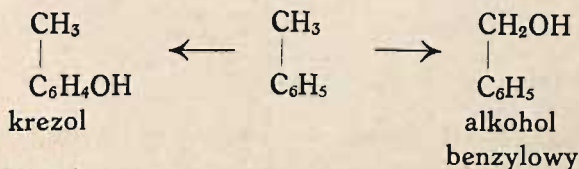


Jeszcze jedno zadanie, bardzo cenne dla techniki farbiarskiej, spełnia grupa sulfonowa: oto w wielu przypadkach, wprowadzona do pierścienia barwnika nierozpuszczalnego, nadaje mu rozpuszczalność w wodzie, nie zmieniając jego cech istotnych.

## 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 alkoholi aromatycznych, z którymi zapoznamy się dalej.

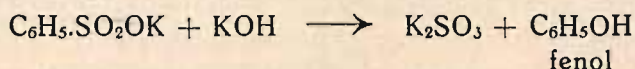


W pojęciu ściślejszem nazwa „fenole” odnosi się do pochodnych benzenu i jego homologów, analogiczne pochodne naftalenu zwiemy naftolami, antracenu — antrolami, gdy hydroksyl znajduje się w skrajnym pierścieniu, antranolami, gdy grupa wodorotlenowa zajmuje miejsce wodoru w pierścieniu środkowym. Związki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

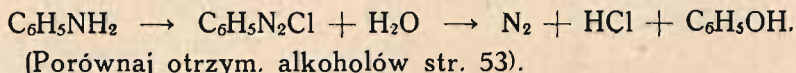
### Fenole jednowodorotlenowe.

#### 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:



2. Również używają w praktyce z dobrym skutkiem metody, polegającej na ogrzewaniu wodnych roztworów siarczanów lub chlorków dwuazonowych, do których otrzymania służą aminy pierwszorzędne.



3. W produktach suchej destylacji wielu materiałów organicznych, głównie zaś drzewa i węgla kopalnych, znajdują się fenole, a zwłaszcza w większych ilościach fenol i najbliższe jego homologi krezole,  $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ , i ksylenole,  $(\text{CH}_3)_2.\text{C}_6\text{H}_3.\text{OH}$ .

Przejścia do fenolów jednowodorotlenowych od węglowodorów, pochodnych chlorowcowych i amin są trudno wykonalne i dlatego nie mają znaczenia.

#### Właściwości.

Znaczna większość fenolów jednowodorotlenowych występuje w warunkach zwykłych w postaci substancji stałych krystalicznych. Fenole właściwe mają silny przenikliwy zapach, zapach naftolów jest znacznie słabszy. Wszystkie fenole, z wyjątkiem  $\beta$ -antrolu, destylują się bez rozkładu, a znaczna ich liczba jest lotna z parą wodną. Dobrze rozpuszczają się w alkoholu i eterze; w wodzie są praktycznie nierozpuszczalne, z wyjątkiem fenolu oraz  $\alpha$  i  $\beta$  naftolu, których rozpuszczalność jest niewielka.

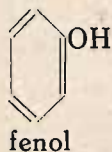
Tabela własności fizycznych ważniejszych fenolów  
jednowodorotlenowych.

W z ó r	N A Z W A	Temperatura		Gęstość
		topn.	wrzenia	
$C_6H_5OH$	Fenol, Hydroksybenzen . . . . .	43	181,4	1,072
$CH_3.C_6H_4OH$	o-Krezol, 1-Metylo-2-hydroksybenzen . . . . .	30	191	1,048
"	m-Krezol, 1-Metylo-3-hydroksybenzen . . . . .	4	202,8	1,034
"	p-Krezol, 1-Metylo-4-hydroksybenzen . . . . .	36	201,8	1,035
$(CH_3)_2C_6H_3OH$	v-o-Ksilenol, 1, 2-Dwumetylo-3-hydroksybenzen	75	218	
"	as-o-Ksilenol, 1, 2-Dwumetylo-4-hydroksybenzen	62,5	225	
"	v-m-Ksilenol, 1, 3-Dwumetylo-2-hydroksybenzen	49	203	
"	as m-Ksilenol, 1, 3-Dwumetylo-4-hydroksybenzen	26	211	
"	s-m-Ksilenol, 1, 3-Dwumetylo-5-hydroksybenzen	64	219,5	
"	p-Ksilenol, 1, 4-Dwumetylo-2-hydroksybenzen	74,5	211,5	1,169
$(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3)OH$	Karwakrol, 1-Metylo-4-izopropyl-2-hydroksybenzen . . . . .	0,5	237,7	0,979
"	Tymol, 1-Metylo-4-izopropyl-3-hydroksybenzen	50	233,5	0,981
$C_{10}H_7OH$	$\alpha$ -Naftol, 1-Hydroksynaftalen . . . . .	94	280	1,224
"	$\beta$ -Naftol, 2-Hydroksynaftalen . . . . .	122	285	1,217
$C_{14}H_9OH$	$\alpha$ -Antrol, 1-Hydroksyantracen . . . . .	152	250	
"	$\beta$ -Antrol, 2-Hydroksyantracen . . . . .	rozkl.	w t. <sup>o</sup> 200 <sup>o</sup>	



Fenole są klasą związków typowo aromatyczną. Nie znaczy to jednak, aby w swym zachowaniu się chemicznym nie ujawniały cech, które zbliżają je do pewnych gromad związków alifatycznych. A więc fenole posiadają pewne własności podobne do trzeciorzędnych alkoholów alifatycznych, co jest w zgodzie z podobieństwem ich wzorów, gdyż w obydwóch tych klasach węgiel, przy którym stoi grupa wodorotlenowa, jest niewodoroniony. Lecz występuje i różnica: w alkoholach trzeciorzędnych ten właśnie węgiel jest połączony z trzema innymi węglami, natomiast w fenolach tylko z dwoma.

Jeżeli fenolom przypiszemy wzory, oparte na teorii Kekulé'go, jako przykład:



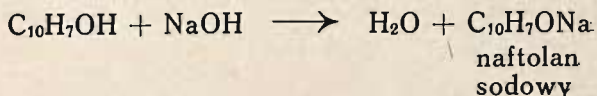
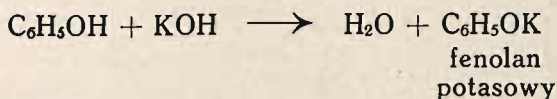
to uwidoczni się ich analogja formalna z enolami alifatycznymi, gdyż w obydwóch tych przypadkach grupa OH znajduje się przy węglu, połączonym ze swym sąsiadem wiązaniem podwójnem. To podobieństwo formalne sprawdza się częściowo w praktyce: fenole, podobnie do enolów, są silniej kwaśne niż alkohole, naftole, a zwłaszcza pewne wielowodorotlenowe fenole reagują nietylko jak związki hydroksylowe, lecz także jak tautomeryczne połączenia karbonylowe. Jednakże, gdy w aldehydach i ketonach alifatycznych odmiany enolowe są nietrwałe, a karbonylowe trwałe, to w fenolach rzecz się ma wręcz przeciwnie. Fenole jednowodorotlenowe, w ścisłem słowa tego znaczeniu, nie wykazują cech związków karbonylowych.

Zanotujemy nast. reakcje fenolów jednowodorotlenowych:

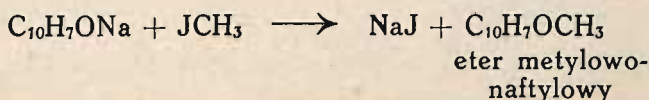
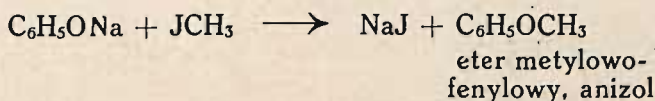
1. Reakcje, odpowiadające alkoholom:

a) zamiana wodoru w grupie OH na metale prowadzi do powstawania fenolanów lub naftolanów. Związki te dobrze rozpuszczają się w wodzie; w przeciwieństwie do alkoholów, w małym zaledwie stopniu hydrolizują się pod jej wpływem. Mają zatem charakter soli, z czego wypływa, że fenole należy uważać za kwasy, lecz, jak wskazuje doświadczenie, za kwasy bardzo słabe, gdyż fenolany rozkładają się nawet pod działaniem kwasu węglowego. W celu otrzymywania fenolanów niema koniecznej potrzeby działania na fenole

metalami, wystarczają, dzięki trwałości fenolanów w roztworach wodnych, ługi, w których wszystkie fenole rozтворяją się jako fenolany:



b) etery: przez współdziałanie fenolanów z jodkami alkylów lub siarczanami alkylowymi wytwarzają się etery alifatyczno-aromatyczne:



Pierwszemi członami gromady eterów są: metylofenyłowy czyli anizol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  (t. wrz.  $155^\circ$ ), etylofenyłowy czyli fenetol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  (t. wrz.  $170,3^\circ$ ) oraz  $\alpha$ -metylowonaftyłowy,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$  (t. wrz.  $269^\circ$ ),  $\beta$ -metylowonaftyłowy czyli nerolina, (temp. topn.  $72^\circ$ , temp. wrz.  $274^\circ$ ), pachnący jak kwiat pomarańczy, i  $\beta$ -etylowonaftyłowy, nerolina nowa,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$  (temp. topn.  $37^\circ$ , temp. wrz.  $275^\circ$ ) o zapachu akacji. Cechuje je, analogicznie do eterów alifatycznych, znaczna trwałość; w stosunku do alkaliów zachowują się obojętnie. Kwas jodowodorowy rozszczepia etery alifatyczno-aromatyczne na fenole i jodki alkylów:

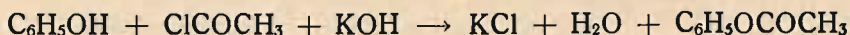
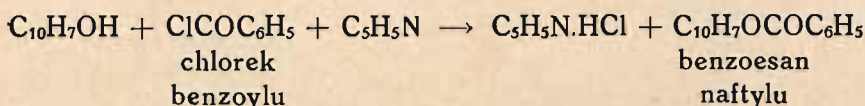
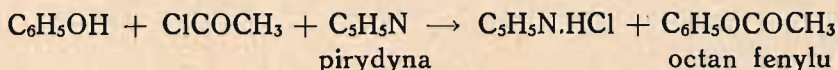


Etery czysto aromatyczne powstają ze złą wydajnością, gdy ogrzewać fenole z  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Pierwszego ich przedstawiciela — eter dwufenyłowy,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$  (t. topn.  $28^\circ$ , t. wrz.  $252^\circ$ ), również można otrzymać, ogrzewając powyżej  $200^\circ$  fenolan potasowy

z bromobenzenem w obecności sproszkowanej miedzi. Z kwasem jodowodorowym nie reaguje.

c) estry. Reakcja pomiędzy fenolami i kwasami organicznymi przebiega zupełnie tak samo, jak estryfikacja alkoholów trzeciorzędnych, t. j. bardzo wolno i z małą wydajnością estru.

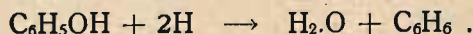
Do praktycznego otrzymywania estrów fenolów, jak i do otrzymywania estrów alkoholów, służą fenole i chlorobezwodniki kwasów, rzadziej ich bezwodniki, z dodatkiem środka, wiążącego, wydzielający się w czasie reakcji, kwas. Najodpowiedniejszym takim środkiem jest pirydyna,  $C_5H_5N$ , związek zasadowy, heterocykliczny; dawniej stosowano jedynie ściśle obliczone ilości ługu potasowego:



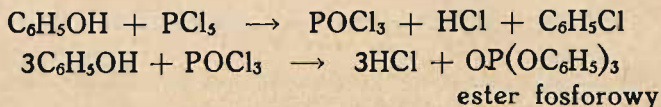
W postaci estrów kwasów aromatycznych, z kwasem benzoesowym,  $C_6H_5COOH$ , na czele, z których wiele dobrze krystalizuje, a wszystkie hydrolizują się łatwo, można częstokroć fenole wyodrębnić, oczyszczać i rozpoznawać.

2. Reakcje, niweczące funkcję fenolową:

a) zamiana grupy OH na wodór: fenole ulegają redukcji na odpowiednie węglowodory podczas destylacji z pyłem cynkowym, a także pod działaniem innych środków redukujących, jak  $HJ$ ,  $P_2S_5$ :



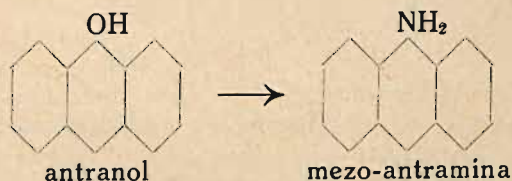
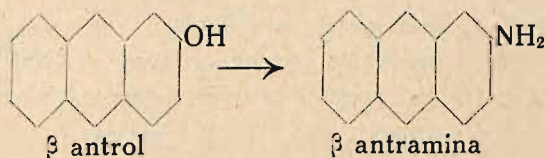
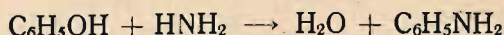
b) zamiana grupy OH na chlorowce — następuje pod działaniem  $PCl_5$  albo  $PBr_5$ , reakcja przebiega trudniej, niż z alkoholami, a ubocznie wytwarzają się estry fosforowe:



c) zamiana grupy OH na  $NH_2$ . Przeprowadzenie tego procesu z właściwymi fenolami jednowodorotlenowymi jest najtrudniejsze.



mniej trudne z naftolami, a względnie łatwe z  $\beta$  antrolem i antrano-  
lem. Ogrzewając fenol z chlorcynekamoniakiem (jest to materiał,  
otrzymywany przez przepuszczanie  $\text{NH}_3$  nad silnie ogrzanym sprosz-  
kowanym  $\text{ZnCl}_2$ ), pożądany rezultat otrzymujemy dopiero w temp.  
bliskiej  $300^\circ$ , postępując podobnie z naftolami, dochodzimy do celu  
w temp. nieco powyżej  $200^\circ$ ; zarówno ten sposób otrzymywania naft-  
tyloamin, zwłaszcza  $\beta$ -naftyloaminy, jak i ogrzewanie naftolów  
z kwaśnym siarczynem amonowym, posiadają wybitniejsze znaczenie  
techniczne.  $\beta$ -Antramina i mezo-antramina powstają podczas ogrze-  
wania wyjściowych hydroksyantracenów z wodnym roztworem  
amonjaku.

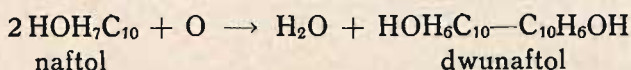
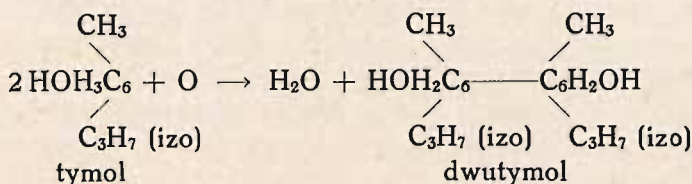


d) reakcje barwne fenolów. Zadanie chlorkiem żelazowym roz-  
tworów wodnych wielu fenolów powoduje występowanie charakte-  
rystycznego zabarwienia. Najprawdopodobniej rzecz polega na wy-  
twarzaniu się soli złożonych. Pod działaniem  $\text{HNO}_2$  w obecności stęż.  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  powstają ze znacznej liczby fenolów barwniki koloru nie-  
bieskiego.

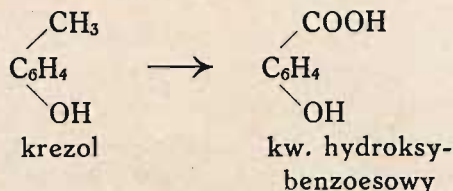
### 3. Reakcje, dotyczące pierścienia:

a) utlenianie fenolów. Fenole jednowodorotlenowe podlegają  
naogół łatwo działaniu środków utleniających. Wynik tego działania  
jest zależny tak od jakości utleniacza i warunków reakcji, jak też od  
utlenianego fenolu. Nie udało się tu ustalić dokładnych reguł, jakie  
np. znamy z działu alkoholów alifatycznych.

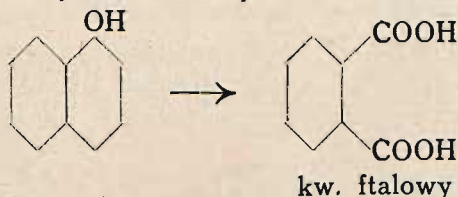
Zapomocą  $\text{H}_2\text{O}_2$  można przejść od fenolów jednowodorotlenowych do dwuwodorotlenowych; stapianie z  $\text{NaOH}$  prowadzi także do fenolów dwuwodorotlenowych, a nawet do trójwodorotlenowych. Chlorek żelazowy przeprowadza pewne fenole, jak np. tymol oraz  $\alpha$  i  $\beta$  naftol w t. zw. dwutymol i dwunaftol:



Nadmanganian potasowy, stosowany odpowiednio, utlenia w homologach fenolu łańcuchy boczne na grupy  $\text{COOH}$ , dając możliwość zrealizowania w ten sposób przejścia do fenolokwasów:



Tenże nadmanganian może wywołać utlenienie mniej lub więcej głębokie, powodując zniweczenie pierścienia. Tak np. z  $\alpha$  i  $\beta$  naftolu wytwarza się kwas fталowy:



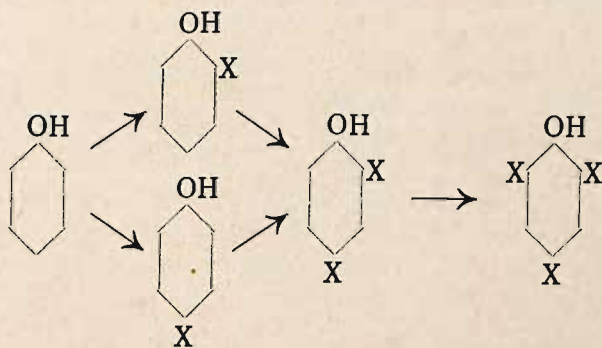
z fenolu — kwas mezowinowy i kwas szczawiowy.

b) podstawianie wodorów pierścienia. W reakcjach tej kategorii ujawnia się wpływ grupy  $\text{OH}$  na wodory, znajdujące się przy węglach pierścienia. Wodory te cechuje większa ruchliwość, niż w węglowodorach aromatycznych, gdyż reakcje podstawienia przez



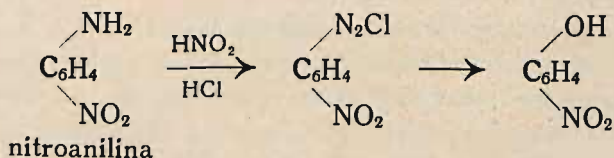
chlorowce,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{OH}$  przebiegają łatwiej, jak o tem świadczy, np. powstawanie trójbromofenolu przez działanie wody bromowej na wodny roztwór fenolu, tworzenie się jednonitrofenolów już przez nitrowanie fenolów rozc.  $\text{HNO}_3$  i kwasów fenoljednosulfonowych ze stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bez ogrzewania.

Z fenolów właściwych tworzą się o i p jednopodstawione pochodne, dalej 2,4-dwupodstawione, nakoniec 2,4,6-trójpodstawione, a więc takie związki, w których w stosunku do pozycji OH obydwu położenia o i położenia p jest zajęte. Powyższe można przedstawić schematem nast.: ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{SO}_2\text{OH}$ ).



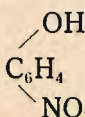
Chlorowcofenole, z wyjątkiem o-chlorofenolu (temp. topn.  $7^\circ$ , temp. wrz.  $175^\circ$ ), są to substancje krystaliczne o zapachach nieprzyjemnych. Obecność chlorowców zwiększa kwasowość tych związków w porównaniu z fenolami. Niektóre z nich posiadają zastosowanie jako środki antyseptyczne.

Nitrofenole otrzymują się nie tylko przez nitrowanie fenolów, lecz i drogami innymi (patrz str. 375), jak np. z nitroamin dzięki zamianie grupy  $\text{NH}_2$  na OH zapomocą reakcji dwuazonowania i ogrzewania z wodą:

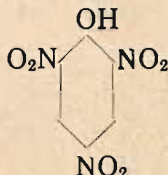


Znaczenie specjalne posiada ta reakcja do otrzymywania m-nitrofenolów, gdyż te nie tworzą się z fenolów.

W nitrofenolach, substancjach krystalicznych bezbarwnych lub żółtych, grupy nitrowe powodują silny wzrost kwasowości. Już jednokrotność nitrofenole rozkładają węglany, a trójnitrofenole w roztworach wodnych są w znacznym stopniu zjonizowane. Sole (fenolany) nitrofenolów są barwne. Wielonitrofenole oraz ich sole, podobnie jak i wielonitrowęgłowodory aromatyczne, są silnymi środkami wybuchowymi.

Zaznaczając, że o-nitrofenol,  $\text{C}_6\text{H}_4$  , (temperatura topn. 44,3°)

jest lotny z parą wodną i posiada barwę żółtą, gdy pozostałe dwa jego izomery (m — temp. topn. 96° i p — temp. topn. 114°) są bezbarwne, główną uwagę zwrócimy na 2,4,6-trójnitrofenol, czyli kwas pikrynowy,



Związek ten wytwarza się obok innych produktów, gdy działać  $\text{HNO}_3$  na barwnik roślinny indygo (Woulfe, 1771), anilinę, salicynę, jedwab i szereg innych substancji organicznych. Do technicznej fabrykacji służy fenol, który po ogrzewaniu z  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , co powoduje powstanie kwasu fenolosulfonowego, jest nitrowany rozc.  $\text{HNO}_3$ .

Kwas pikrynowy krystalizuje w postaci jasno żółtych blaszek o temp. topn. 122°; nazwę swą zawdzięcza wybitnie gorzkiemu (πικρός) smakowi. Dobrze rozpuszcza się w benzenie, eterze, alkoholu, gorącej wodzie z wyraźnym żółtym zabarwieniem.

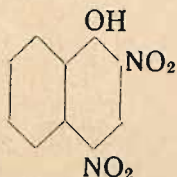
Jest to pierwszy, sztucznie otrzymany, barwnik organiczny; farbuje on jedwab i wełnę na kolor żółty. Obecnie już nie jest w użyciu. Znamy znaczną liczbę soli kwasu pikrynowego, wytwarzających się tak z zasadami nieorganicznymi, jak i z organicznymi. Do soli łatwo rozpuszczalnych należy pikrynian amonu, do trudno rozpusz-

czalnych pikrynian potasu. Nazwą pikrynianów oznaczamy również związki addycyjne tego kwasu z węglowodorami aromatycznymi (patrz str. 366). Pod działaniem  $\text{PCl}_5$  grupa wodorotlenowa kwasu pikrynowego zamienia się na chlor; tak wytworzony związek, chlorek pikrylu  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ , (temp. topn.  $83^\circ$ ) reaguje jak chłobezwodniki kwasów.

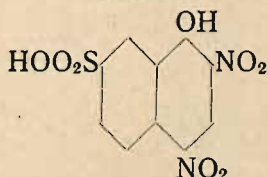
Kwas pikrynowy i pewne jego sole, głównie amonowa, dzięki własnościom wybuchowym, zdobyły sobie duże znaczenie jako środki miazdzące.

Kwasy fenolosulfonowe większej roli nie odgrywają.

W naftolach wymiana wodorów pierścienia odbywa się jeszcze łatwiej niż w fenolach. Z takich pochodnych naftolów znanotujemy 2,4-dwunitro-1-naftol, otrzymywany z  $\alpha$ -naftolu podobnie do kwasu pikrynowego. Krystalizuje w żółte pryzmaty, topniejące w temp.  $138^\circ$ . Sam, lub w postaci soli, jako barwnik o nazwie żółcień Martiusa, praktycznego znaczenia nie posiada, posiada je natomiast jego pochodna sulfonowa, kwas 2,4-dwunitro-1-naftolo-7-sulfonowy, żółcień naftolowa.



2,4-dwunitro-1-naftol,  
żółcień Martius'a

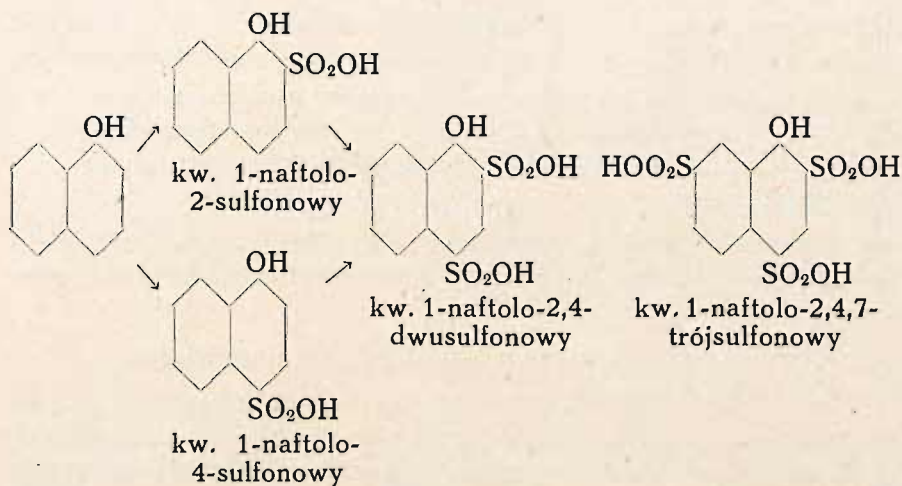


kw. 2, 4-dwunitro-1-naftolo-7-  
sulfonowy  
żółcień naftolowa

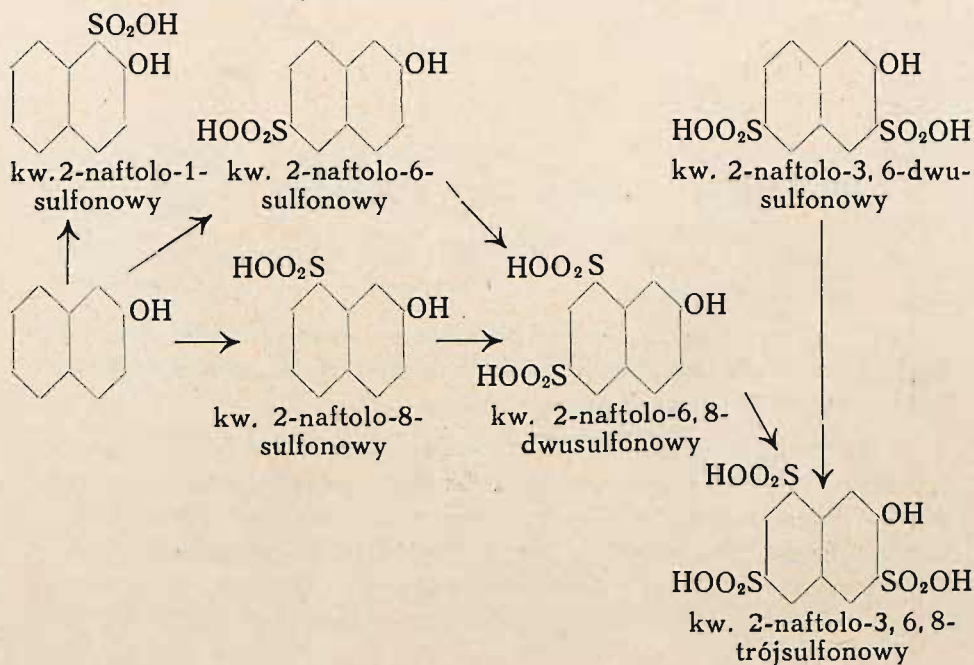
Kwasy naftolosulfonowe mają znaczną wartość techniczną, służą one bowiem jako materiał wyjściowy do wyrobu wielu barwników.

Z  $\alpha$ -naftolu ze stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wytwarza się najprzód mieszanina kwasów 1-naftolo-2-sulfonowego i 1-naftolo-4-sulfonowego; następnie — kwas 1-naftolo-2,4-dwusulfonowy; z kwasem siarkowym, zawierającym  $\text{SO}_3$ , powstaje kwas 1-naftolo-2,4,7-trójsulfonowy.





Sulfonowanie  $\beta$ -naftolu przebiega w etapach nast.: początkowo powstaje nietrwały kwas 2-naftolo-1-sulfonowy, następnie — dwa kwasy: 2-naftolo-6-sulfonowy i 2-naftolo-8-sulfonowy; dalsze sulfonowanie prowadzi kolejno do kwasu 2-naftolo-6,8-dwusulfonowego i 2-naftolo-3,6,8-trójsulfonowego.



Wymienione związki stanowią zaledwie część odmian izomerycznych kwasów sulfonowych. Do otrzymywania innych izomerów służy zazwyczaj metoda zamiany, drogą dwuazonowania, grupy  $\text{NH}_2$  na  $\text{OH}$  w odpowiednich kwasach naftalenoaminosulfonowych, a także ogrzewanie z ługami kwasów naftolowielosulfonowych.

W praktyce farbiarskiej utarły się dla pewnych kwasów naftol-sulfonowych nazwy specjalne; ważniejsze z nich przytaczamy dla orientacji poniżej:

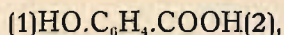
Kwas Neville'a-Wintera . .	1-naftolo-4-sulfonowy
„ L . . . . .	1-naftolo-5-sulfonowy
„ S . . . . .	1-naftolo-8-sulfonowy
„ Schaeffera . . . . .	2-naftolo-6-sulfonowy
„ B, kroceinowy . . . . .	2-naftolo-8-sulfonowy
„ e . . . . .	1-naftolo-3, 8-dwusulfonowy
„ Schoellkopfa . . . . .	1-naftolo-4, 8-dwusulfonowy
„ R . . . . .	2-naftolo-3, 6-dwusulfonowy
„ G . . . . .	2-naftolo-6, 8-dwusulfonowy
„ Chromotropowy . . . . .	1,8-dwunaftolo-3,6-dwusulfonowy.

#### Ważniejsze fenole jednowodorotlenowe.

Fenol (Hydroksybenzen) czyli kwas karbolowy,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Głównem źródłem otrzymywania fenolu jest olej średni ze smoły węglowej, w której też został on wykryty (Runge, 1834). Jest to produkt bezbarwny, krystaliczny, o zapachu charakterystycznym. Z biegiem czasu pod wpływem powietrza i wilgoci zabarwia się na czerwono. W temp. pokojowej 1 część fenolu rozpuszcza się w 15 mniej więcej częściach wody; niewielkie ilości wody w zetknięciu z fenolem, powodując znaczne obniżenie się jego temp. topn., przeprowadzają go w gęstą ciecz oleistą. Fenol, przyjęty do wewnątrz, działa trująco, zewnętrznie powoduje rany; w rozcieńczonych wodnych roztworach może być stosowany jako środek przeciwnieślny. Takież roztwory, zadane chlorkiem żelazowym, zabarwiają się na fioletowo. W celu ilościowego oznaczania fenolu używają wo-

dy bromowej, która przeprowadza go w nierozpuszczalny w wodzie 2,4,6-trójbromofenol.

Z fenolu produkują technicznie kwas salicylowy,

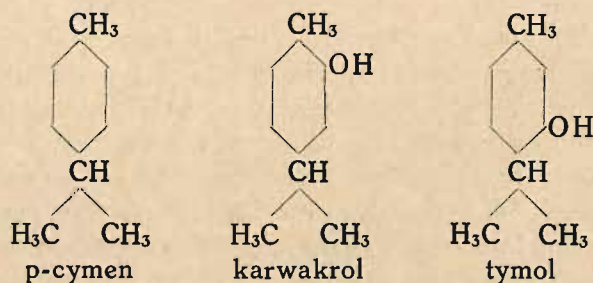


kwasy pikrynowy oraz t. zw. bakelit, sztuczną żywicę, otrzymywany przez kondensację fenolu (i jego homologów) z aldehydem mrówkowym, w obecności amoniaku, a służący jako materiał impregnacyjny i izolacyjny.

**Krezole** (Metylohydroksybenzeny),  $CH_3.C_6H_4.OH$ . Mieszanina 3-ch izomerycznych krezolów otrzymuje się z oleju średniego; służy ona do preparowania kilku środków dezynfekcyjnych, jak np. lizolu, składającego się z surowych krezolów, rozpuszczonych w mydle. Wyodrębnienie z tej mieszaniny poszczególnych krezolów jest możliwe, lecz kłopotliwe, przeto, chcąc otrzymać każdy izomer w stanie chemicznie czystym, wychodzą z odpowiednich aminotoluenów czyli toluidyn,  $CH_3.C_6H_4.NH_2$ , i zamieniają w nich grupę  $NH_2$  na hydroksyl (dwuazonowanie i ogrzewanie z wodą).

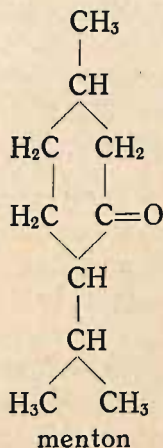
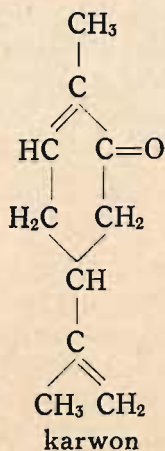
Własności fizyczne krezolów jak również ksilenolów znajdują się w tabelce na str. 397.

Z innych fenolów zasługują jeszcze na wzmiankę karwakrol i tymol, pochodne p-cymenu:



Obydwa spotykają się w wielu olejkach eterycznych. Są one związane genetycznie z terpenami, a w szczególności z ketonami gromady sześciometylenu, pierwszy z karwonem, drugi z mentonem.



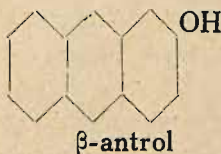
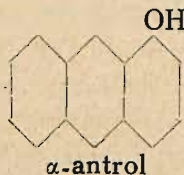


$\alpha$  i  $\beta$ -Naftol (1 i 2-Hydroksynaftalen),  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ , znajdują się w smołe węglowej w ilościach nieznacznych, wobec czego ich fabrykacja polega przeważnie na stapianiu z NaOH kwasów  $\alpha$  i  $\beta$ -naftalenosulfonowych.

Naftole dobrze krystalizują i destylują się bez rozkładu. Łatwiej niż fenol wymieniają grupę OH, eteryfikują się i uwodorniają.  $\beta$ -Naftol jest chemicznie czynniejszy od  $\alpha$ -naftolu. Od chlorku białego roztwór wodny  $\alpha$ -naftolu zabarwia się na ciemno fioletowo,  $\beta$ -naftolu — na jasno żółto. Obydwa mogą być oznaczone ilościowo w postaci związków z kwasem pikrynowym,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , produktów krystalicznych o barwie jasno pomarańczowej. Pikrynian  $\alpha$ -naftolu topn. w temp. 189 — 190°, pikrynian  $\beta$ -naftolu — w temp. 157 — 158°.

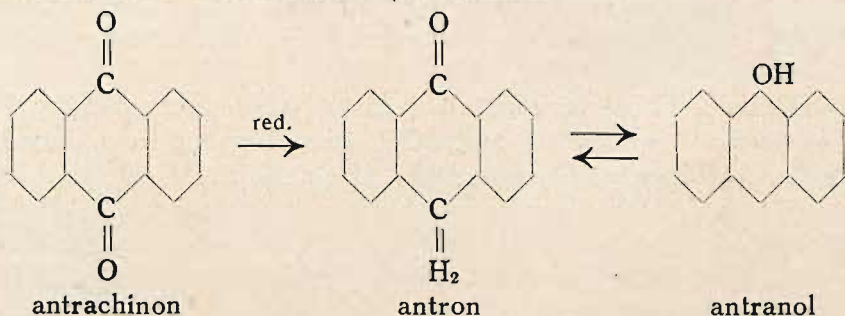
Naftole, z przewagą  $\alpha$ -naftolu, posiadają duże znaczenie w przemyśle farbiarskim, służą bowiem same, lub z nich otrzymywane pewne kwasy sulfonowe, jako składniki do syntez rozmaitych barwników.

$\alpha$  i  $\beta$ -Antrol, (1 i 2-Hydroksyantracen),



mogą być otrzymywane z odpowiednich kwasów antracenosulfonowych. Są to substancje krystaliczne. W zwykłych rozczynnikach organicznych rozpuszczają się dobrze.  $\alpha$ -Antrol w roztworach fluoruje niebieskawo,  $\beta$ -antrol — czerwono-fioletowo. W swych reakcjach są one więcej zbliżone do naftolów niż do fenolów.

**Antrol**, (9-Hydroksyantracen). Przeprowadzając redukcję antrachinonu zapomocą cyny w kwasie octowym, otrzymujemy związek o własnościach ketonu, zwany antronem, w postaci bezbarwnych igiełek, topn. w temp. 154°. Antron, rozpuszczony w ługach, wypada pod działaniem kwasów jako substancja krystaliczna o barwie brunatnej, temp. topn. 120°, wykazująca w roztworach fluorescencję niebieską, zachowująca się chemicznie jak związek, zawierający grupę wodorotlenową — jest to antranol. Przekształca się on stopniowo zpowrotem w antron; w roztworach ustala się równowaga: antron  $\rightleftharpoons$  antranol.



Mamy tu zatem jeszcze jeden przykład zjawiska desmotropji.

### Fenole wielowodorotlenowe.

Fenole wielowodorotlenowe wykazują naogół znaczne podobieństwo do fenolów jednowodorotlenowych. Otrzymują się przeważnie z odpowiednich kwasów aryliwielosulfonowych lub z kwasów fenolosulfonowych. Bezbarwne krystaliczne te związki rozpuszczają się w wodzie lepiej niż fenole jednowodorotlenowe, są też więcej od nich czułe na działanie światła i powietrza, a zwłaszcza te, które mają grupy wodorotlenowe w pozycji o i p. Prawie wszystkie w roztworach alkalicznych posiadają zdolności redukujące, a więc

np., odtleniają bądź na zimno, bądź na gorąco płyn Fehlinga, amonjakalny roztwór tlenku srebra.

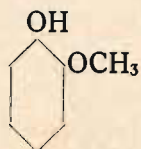
Przedstawicielami fenolów dwuwodorotlenowych są trzy dwuhydroksybenzeny,  $C_6H_4(OH)_2$ ; orto nosi nazwę pirokatechiny, meta — rezorcyny, para — hydrochinonu.

**P i r o k a t e c h i n a** (1,2-Dwuhydroksybenzen). Złowstaje ona podczas ogrzewania pewnych żywic z wodorotlenkami alkalicznymi, oraz przez suchą destylację żywicy z akacji wschodnioindyjskiej, zwanej katechu. Praktyczne sposoby otrzymywania polegają na stapianiu z KOH o-chlorofenolu lub odpowiednich kwasów sulfonowych, pochodnych benzenu i fenolu. Pirokatechina topnieje w temp.  $104^\circ$ , wrze w temp.  $245^\circ$ .

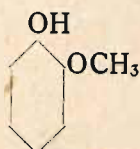
W roztczynach alkalicznych w zetknięciu z powietrzem łatwo ulega procesom utleniającym, co zaznacza się przejściem początkowo bezbarwnego roztworu w zielony, a następnie w czarny. Dzięki własnościom redukującym bywa używana jako wywoływacz w fotografii. Od rezorcyny i hydrochinonu różni się między innymi nierozpuszczalnością swej soli ołowianej. Z chlorkiem żelazowym zabarwia się na zielono; roztwór taki z odrobiną alkaliów, amonjaku, węglanów alkalicznych staje się ciemno czerwonym, a to wskutek wytworzenia się soli złożonej:  $[Fe(C_6H_4O_2)_3]Me_3$ .

Jako pochodne pirokatechiny zasługują na uwagę jej pewne etery, a więc: g w a j a k o l, eter jednometylowy, o temp. topn.  $28^\circ$  i wrz.  $205^\circ$ , znajdujący się w ilościach znacznie większych we frakcji smoły z drzewa bukowego, wrzącej w granicach temp.  $200-220^\circ$ , zwanej k r e o z o t e m, służy do wyrobu szeregu preparatów leczniczych oraz do syntetycznego otrzymywania waniliny; w e r a t r o l, eter dwumetylowy, topniejący w temp.  $15^\circ$ , wrzący w temp.  $207^\circ$ , i związek, który nazwać można e t e r e m m e t y l e n o w y m, wrzący w temp.  $172^\circ$ . W bliskim z nimi pokrewieństwie jest znaczna liczba cennych substancji roślinnych o zapachach charakterystycznych. Tak np., z gwajakolem związany jest rodowo e u g e n o l, przechodzący przez ogrzewanie z ługiem potasowym w i z o e u g e n o l, a także wanilina, którą otrzymują również z eugenolu; z weratolem — a l d e h y d i k w a s w e r a t r o w y; z eterem metylenowym — s a f r o l, i z o s a f r o l, p i p e r o n a l.

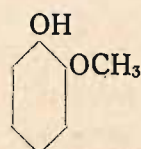




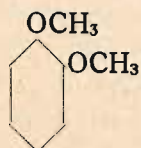
gwajakol



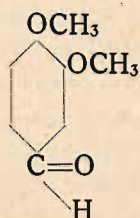
eugenol



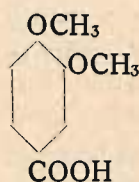
izoeugenol



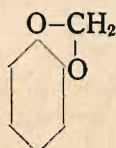
weratrol



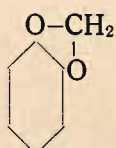
ald. weratrowy



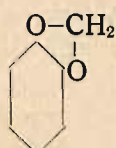
kw. weratrowy



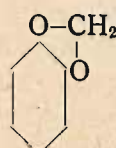
eter metylenowy



safrol

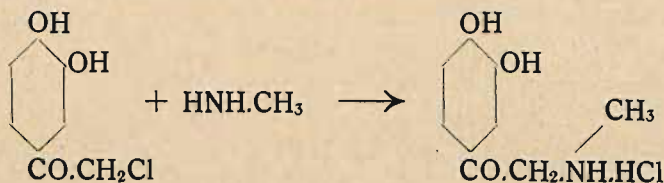


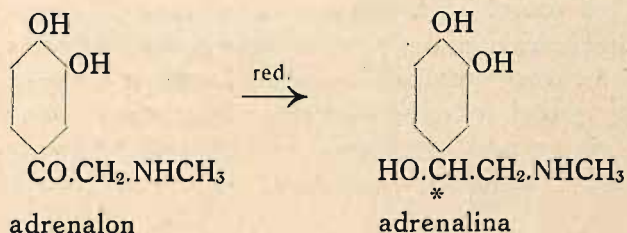
izosafrol



piperonal

Ciekawą pod względem fizjologicznym jest pochodna pirokatechiny, znaleziona i wyodrębniona z nadnercza, dzięki czemu nadano jej nazwę *adrenaliny*. Wzór, wyprowadzony na podstawie badań analitycznych, uzyskał potwierdzenie i drogą syntezy, dokonanej (Stolz, 1904) w sposób nast.: z 1,2-dwuhydroksyfenylo-4-chlorometyloketonu i metyloaminy otrzymano aminoketon (*adrenalon*), a następnie przez jego redukcję *adrenalinę*:





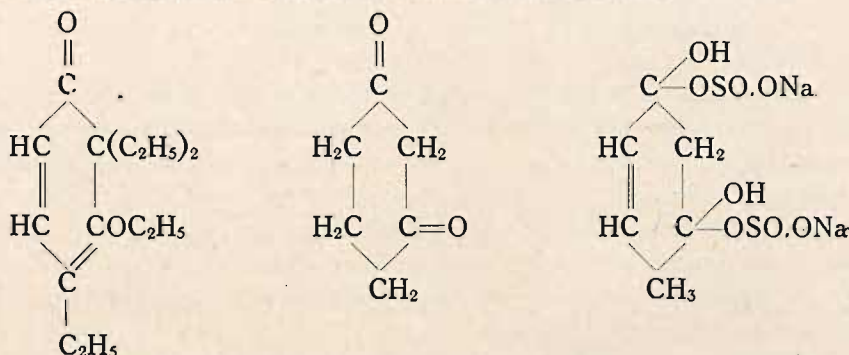
Kryształki adrenaliny rozkładają się w temp. około 218°, w wodzie rozpuszczają się dobrze. Adrenalinę syntetyczną racemiczną rozdzielają na antypody optyczne, wytwarzając z niej sole kwasu winowego; adrenalina naturalna jest lewoskrętna i ta jej odmiana powoduje już w bardzo małych dozach silny wzrost ciśnienia krwi, wywołany zwężaniem się naczyń krwionośnych. Dzięki tej własności posiada zastosowanie przy operacjach chirurgicznych jako środek zmniejszający krwawienie.

Adrenalina należy do gromady związków, nazwanej *hormonami* (Starling), wytwarzanych w pewnych gruczołach; dostając się do krwi, związki te mogą wywierać silny wpływ na działalność różnych organów, pobudzając je do czynności lub ją regulując (korelacja chemiczna), posiadają zatem pierwszorzędne znaczenie dla normalnego przebiegu procesów przemiany materji.

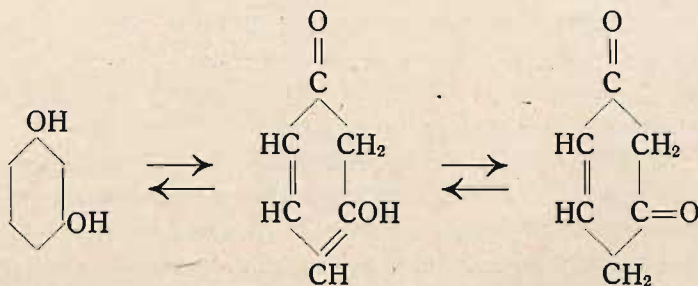
**Rezorcy na** (1,3-Dwuhydroksybenzen). Sposób techniczny fabrykowania rezorcyny, substancji krystalizującej w pryzmaty lub tabliczki układu rombego, topniejącej w temp. 110,7°, wrzącej w temp. 280,8°, polega na stapianiu z alkalkjami kwasu m-benzeno-dwusulfonowego. Z chlorkiem żelazowym zabarwiają się jej wodne roztwory na ciemno fioletowo, pod działaniem wody bromowej tworzy się trójbromorezorcy na, kwas azotowy nitruje ją na 2,4,6-trójnitrorezorcynę czyli kwas styfnninowy, posiadający własności podobne do kwasu pikrynowego. Z bezwodnikiem ftalowym tak rezorcyna, jak i wiele innych m-fenolów, tworzy związki, zwane ftaleinami, z którymi zapoznamy się bliżej, omawiając kwas ftalowy; są to barwniki, dające w roztworach alkalicznych piękną fluorescencję zieloną; z rezorcyny w ten sposób tworzy się fluoresceina.

Na szczególną uwagę zasługują te reakcje rezorcyny, w których zachowuje się ona nie jak fenol dwuwodorotlenowy, lecz jak

ketonoenol lub nawet jak keton dwukarbonylowy. Za przykład tego rodzaju reakcyj służyć może: powstawanie pochodnej czteroetylowej, gdy działać na rezorcynę jodkiem etylu i ługiem potasowym, łatwe przyłączanie dwóch atomów wodoru, oraz tworzenie się połączenia z kwaśnym siarczynem sodowym, zawierającego w cząsteczce dwie reszty siarczyny; związki te posiadają wzory nast.:

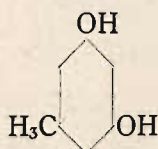


Zjawiska powyższe dostatecznie uprawniają do przyjęcia tautomerji rezorcyny, a więc do wniosku, że występuje ona nietylko w odmianie enolowej, jako typowy fenol, lecz i w odmianach ketonowo-enolowej i ketonowej, jako pochodna hydroaromatyczna:



Przez ogrzewanie rezorcyny z niewielką ilością azotynu sodowego i odrobiną wody otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie i w alkoholach barwnik ciemno niebieski, lakmoid, który może być używany jako wskaźnik, gdyż wykazuje w swych własnościach duże podobieństwo do lakmusu. Ten zaś jest jednym z barwników, spotykanych w pewnych mchach (Roccella, Lecanora, Variolaria). Jako związek macierzysty lakmusu, a także i innych wspomnianych substancyj barwiących, występuje orcyna — 5-metylorezorcyna:

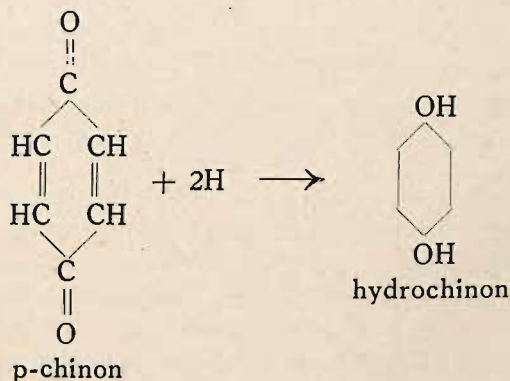




orcyna

(temp. topn. 106,5 — 108°)

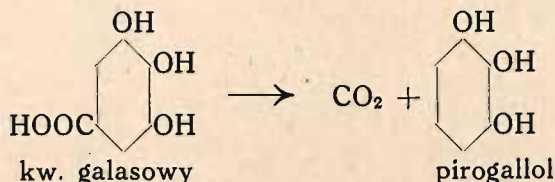
Hydrochinon (1,4-Dwuhydroksybenzen), topnieje w temp. 169°, wrze w temp. 290°, otrzymuje się z p-chinonu, związku, który opiszemy szczegółowo nieco dalej, przez redukcję kwasem siarkawym:



Praktyczne zastosowanie hydrochinonu, jako wywoływacza fotograficznego, polega na jego własnościach redukujących, wyrażonych w stopniu dosyć silnym. Jego roztwory alkaliczne wskutek działania tlenu powietrza zabarwiają się na brunatno; łatwo utlenia się na chinon.

Zgodnie z teorią znamy trzy trójhdroksybenzeny,  $C_6H_3(OH)_3$ , a mianowicie: szeregowy — pirogallol, niesymetryczny — oksyhydrochinon i symetryczny — floroglucyna.

Pirogallol (1,2,3-Trójhdroksybenzen). Sposób fabrykowania tego fenolu pozostał dotychczas taki sam, w jaki otrzymano go po raz pierwszy (Scheele, 1786); polega on na ogrzewaniu kwasu galasowego inaczej gallusowego (produktu, otrzymywanego z wyciągu z narośli na liściach dębu — galasówek):

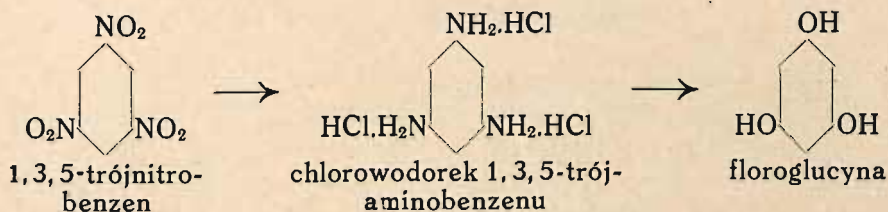


Pirogallol krystalizuje w postaci błyszczących blaszek, topniejących w temp. 132°; sublimuje, wrze w temp. 309°. Z chlorkiem żelazowym powstaje zabarwienie czerwone. Najważniejszą cechą pirogallolu jest łatwość, z jaką podlega on utlenieniu: w środowisku alkalicznym pochłania tlen, który działa nań bardzo szybko; powstaje w ten sposób mieszanina produktów utlenienia, a między nimi znajduje się również i tlenek węgla. Dzięki takiemu zachowaniu się zakalizowane roztwory pirogallolu mają zastosowanie do oznaczania tlenu w analizach gazów; z łatwością redukuje sole srebra i złota.

O k s y h y d r o c h i n o n (1,2,4-Trójhidroksybenzen). Nazwę powyższą tego fenolu trójwodorotlenowego pozostawiamy bez zmiany, gdyż ona się utarła i stanowi imię własne, racjonalnie należałoby go nazywać hydroksyhydrochinonem. Związek ten wytwarzają z hydrochinonu przez stapianie z wodorotlenkami alkalicznymi, lub znacznie lepiej ze swego pełnego estru octowego, otrzymywanego, gdy ogrzewać chinon z bezwodnikiem octowym i kwasem siarkowym stężonym. Oksyhydrochinon — temp. topn. 140,5° — na opis więcej szczegółowy nie zasługuje, gdyż nie odbiega w swych reakcjach od innych fenolów, a zastosowań praktycznych nie posiada.

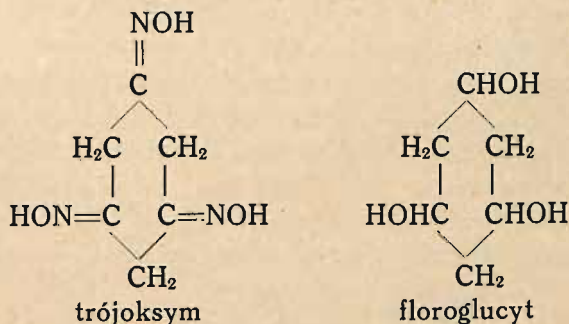
F l o r o g l u c y n a (1,3,5-Trójhidroksybenzen). Istnieje przypuszczenie, niesprawdzone dotychczas sposobami laboratoryjnymi, że floroglucyna, różniąca się w swym składzie o 3H<sub>2</sub>O od heksoz, może się z nich tworzyć nieznaną dotychczas drogą naturalną. Przypuszczenie takie powstało na tej podstawie, że znaczna liczba glikozydów, substancyj garbnikowych i barwników roślinnych zawiera w swych cząsteczkach reszty floroglucyny.

Technicznie otrzymują floroglucynę w sposób nast.: wychodzą z 1,3,5-trójnitrobenzenu, redukują go cyną z kwasem solnym i, nie wyodrębniając wytworzonego chlorowodoru 1,3,5-trójaminobenzenu, ogrzewają z ługiem:

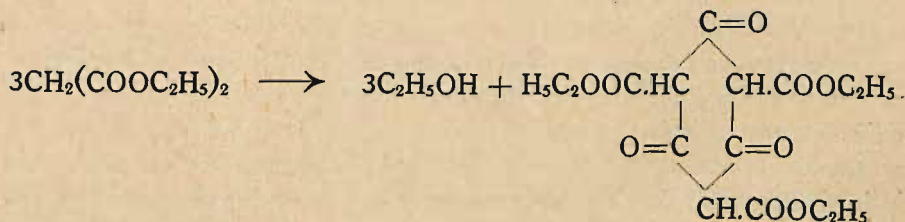


Floroglucyna jest to substancja stała, krystalizująca z wody z dwiema jej cząsteczkami; bezwodna topnieje w temp. 218°. Na organizm nie działa trująco, posiada smak słodki. Z chlorkiem żelazowym daje zabarwienie niebiesko fioletkowe.

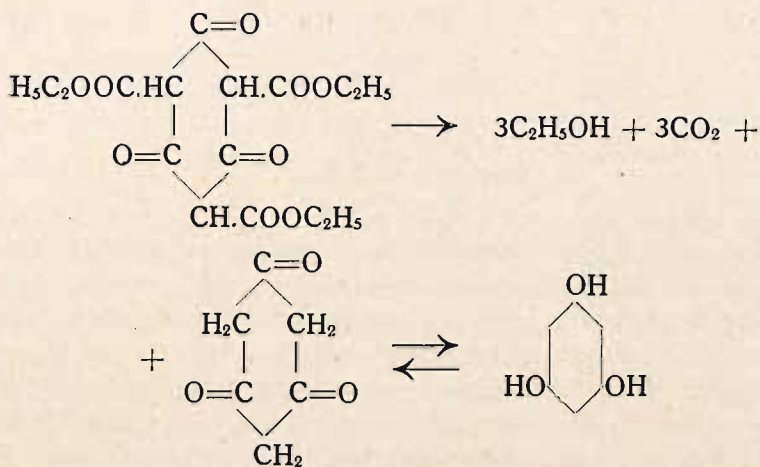
Obok reakcyj charakterystycznych dla fenolów wykazuje floroglucyna reakcje ketonu trójkarbonylowego, tak np. z hydroksyloaminą daje trójoksym, łatwo przyłącza 6H, przechodząc we floroglucyt, w którym znajdują się trzy drugorzędne grupy alkoholowe.



Tautomerja floroglucyny znajduje również potwierdzenie w syntezie tego związku z estru malonowego. Ten podczas ogrzewania z sodem kondensuje się na ester kwasu floroglucynotrójkarboksylowego z jednoczesnem wydzielaniem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; ester ten stapiany z KOH wraz z niewielką ilością wody hydrolizuje się, powstały kwas traci  $\text{CO}_2$  i tworzy się floroglucyna:

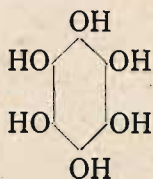






Floroglucyna tworzy z furfurem związek nierozpuszczalny i dzięki temu bywa stosowana do oznaczania pentoz, które, jak wiadomo, przez ogrzewanie z kwasami mineralnymi ulegają odwodnieniu na furfurol (patrz str. 196). Służy do wykrywania w papierze celulozy drzewnej, daje bowiem z nią w obecności kwasu solnego zabarwienie wiśniowe.

Z fenolów, zawierających więcej grup OH niż omówione wyżej, zatrzymamy się na sześciohydroksybenzenie



Z jego pełnego fenolanu potasowego,  $\text{C}_6(\text{OK})_6$ , tworzącego się, gdy suchy CO przepuszcza nad rozgrzanym potasem, wydziela się pod działaniem rozcieńczonego kwasu solnego bez dostępu powietrza wolny fenol w postaci białych długich igieł, które rozkładają się w temp. około  $200^\circ$ . Sześciohydroksybenzen źle rozpuszcza się w wodzie zimnej, alkoholu, eterze, benzenie, jest lepiej rozpuszczalny w gorącej wodzie. W roztworach utlenia się łatwo; łatwo też redukuje. Może być również otrzymywany z pewnych związków, posiadających gotowy pierścień sześciatomowy.

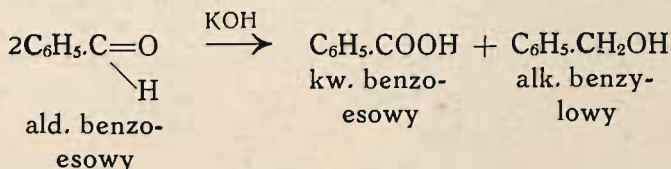
## ALKOHOLE AROMATYCZNE.

Związki tej klasy zawierają grupy wodorotlenowe w łańcuchach bocznych. Wyprowadzamy je z węglowodorów aromatycznych, lub też z alkoholów alifatycznych przez zamianę wodorów łańcucha na reszty aromatyczne. Z powyższego wynika ich analogja z alkoholami; jest ona, biorąc jakościowo, całkowita tak w sposobach otrzymywania, jak we własnościach chemicznych. Podobieństwo to oddala, oczywiście, alkohole aromatyczne od fenolów, a to głównie wskutek większej zdolności pierwszych do estryfikacji, prawidłowemu utlenianiu się zależnie od rzędu na aldehyd i kwas lub keton oraz na tworzeniu alkoholanów wodą rozkładalnych.

Reszty aromatyczne, wchodzące w skład tych alkoholów, zachowują, rzecz jasna, cechy im właściwe.

### Ważniejsze alkohole aromatyczne.

Alkohol benzyłowy (Fenylkarbinol),  $C_6H_5.CH_2OH$ . Jego estry występują w pewnych balsamach (peruwiańskim, toluańskim) i żywicach, w stanie wolnym spotyka się rzadziej. Otrzymują go bądź z chlorku benzylu,  $C_6H_5.CH_2Cl$ , bądź z aldehydu benzoesowego metodą Canizzaro (patrz str. 94):



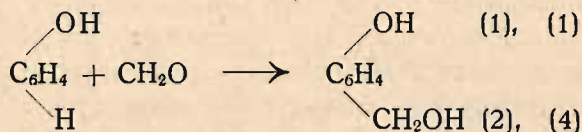
Alkohol benzyłowy jest to ciecz o przyjemnym aromatycznym zapachu, wrze w temp.  $206^\circ$ . W wodzie rozpuszcza się źle, dobrze — w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych. Utlenia się na aldehyd benzoesowy, dalej na kwas tejże nazwy. Estry benzyłowe kwasów: octowego, benzoesowego oraz cynamonowego posiadają zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym.

Alkohol cynamonowy,  $C_6H_5.CH=CH.CH_2OH$ ; znajduje się, podobnie jak i alkohol benzyłowy, w balsamach i żywicach. Topnieje w temp.  $33^\circ$ , wrze w temp.  $257,5^\circ$ . Pachnie hiacyntami, dzięki czemu używają go w perfumerji, wyrabiając z łatwo dostępnego aldehydu cynamonowego przez redukcję.

## FENOLOALKOHOLE.

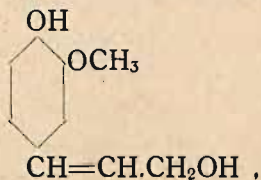
Związki aromatyczne, posiadające grupy wodorotlenowe zarówno w pierścieniu, jak i w łańcuchach bocznych, mają charakter fenolów i alkoholów, przeto słusznie noszą nazwę fenoloalkoholów.

Jako metodę ogólniejszą otrzymywania połączeń tej kategorii można przytoczyć współdziałanie fenolów z aldehydem mrówkowym w obecności rozcieńczonych alkaliów, którego rezultatem jest wytwarzanie się fenoloalkoholów z grupą  $\text{CH}_2\text{OH}$  w pozycji orto lub para, np.:



Blżej poznane fenoloalkohole spotykają się w przyrodzie jako glikozydy. Tak np. z salicyny (patrz str. 194), poddając ją hydrolizie, otrzymujemy saligeninę czyli alkohol salicylowy  $(1)\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2\text{OH}(2)$ , w postaci bezbarwnych kryształków, topniejących w temp.  $86^\circ$ .

Dwa pozostałe izomery saligeniny, otrzymywane sztucznie, nie posiadają znaczenia. Koniferyna, glikozyd, znajdujący się w roślinach iglastych, daje alkohol koniferylowy o wzorze



substancję bezwonną stałą o temp. topn.  $73^\circ$ . Mieszanina chromowa utlenia ten związek na wanilinę.

## AMINY.

Żadna bezwzględnie klasa związków organicznych nie jest dotychczas tak gruntownie i szczegółowo opracowana, jak aminy aromatyczne. Dzięki względnej łatwości, z jaką się otrzymują, poznano bardzo znaczną liczbę ich przedstawicieli, wiele z nich znajduje zastosowanie w różnorodnych gałęziach przemysłu chemicznego,



głównie — w przemyśle farbiarskim, gdzie służą jako produkty przejściowe do fabrykacji barwników.

Dzielimy je na jedno i wieloaminy, a w nich rozróżniamy aminy pierwszo, drugo i trzeciorzędne. W dziale jednoamin spotykamy aminy czysto aromatyczne wszystkich trzech rzędów oraz aminy tłuszczowo-aromatyczne czyli aromatyczne aminy alkyłowane drugo i trzeciorzędne.

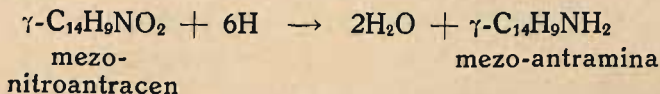
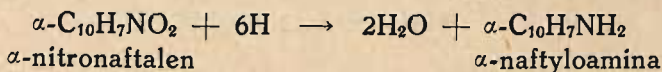
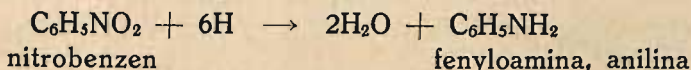
Gromadę oddzielną, analogiczną do amin alifatycznych, stanowią związki z grupą aminową w łańcuchu bocznym.

### Aminy aromatyczne.

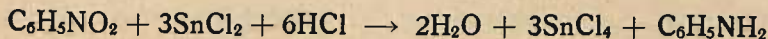
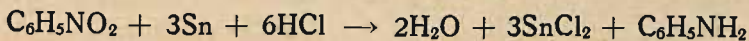
#### Jednoaminy pierwszorzędne.

##### Otrzymywanie.

1. Metodą głównie stosowaną w laboratorium i w technice jest redukcja związków nitrowych, np.:

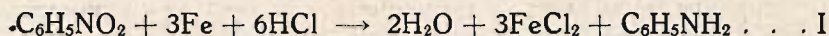


Procesy redukcji omówiliśmy dosyć szczegółowo już poprzednio (patrz str. 384, 385). Na tem miejscu należy zwrócić uwagę na wykonywanie tej ważnej reakcji w laboratorium i w technice. W celu przeprowadzenia redukcji na małą skalę, a więc w pracowniach, używamy cyny, rzadziej chlorku cynawego, i kwasu solnego (R o u s s i n, 1861):

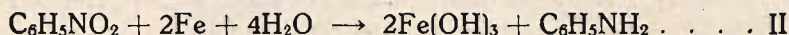


Zbyt kosztowną cynę zastępują w technice żelaznemi opiłkami lub żelazem sproszkowanym (B é c h a m p, 1854). Redukcja

odbywa się tu w części kosztem wodoru, wytwarzającego się przez współdziałanie żelaza z kwasem solnym:

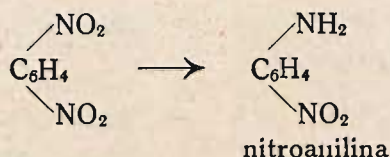


w części kosztem wodoru powstałej wody, która, wraz z żelazem w obecności chlorku żelazawego, redukuje grupę nitrową na aminową:

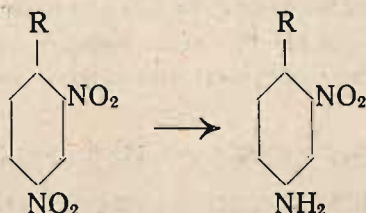


Dzięki temu ostatniemu procesowi używają w praktyce zaledwie  $\frac{1}{40}$  tej ilości kwasu solnego, jaką należałoby zastosować według równania I.

Najstarsza metoda redukcji, zapomocą której nitrobenzen był po raz pierwszy przeprowadzony w anilinę (Zinin, 1842), polegająca na działaniu siarkowodoru na nasyczone amonjakiem alkoholowe roztwory związków nitrowych, posiada obecnie w szeregu benzenowym zastosowanie do częściowej redukcji związków wielonitrowych:



W przypadku, gdy w położeniu para względem jednej z grup nitrowych znajduje się alkyl lub reszta inna, redukcji ulega głównie ta właśnie grupa:



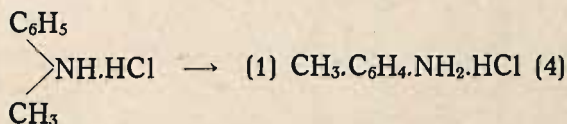
W szeregu naftalenu sposób ten prowadzi zwykle do redukcji wszystkich grup nitrowych.

2. Z fenolów przez zamianę grupy OH na  $\text{NH}_2$ . Z fenolami właściwie zamiana ta następuje podczas ich ogrzewania do temp. 300 — 350° z gazowym amoniakiem i chlorkiem cynku:

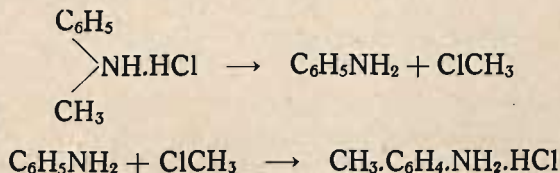


Z naftolami przebiega ta sama reakcja nieco łatwiej, a  $\beta$ -antrol przechodzi w  $\beta$ -antraminę, gdy go ogrzewać do wys. temp. z wodnym roztworem amoniaku bez środków odwadniających.

3. Z chlorowodorków amin tłuszczowoaromatycznych i z soli czwartorzędnych zasad amonowych, ogrzewanych do temp. 250 — 300° w zamkniętych naczyniach. Ciekawa ta pod względem teoretycznym i praktycznie pożyteczna reakcja polega w swej istocie na wędrówce alkylów od azotu do pierścienia:



Jako tłumaczenie można przyjąć, że w temp. wyższej następuje rozpad produktu wyjściowego na aminę pierwszorzędną i chlorek alkylu, który wchodzi z nią w reakcję:



4. Z amin kwasów aromatycznych przez działanie bromu i ługu potasowego — zupełnie analogicznie, jak w szeregu alifatycznym (patrz str. 230).

#### Własności fizyczne.

W gromadzie pierwszorzędnych amin aromatycznych spotykamy substancje ciekłe i stałe. Destylują się one bez rozkładu i są lotne z parą wodną. Pewne z nich rozpuszczają się w wodzie źle, inne — prawie wcale.



Tabela własności fizycznych pierwszorzędnych amin aromatycznych.

N A Z W A	W z ó r	Temperatura		Ciężar wł.
		topnienia	wżnienia	
Anilina, Aminobenzen . . . . .	$C_6H_5NH_2$	—6,2	184,4	1,039