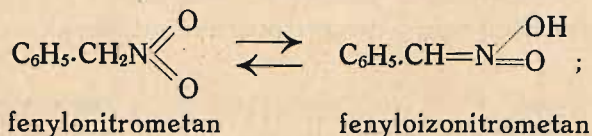


posiada zapach piżma, dzięki czemu znajduje zastosowanie w perfumerji.

### Grupa nitrowa w łańcuchu bocznym.

Nitrowęglowodory z grupą  $\text{NO}_2$  w łańcuchu bocznym są pełnymi analogami nitrowęglowodorów alifatycznych, tak ze względu na sposób otrzymywania, jak i na swe własności.

Na bliższą uwagę zasługuje, otrzymywany z chlorku benzylu i azotynu srebra, fenylnitrometan:

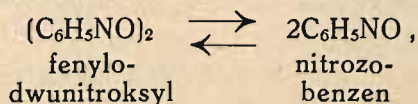


a to z tego powodu, że jego odmiana izonitrowa może być wyodrębniona. W swej odmianie trwałej występuje fenylnitrometan w postaci jasno żółtej cieczy o temp. wrz.  $118 - 119^\circ$  (ciś. 16 mm.); nie przewodzi ona prądu elektrycznego, nie reaguje z chlorkiem żelazowym, a więc jest to forma nitrowa. Z alkalmi wytwarza sole. Gdy roztwór takiej soli szybko zubożętnić rozcz. kwasem siarkowym, to wypadają kryształki bezbarwne, które dają się nawet przekryształizować. Ich roztwory alkoholowe przewodzą prąd elektryczny, odbarwiają brom, reagują z  $\text{FeCl}_3$ , a więc posiadają cechy, przewidziane dla związku izonitrowego. Kryształki zaraz po otrzymaniu topnieją w temp.  $84^\circ$ , z biegiem czasu temp. topnienia coraz więcej się obniża, aż po kilku godzinach ciało stałe zamienia się na ciekłą trwałą odmianę nitrową.

## NITROZOWĘGŁOWODORY.

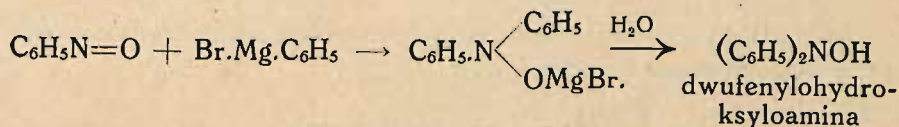
Nitrozowęglowodory stanowią jedno z ogniw pośrednich pomiędzy nitrowęglodorami i aminami. Powstają one zarówno podczas redukcji pierwszych, jak i utleniania drugich. W praktyce otrzymują je przez utlenienie odpowiednich amin, albo pochodnych hydroksyloaminy najczęściej zapomocą kwasu Caro,  $H_2SO_6$ , lub mieszaniny chromowej.

Nitrozowęglowodory, ze swymi naczelnymi członami nitrobenzenem,  $C_6H_5NO$  i  $\alpha$ -nitrozonafalenem  $C_{10}H_7NO$ , są to ciała krystaliczne, prawie wszystkie bezbarwne. Stopione, czy też w roztworach posiadają barwę błękitną albo zieloną. Stwierdzono, że nitrozowęglowodory w stanie stałym wykazują ciężar cząsteczkowy podwójny, w stanie ciekłym ma miejsce zjawisko dysocjacji na pojedyncze barwne cząsteczki:



a więc mamy tu analogję z rozszczepianiem się czterotlenku azotu na dwutlenek azotu.

W zachowaniu się chemicznem grupy  $N=O$  jest pewna zbieżność pomiędzy nią i grupą karbonylową  $>C=O$ , ujawniająca się w szeregu jednakowo przebiegających reakcyj; ich przykładem może być kondensacja nitrozowęglodorów z fenylohydroksyloaminą na związki azoksy (patrz str. 385), jak również reakcja z bromkiem fenylomagnezowym:



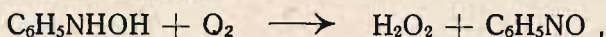
Nitrobenzen otrzymują przez utlenienie fenylohydroksyloaminy mieszaniną chromową na zimno. Jego bezbarwne kryształy topnieją w temp.  $68^\circ$  na ciecz zieloną; roztwory w benzenie lub w ligroinie są zabarwione tak samo. Nitrobenzen jest substancją bardzo lotną; jego para posiada silny zapach, podobny do zapachu olejków gorczyczych.



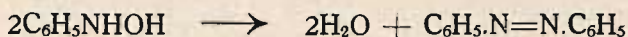
### JEDNOARYLOHYDROKSYLOAMINY.

Przedstawicielem jednoarylowych pochodnych hydroksyloaminy jest fenylohydroksyloamina,  $C_6H_5.NHOH$ . W celu jej otrzymania poddają nitrobenzen ostrożnej redukcji w środowisku obojętnym, np. pyłem cynkowym w roztworze wodnym chlorku amonowego.

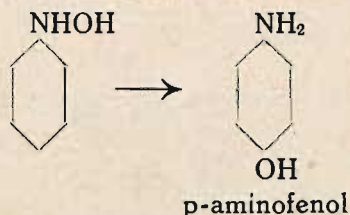
Fenylohydroksyloamina (temp. topn.  $81^\circ$ ) posiada, podobnie jak i hydroksyloamina, własności redukujące, rozтворя się w kwasach, dając sole, ma przeto charakter zasadowy. Nie jest ona produktem trwałym, w szczególności łatwo podlega utlenieniu tlenem powietrza na nitrozobenzen:



zwłaszcza w obecności alkaliów, które proces ten przyspieszają, wywołując jednocześnie wydzielanie wody, prowadzące do tworzenia się azobenzenu:



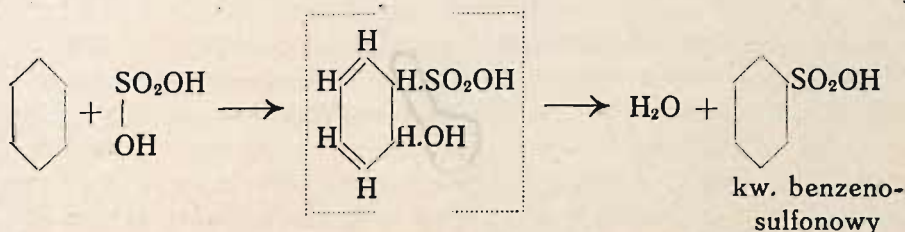
Teoretycznie ciekawy i praktycznie ważny jest wpływ, jaki wywierają na fenylohydroksyloaminę kwasy mineralne podczas ogrzewania: oto następuje jej przegrupowanie na p-aminofenol:



Z reakcją powyższą spotkamy się jeszcze, gdy będzie omawiane otrzymywanie p-aminofenolu.

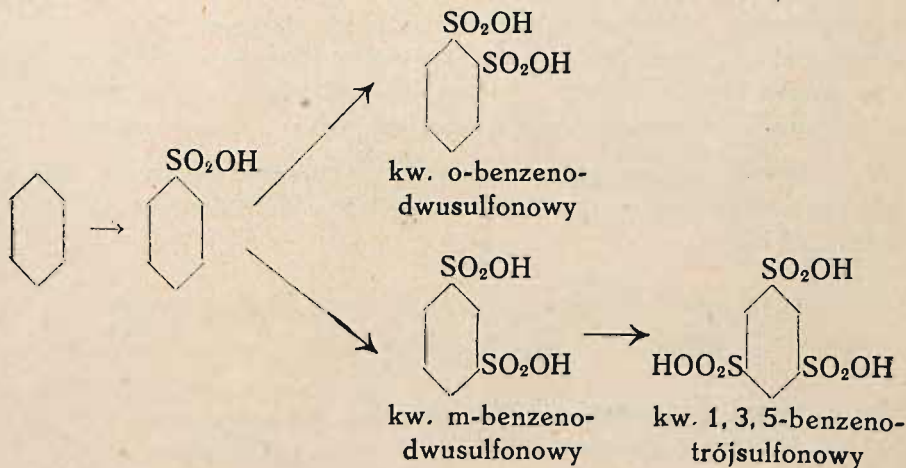
### KWASY SULFONOWE.

Reakcja podstawienia wodoru pierścienia grupą sulfonową, —  $SO_2OH$ , podobnie jak nitrowanie, jest zjawiskiem charakterystycznym w chemii związków aromatycznych. Tłumaczenie jego przebiegu, t. zw. sulfonowania, opieramy znowu na zachowaniu się etylenu względem dymiącego  $H_2SO_4$  (patrz str. 305) i przedstawiamy w sposób nast.:



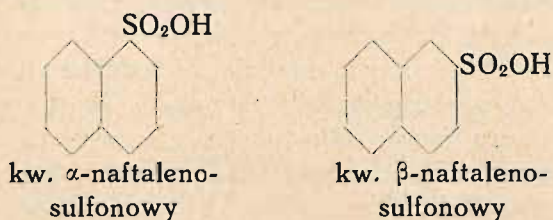
W wykonaniu praktycznym sulfonowanie polega, zależnie od natury węglowodoru, na jego ogrzewaniu przez krótszy lub dłuższy przeciąg czasu ze stęż.  $H_2SO_4$ , reakcja zachodzi szybciej i w temp. niższej, gdy stosować kwas siarkowy dymiący. W celu wyosobnienia z otrzymanej cieczy kwasu sulfonowego, albo wlewają ciecz do nasyconego roztworu soli kuchennej, wskutek czego wypada w postaci krystalicznej sulfonian sodowy, albo po rozcieńczeniu wodą zadają węglanem barowym, wywołując strącenie się  $BaSO_4$ , podczas gdy także sulfonian, jako rozpuszczalny w wodzie, pozostaje w roztworze. Z soli otrzymują wolny kwas sulfonowy sposobem zwykłym.

Benzen sulfonuje się niezbyt łatwo, łatwiej proces ten zachodzi z toluenem i naftalenem, a najłatwiej z antracenenem. Do pierścienia benzenowego nie można wprowadzić więcej ponad trzy grupy sulfonowe. Z homologów benzenu wytwarzają się przeważnie kwasy p-arylosulfonowe. Benzen daje dwa kwasy dwusulfonowe o i m z przewagą ilościową tego ostatniego:

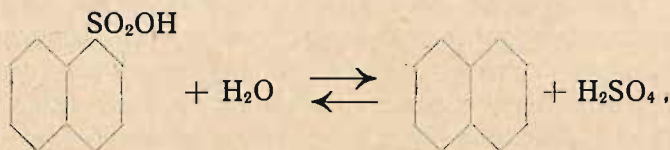


Kwas p-benzenosulfonowy otrzymuje się z odmiany m, gdy ją ogrzewać do odpowiednio wysokiej temperatury.

Zgodnie z własnością naftalenu, że jego  $\alpha$ -wodory ulegają zamianie łatwiej niż  $\beta$ -wodory, obserwujemy ciekawe rezultaty sulfonowania w zależności od zastosowanej temperatury. Prowadząc reakcję w temp. 80°, otrzymujemy kwas  $\alpha$ -naftalenosulfonowy, w temp. 160° — prawie wyłącznie kwas  $\beta$ -naftalenosulfonowy, w interwale tych temp. — mieszaninę obydwóch kwasów:

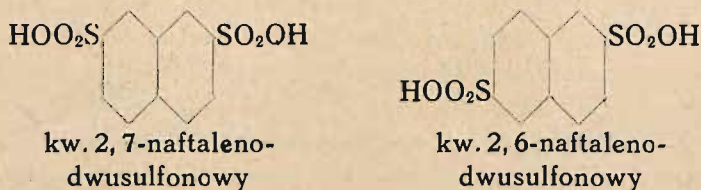


Wraz ze wzrostem temp. ponad 80° postępuje coraz szybciej hydroliza wytworzonego  $\alpha$ -kwasu:



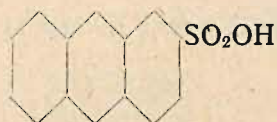
a jednocześnie rośnie prędkość tworzenia się  $\beta$ -kwasu, co doprowadza w 160° do zaznaczonego wyżej wyniku. Prawdopodobnie w ten sam sposób należy objaśniać wspomniane poprzednio przejście kwasu m-benzenodwusulfonowego w kwas p-benzenodwusulfonowy.

Używając do reakcji sulfonowania naftalenu większych ilości kwasu siarkowego, dochodzimy do kwasów naftalenodwusulfonowych: 2,7 i 2,6:





Sulfonowanie antracenu zachodzi bardzo łatwo: jego ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym, albo z kwaśnymi siarczanami alkalicznymi powoduje nie tylko wytworzenie się kwasu 2-antracenosulfonowego, lecz również i dwóch izomerycznych kwasów dwusulfonowych: 2,6 i 2,7:



kw. 2-antraceno-  
sulfonowy

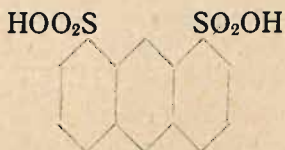


kw. 2,6-antraceno-  
dwusulfonowy

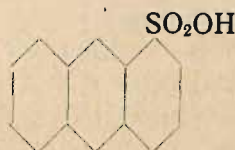


kw. 2,7-antraceno-  
dwusulfonowy

Stężony  $H_2SO_4$  daje z antracenenem odrazu dwa kwasy dwusulfonowe: 1,7 i 1,5:



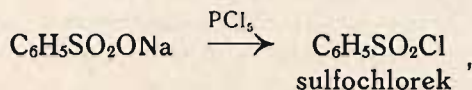
kw. 1,7-antraceno-  
dwusulfonowy



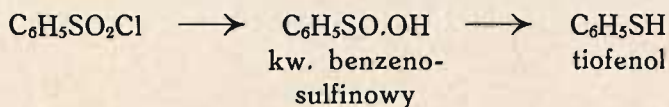
kw. 1,5-antraceno-  
dwusulfonowy

Kwasy sulfonowe są to produkty krystaliczne, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie; większość ich soli rozpuszcza się w niej również.

Z sulfonianów pod działaniem pięćchlorku fosforu powstają sulfochlorki:



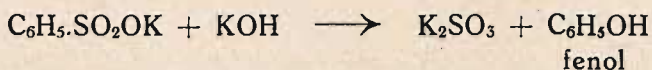
których redukcja prowadzi przez kwasy sulfinowe do tiofenolów:



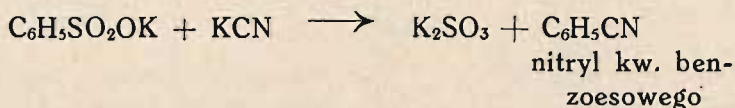
Ten ostateczny wynik redukcji stanowi dowód, że w kwasach sulfonowych siarka jest bezpośrednio związana z węglem.

Wartość praktyczną posiada kilka reakcyj, polegających na wymianie grupy sulfonowej przez inne reszty lub wodór; do nich należy:

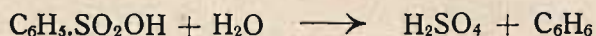
1. Stapianie z alkalkami — przejście do fenolów:



2. Stapianie z cyjankiem potasu — przejście do nityrłów:



3. Ogrzewanie z wodą i dodatkiem kwasu siarkowego lub fosforowego — przejście do węglowodorów:

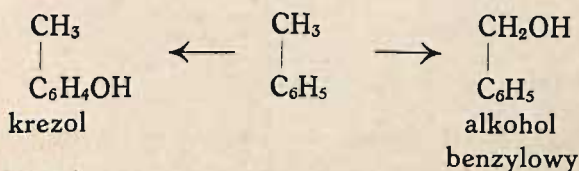


Nietrudno zauważyć, że dzięki przemianom powyższym kwasy sulfonowe odgrywają w chemji preparatywnej częściowo rolę podobną do tej, jaka przypada w udziale pochodnym chlorowcowym alifatycznym (nie aromatycznym z chlorowcem w pierścieniu, patrz str. 374).

Jeszcze jedno zadanie, bardzo cenne dla techniki farbiarskiej, spełnia grupa sulfonowa: oto w wielu przypadkach, wprowadzona do pierścienia barwnika nierozpuszczalnego, nadaje mu rozpuszczalność w wodzie, nie zmieniając jego cech istotnych.

## F E N O L E.

Zamieniając w węglowodorach aromatycznych ich wodory na grupy wodorotlenowe, wyprowadzamy dwie kategorie związków: podstawienie w pierścieniu prowadzi do ważnej klasy ogólnie zwanej fenolami, podstawienie w łańcuchu bocznym — do alkoholów aromatycznych, z którymi zapoznamy się dalej.



W pojęciu ścisłejszem nazwa „fenole” odnosi się do pochodnych benzenu i jego homologów, analogiczne pochodne naftalenu zwiemy naftolami, antracenu — antrolami, gdy hydroksyl znajduje się w skrajnym pierścieniu, antranolami, gdy grupa wodorotlenowa zajmuje miejsce wodoru w pierścieniu środkowym. Związki te można także nazwać hydroksywęglowodorami, a w szczególności hydroksybenzenami, hydroksynaftalenami i t. d. Dzielimy je na jednowodorotlenowe i wielowodorotlenowe.

### Fenole jednowodorotlenowe.

#### O t r z y m y w a n i e.

1. Ze sposobów otrzymywania fenolów reakcją najogólniejszą i mającą największe znaczenie praktyczne jest stapianie kwasów arylosulfonowych z wodorotlenkiem potasu lub sodu. W technice stosują NaOH jako tańszy: