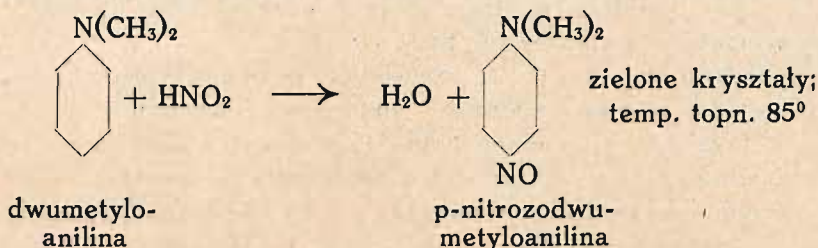
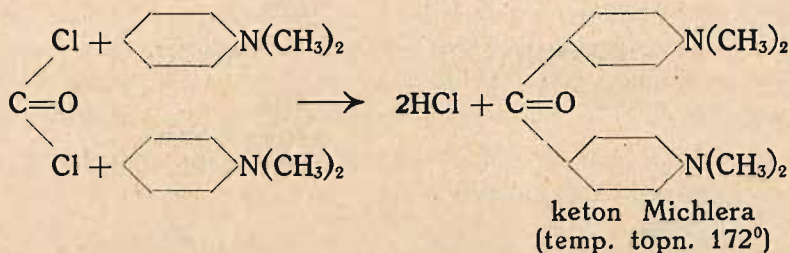


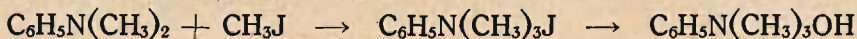
Tak np., aminy te łatwo i z dobrą wydajnością reagują z kwasem azotawym w ten sposób, że tworzą się z nich p-nitrozoaminy:



Podobnie działają na nie pewne chlorobezwodniki; przykładem może być reakcja, zachodząca pomiędzy fosgenem i dwumetyloaniliną, z której otrzymuje się związek, mający funkcję ketonową, nazywany ketonem Michlera:



Trzeciorzędne aminy tłuszczowoaromatyczne reagują energicznie z jodkami alkylów; powstałe tą drogą jodki czwartorzędnych zasad amonowych dają z wodą i Ag_2O same zasady:

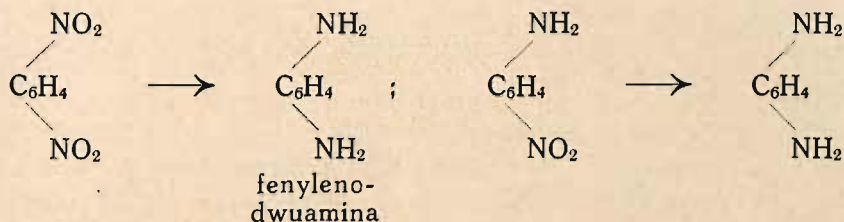


Metyloanilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, wrze w temp. $193,5^\circ$, z wapnem bielącym nie daje zabarwienia.

Dwumetyloanilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3)_2$, została się w temp. $0,5^\circ$, wrze w temp. 193° ; stanowi cenny materiał wyjściowy do wyrobu wielu barwników.

Dwuaminy.

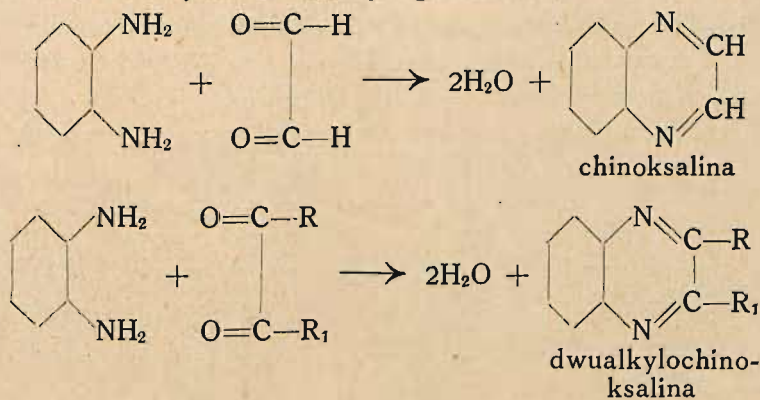
Dwupierwszorzędne dwuaminy aromatyczne bywają wytwarzane przeważnie bądź z odpowiednich dwunitrowęgłowodorów, bądź z nitroamin przez redukcję:



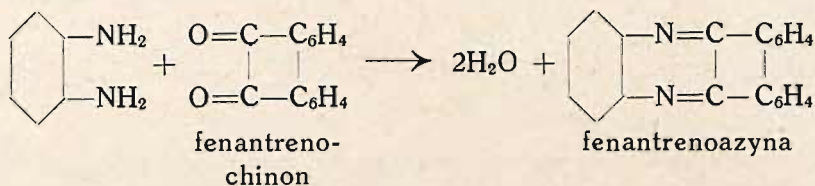
Dwuaminy występują w warunkach zwykłych jako produkty stałe, wrzące bez rozkładu. W zimnej wodzie rozpuszczają się mier- nie, w gorącej — dobrze. Z kwasami tworzą trwałe sole, np. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$. W stanie czystym mogą być przechowywane bez zmian widocznych, ich roztwory natomiast na powietrzu i na świetle nabierają barwy, co świadczy o czułości dwuamin na środki utle- niające i łączy je tą cechą z fenolami dwuwodorotlenowemi.

Pomiędzy o, m i p dwuaminami zachodzą znaczne różnice w ich reakcjach.

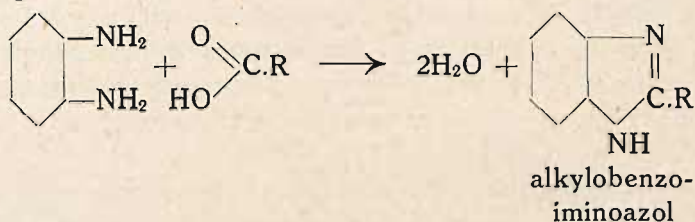
Typową własnością o-dwuamin jest ich łatwość wytwarzania pierścieni heterocyklicznych przez kondensowanie się ze związka- mi, posiadającymi w α pozycji bądź dwie grupy karbonylowe, bądź grupę karbonylową i wodorotlenową; do kategorii takich połączeń zaliczamy również i kwasy organiczne, których grupa $\text{C}=\text{O}$ sta- OH nowi skojarzenie karbonyłu z hydroksylem. Z tego rodzaju prze- mian najwięcej charakterystyczne dla o-dwuamin jest powstawanie z nich i z α -dwuketonów pochodnych chinoksaliny; sam ten związek tworzy się z o-fenylenodwuaminy i glioksalu:



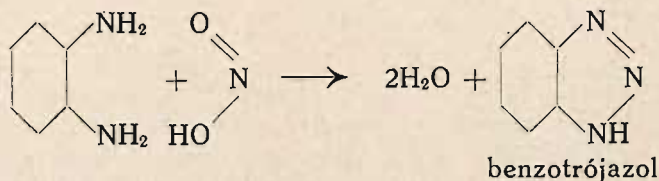
Dzięki temu, że z fenantrenochinonem, jako z α -dwuketonem, powstają produkty trudno rozpuszczalne, jest on stosowany jako odczynnik na o-dwuaminy:



Z kwasami organicznymi wytwarzają się pochodne iminoazolów, np.:



Z kwasem azotawym o-dwuaminy nie dają związków dwuazotowych, lecz przechodzą w azoiminy:



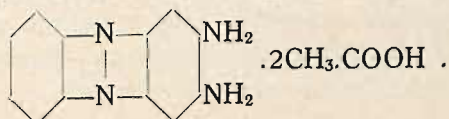
mip - Dwuaminy nie posiadają zdolności do opisanych wyżej kondensacji. Z kwasami organicznymi reagują tak, jak jednoaminy, t. j. dają sole i anilidy.

W roztworach soli m-dwuamin azotyn sodowy powoduje wytwarzanie się brunatnych barwników aminoazowych.

Cechą charakterystyczną p-dwuamin jest ich utlenianie się na chinony pod wpływem silnych środków utleniających; utlenianie słabsze daje w rezultacie produkty barwy brunatnej. Zabarwienie fioletowe lub niebieskie, a to wskutek wytworzenia się barwników, zawierających siarkę, powstaje, gdy na zakwaszony roztwór p-dwuaminy podziałać wodą siarkowodorową i chlorkiem żelaza.

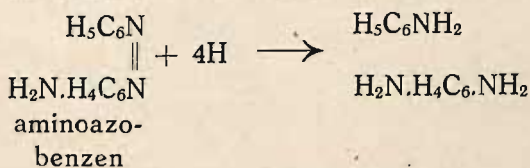
Jako przedstawicieli dwuamin wymienimy fenylenodwuaminy, $C_6H_4(NH_2)_2$.

o-Fenylenodwuamina, otrzymywana drogą redukcji o-nitroaniliny, topnieje w temp. 102° , wrze w temp. 256° . Z jej roz-
tworu w kwasie octowym, zadanego chlorkiem żelazowym, wypa-
dają czerwone iglaste kryształy octanu dwuaminofenazyny:



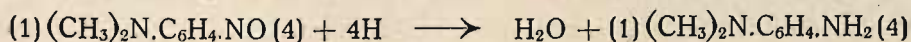
m-Fenylenodwuaminę otrzymują laboratoryjnie i tech-
nicznie z m-dwunitrobenzenu. Temp. topn. 63° , wrz. 282° . Służy do
wyrobu pewnych barwników aminoazowych.

p-Fenylenodwuamina bywa otrzymywana jako pro-
dukt redukcji p-nitroaniliny lub aminoazobenzenu:



Topnieje w tem. 140° , wrze w temp. 267° .

Z dwuamin tłuszczowoaromatycznych posiada znaczenie jako
materiał używany do syntez barwników dwumetylo-p-feny-
lenodwuamina, (1) $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2$ (4). Fabrykują ją, pod-
dając redukcji p-nitrozodwumetyloanilinę:



Aminy z resztą amonjaku w łańcuchu bocznym.

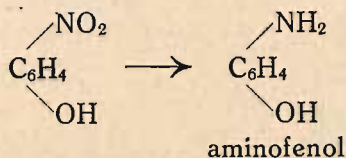
Związki tej kategorii należy uważać za aminy alifatyczne,
w których jeden lub więcej wodorów łańcucha zostało zastąpionych
przez reszty aromatyczne, np. $C_6H_5.CH_2NH_2$ — benzyloamina — jest
metyloaminą, mającą zamiast jednego atomu wodoru przy węglu,
grupę fenyłową. Pogląd ten jest w zupełności usprawiedliwiony za-
równo pełną analogią metod ich otrzymywania ze sposobami wytwa-
rzania amin alifatycznych, jak i podobieństwem ich cech chemicz-
nych. Wszystko tedy, co było powiedziane o aminach tłuszczowych

(patrz str. 226), zwłaszcza o większym ciężarze cząsteczkowym, odnosi się również i do związków aromatycznych, mających reszty amonjaku w łańcuchach bocznych. W sensie praktycznym nie odgrywają one jakiejkolwiek roli znaczniejszej.

Najmniej złożoną pod względem budowy aminą tej gromady jest wspomniana już *benzylamina*, ciecz, wrząca w temp. 183°, o zapachu zbliżonym do amonjaku, bardzo dobrze w wodzie rozpuszczalna, silna zasada. Jej reakcje chemiczne odpowiadają przemianom pierwszorzędnych jednoamin alifatycznych.

AMINOFENOLE.

Metodą ogólnie stosowaną do otrzymywania aminofenolów tak w szeregu benzenu, jak i naftalenu jest redukcja nitrofenolów:

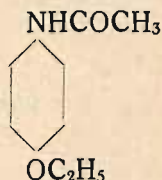


W fenolach dwuwodorotlenowych udaje się zastąpić jedną grupę OH przez NH₂.

Aminofenole są to związki o wyraźnym charakterze zasadowym, tworzące z kwasami trwałe sole; dzięki obecności grupy OH rozpuszczają się w alkaliach. Utleniają się bardzo łatwo i posiadają własności redukujące, wskutek czego sole pewnych aminofenolów mają zastosowanie jako wywoływacze fotograficzne.

Najważniejszym przedstawicielem tej klasy związków jest *p-aminofenol* (temp. topn. 170°), otrzymywany z nitrobenzenu drogą jego redukcji elektrolitycznej w kwasie siarkowym: nitrobenzen przechodzi w fenylohydroksyloaminę, ta zaś izomeryzuje się na *p-aminofenol* (patrz str. 390). Służy on do wyrobu barwników, zwłaszcza siarkowych, a także do farbowania futer, gdyż, utleniając się, barwi je na kolor brunatny do czerwono-brunatnego.

Z pochodnych *p-aminofenolu*, mających znaczenie lecznicze, wymienimy *p-etoksyacetoanilid* czyli *fenaetynę*:



temp. topn. 135°

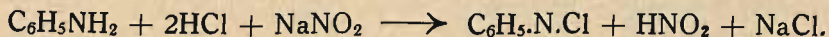
Z o-aminofenolu (temp. topn. 184°) można otrzymywać drogą syntezy z bezwodnikami kwasów, związki heterocykliczne.

m-Aminofenol (temp. topn. 122°) i jego pochodne są używane do wyrobu barwników.

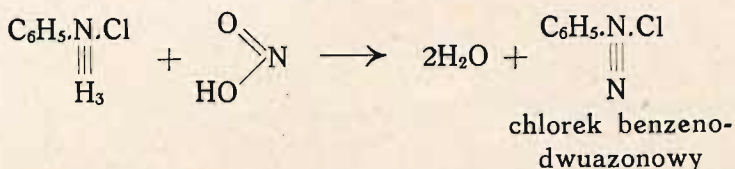
ZWIĄZKI DWUAZONOWE I DWUAZOWE.

Pierwszorzędne aminy aromatyczne, jak również wiele połączeń o funkcjach mieszanych, posiadających grupę NH_2 , związaną z pierścieniem, daje, jak spotkaliśmy się z tem już kilkakrotnie, z kwasem azotawym związki dwuazonowe (G r i e s s, 1860), ciekawe teoretycznie i odgrywające niezmiernie doniosłą rolę w znacznej liczbie reakcyj, osobliwie syntetycznych, w laboratorium i przemyśle.

Ich otrzymywanie, a więc proces, który można nazwać „dwuazonowaniem”, polega na wkraplaniu odpowiadającej równaniu stechiometrycznemu ilości azotynu sodowego w roztworze wodnym do roztworu aminy, zakwaszonego taką ilością kwasu solnego lub siarkowego, aby po wytworzeniu się soli aminy pozostało kwasu nieco więcej, niż potrzeba do powstania HNO_2 z azotynu sodowego. W przypadku nierozpuszczalności soli aminy dwuazonują ją zazwyczaj w postaci zawiesiny. Warunkiem niezbędnym jest zachowanie podczas reakcji niskiej temp. od 0° do 5°, gdyż większość soli dwuazonowych łatwo i coraz szybciej ulega rozkładowi w miarę wzrostu temperatury. Reakcję dwuazonowania możemy przedstawić zapomo- cą równań nast.:



chlorowodorek aniliny

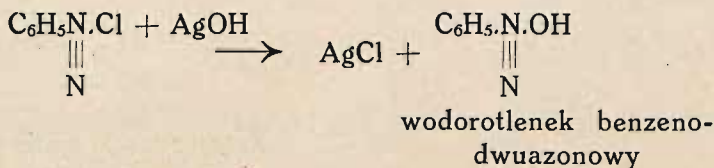


Otrzymane w sposób powyższy roztwory soli dwaazonowych są używane do dalszych reakcyj. W celu spreparowania tych soli w stanie stałym stosują ester etylowy lub izoamylowy kwasu azotawego, bardzo łatwo hydrolizujący się, oraz roztwór soli aminy w alkoholu i, jeżeli zachodzi potrzeba, strącają sole dwaazonowe eterem.

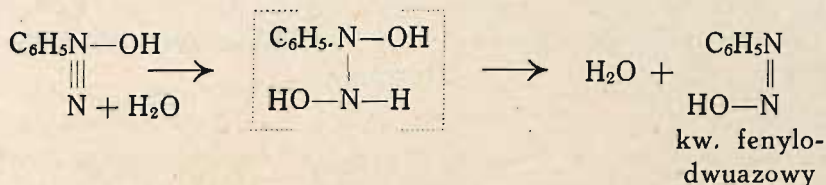
Są one bezbarwne; w eterze nie rozpuszczają się, natomiast znaczna ich większość rozpuszcza się dobrze w wodzie, źle w alkoholu i w kwasie octowym. Wskutek swej nietrwałości nie mogą być, oprócz niewielu wyjątków, przekrystalizowywane. Suche — wybuchają łatwo, zwłaszcza azotany, za ogrzaniem i od uderzenia. W wodnych roztworach wykazują cechy soli typowych ze znacznym podobieństwem do soli amonowych, a więc odczyn jest obojętny (z wyjątkiem soli słabych kwasów, np. węglanu, który wskutek częściowej hydrolizy reaguje alkalicznie), stopień dysocjacji elektrolitycznej bardzo zbliżony, taka sama zdolność do tworzenia soli złożonych z chlorkiem platyny i złota.

Opierając się głównie na cechach powyższych, zdołano ustalić (Hantzsch, 1894), że wyrażony w swoim czasie (Blomstrand, 1868), pogląd na budowę soli dwaazonowych, jako na związki, zawierające pięciowartościowy atom azotu i połączony z nim atom azotu trójwartościowego, jest słuszny, mylny zaś, wprowadzony (Kekulé, 1866) i ogólnie dawniej przyjęty wzór z dwoma azotami trójwartościowymi, np. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N.Cl}$.

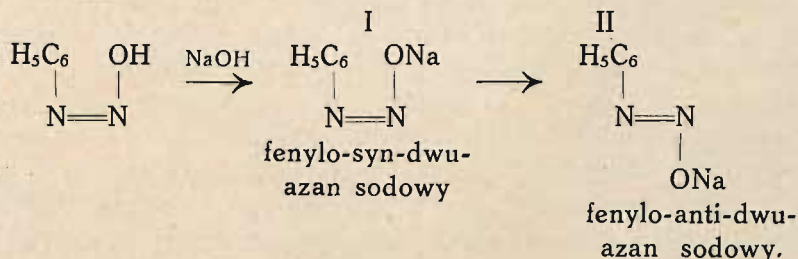
Bezpośrednim skutkiem działania na roztwory chlorków dwaazonowych tlenku srebra, a na roztwory siarczanów wodorotlenku barowego, jest powstawanie silnych zasad — wodorotlenków dwaazonowych; np.:



Prędko przekształcają się one w związki wybitnie kwaśne — kwasy dwuazowe. Izomeryzację tę tłumaczymy przyłączeniem się do zasady cząsteczki wody, następnym odszczepieniem się jej w innym kierunku oraz przejściem pięciowartościowego azotu w trójwartościowy:

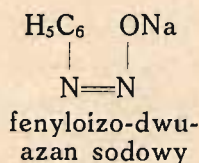
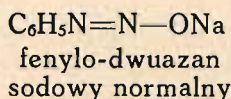


Gdy na sole dwuazonowe działać ługami, to po wytworzeniu się wolnej zasady i jej izomeryzacji na kwas dwuazowy, tworzy się sól tego kwasu przeważnie w bardzo nietrwałej, nie dającej się wyodrębnić, odmianie, przechodzącej w izomer trwalszy. Te dwa izomery są uważane za odmiany przestrzenne, samo zaś zjawisko jest analogiczne z izomerją geometryczną czyli cis i trans izomerją pochodnych etylenu; tu dwa atomy azotu połączone ze sobą podwójnie odgrywają taką samą rolę, jak tam dwa węgle, połączone wiązaniem etylenowem.

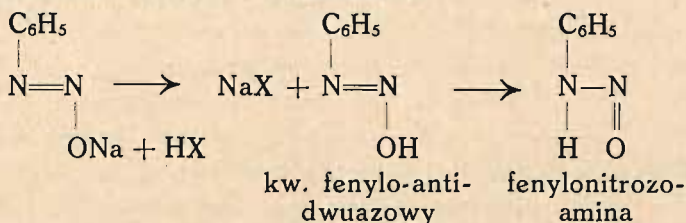


Izomer pierwszy (I) nietrwały, w którym obiedwie grupy znajdują się po jednej stronie atomów azotu, nazwano odmianą „syn”, izomer drugi (II) z pozycją grup po obydwóch stronach atomów azotu — „anti”.

Pogląd inny (Świętosławski), oparty na przypuszczeniu, że w jednym izomerze atom azotu posiada budowę normalną, w drugim — zdeformowaną, prowadzi do wzorów:

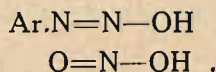


Przez ostrożne działanie kwasem mineralnym na antidwuazany powstaje kwas anti-dwuazowy; ten jednak również jest bardzo nietrwały i przekształca się w nitrozoaminę:



Istotną i bardzo wielką wartość praktyczną posiadają, wytwarzane drogą dwuazonowania, roztwory soli dwuazonowych, gdyż, dzięki tak ich podatności do reakcyj, jak i powstających z nich w warunkach odpowiednich, połączeń dwuazowych, są te roztwory stosowane bezpośrednio do otrzymywania związków bardzo różnorodnych.

Sprawą teoretycznie ważną jest wyjaśnienie mechanizmu tych licznych procesów. Niełatwo tu jednak dojść do celu, przedewszystkiem bowiem w wysokim stopniu utrudnia wyjaśnienie nietrwałość związków dwuazonowych i ich skłonność do przechodzenia w związki dwuazowe, nie tylko pod wpływem alkaliów, lecz i wielu innych czynników. To też, mimo znacznej liczby badań, poglądy nie są ustalone. Należy przypuszczać, że prawdopodobnie w pewnych przypadkach ma miejsce współdziałanie soli dwuazonowych z użytym materiałem, w innych, których zdaje się jest wiele więcej, w reakcji bierze udział, świeżo wytworzony przez izomeryzację, związek dwuazowy. Wtedy, widząc w kwasie azowym taką pochodną kwasu azotowego, w której reszta $\text{Ar.N}=\text{N}$ zastępuje atom tlenu:

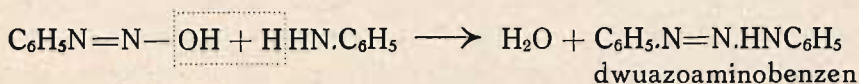


można znaleźć prawdopodobne, bo znajdujące analogię w działaniu samego kwasu azotowego, wyjaśnienie mechanizmu reakcji.

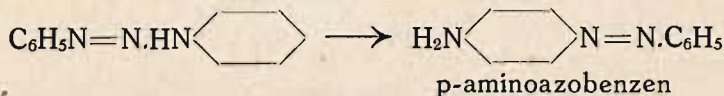
Jak widać, związki azowe tworzą się tylko przejściowo, przechodząc w fenylhydrazony.

Największe znaczenie praktyczne — do wyrobu barwników azowych — posiadają reakcje sprzęgania amin aromatycznych i fenolów oraz wielkiej liczby ich różnorodnych pochodnych. Poniżej ograniczymy się do przedstawienia takich reakcyj na przykładach najprostszych.

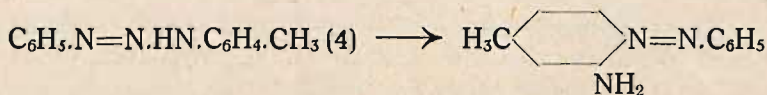
Sprzęganie amin wykonywają w środowisku słabo kwaśnem (kwas octowy). Aminy pierwszo i drugorzędne dają bezpośrednio związki dwuazoaminowe, np.:



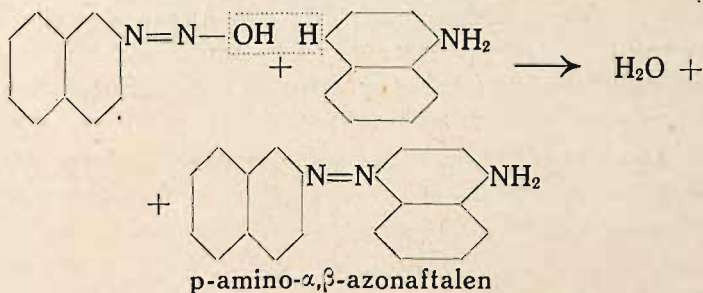
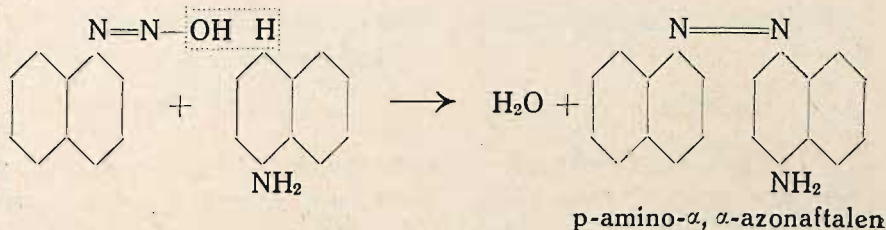
Te związki dwuazoaminowe, które pozycję para w stosunku do reszty amonjaku posiadają wolną, t. j. znajduje się tam wodór, już samorzutnie, a prędzej pod katalitycznym wpływem kwasów mineralnych, izomeryzują się na połączenia p-aminoazowe, np.:



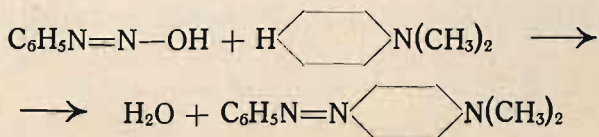
Gdy pozycja para jest zajęta, to, trudniej od poprzedniego, następuje przekształcenie połączenia dwuazoaminowego w o-aminoazowe:



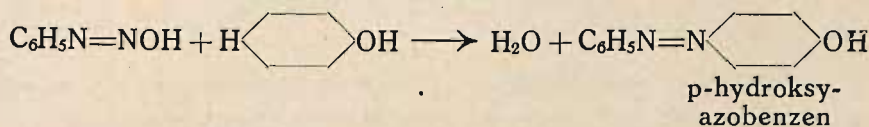
Roztwory soli naftalenodwuazonowych, otrzymywanych analogicznie do takichże związków benzenowych, sprzęgają się z naftyloaminami podobnie, różnica polega na tem, że wytwarzające się początkowo połączenia dwuazoaminowe szybko nawet w nieobecności kwasu przechodzą w aminoazowe. Z chlorku α -naftalenodwuazonowego i α -naftyloaminy otrzymuje się p-amino- α,α -azonaftalen z chlorku β -naftalenodwuazonowego i β -naftyloaminy — p-amino- α,β -azonaftalen:



Reakcja pomiędzy roztworami soli dwuazonowych i trzeciorzędzami aminami przebiega łatwo i prowadzi do pochodnych p-aminoazowych, np.:



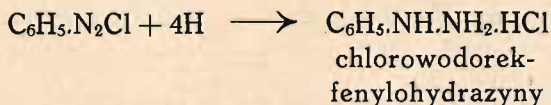
Tak samo, w praktyce w środowisku alkalicznym, reagują fenole:



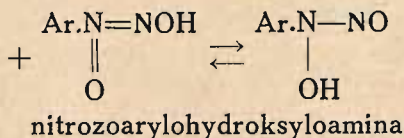
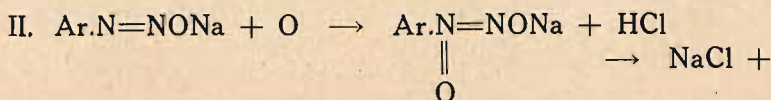
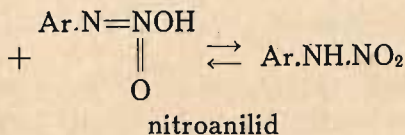
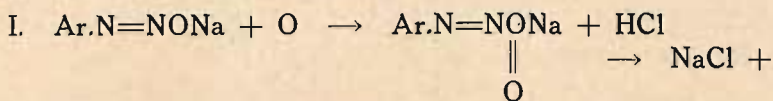
W przypadku, gdy pozycja para jest w fenolu podstawiona, sprzężanie ma miejsce w położeniu orto, gdy wodór znajduje się tylko w pozycji meta — sprzężanie nie zachodzi.

α -Naftol sprzęga się w pozycji 4, β -naftol — w pozycji 1.

b. Redukcja. Pod działaniem chlorku cynawego i kwasu solnego w niskich temp. tworzą się z soli dwuazonowych pochodne hydrazyny, np.:

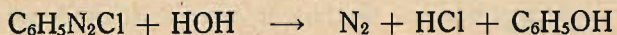


c. Utlenianie. Działanie słabych środków utleniających, jak np. wody utlenionej w środowisku alkalicznym, powoduje wytwarzanie się nitroanilidów (I) i nitrozoarylohydroksyloamin (II). Reakcja przebiega z dwuazanami, które powstają z soli dwuazonowych wskutek zalkalizowania roztworu. Tlen może przyłączać się tak do jednego, jak i do drugiego atomu azotu w dwuazanach, co prowadzi do produktów o dwóch różnych wzorach:

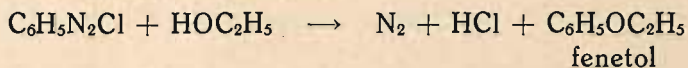


2. Reakcje, przebiegające z wydzieleniem azotu. Nie wdając się w szczegóły zachodzących zjawisk, w których większości, jak przypuszczają, odgrywają rolę związki syn - dwuazowe, można rzecz przedstawić jako wymianę reszty N_2X przez pewne atomy lub grupy atomów.

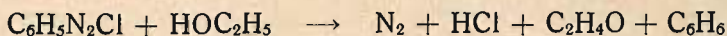
a. Przez ogrzewanie z wodą z dodatkiem kwasu ma miejsce zamiana na OH — przejście do fenolów:



b. Przez ogrzewanie z alkoholem — zamiana na grupę oksyetylową — przejście do eterów:

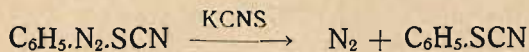
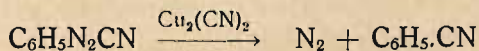
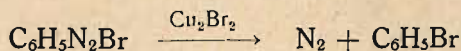
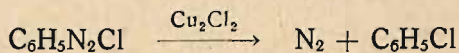


c. Równocześnie z reakcją poprzednią odbywa się proces uboczny, dzięki któremu alkohol zostaje utleniony na aldehyd, a ze związku dwuazonowego tworzy się węglowodór — zamiana na wodór:



Proces ten staje się tem więcej dominującym, im znaczniejszą liczbę grup ujemnych zawiera użyta do reakcji sól dwuazonowa, np.: z chlorku trójbromobenzenodwuazonowego powstaje prawie jedynie trójbromobenzen.

d. Przez ogrzewanie chlorków, bromków, cyanków, rodanków dwuazonowych z odpowiadającymi tym solom solami miedziawemi (S a n d m e y e r, 1884) lub ze sproszkowaną miedzią (G a t t e r m a n n, 1890), a jodków dwuazonowych bez żadnych katalizatorów, zostaje zrealizowane przejście do chlorowcowych pochodnych węglowodorów (patrz str. 373) cyanków, rodanków:

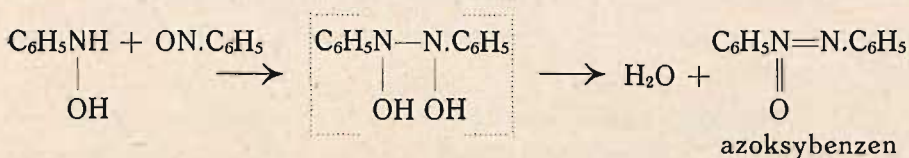


Jeżeli zaznaczymy, że reakcje związków dwuazonowych są często stosowane w praktyce, a więc posiadają w tym względzie wysoką wartość, to łatwo pojąć, jakie znaczenie mają tak te połączenia, jak i produkty wyjściowe do ich otrzymywania — pierwszorzędne aminy aromatyczne.

ZWIĄZKI AZOKSY, AZO I HYDRAZO.

Związki azoksy.

Związki azoksy powstają podczas redukcji nitrowęglowodorów w środowisku alkalicznym (patrz str. 385), tworzą się również z połączeń azowych, gdy je utleniać dwutlenkiem wodoru. W praktyce laboratoryjnej przeważnie ogrzewają aromatyczne związki nitrowe z roztworem wodorotlenku potasowego w bezwodnym alkoholu metylowym lub etylowym, które to alkohole utleniają się tlenem związku nitrowego, a on redukuje się częściowo na połączenie nitrozowe, częściowo na pochodną hydroksyloaminy; przez współdziałanie tych ostatnich powstaje związek azoksy, np.:



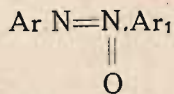
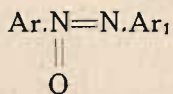
Używany doniedawna wzór budowy tych połączeń $\text{Ar.N}=\text{N.Ar}$,



a wprowadzony w swoim czasie bez dostatecznych uzasadnień, okazał się niesłusznym. Obecnie proponowany wzór, $\text{Ar.N}=\text{N.Ar}$,



opiera się na fakcie, że związki azoksy, mające przy azotach reszty niejednakowe, mogą występować w dwóch odmianach, różniących się od siebie w budowie położeniem tlenu bądź przy jednym, bądź przy drugim atomie azotu (A n g e l i).



Związki azoksy są to względnie nisko topniejące produkty krystaliczne barwy żółtej lub czerwonej. W pierwszym stadium swej redukcji przechodzą w związki azowe. Ciepły stężony kwas siarkowy powoduje izomeryzację związków azoksy na p-hydroksyazowe:

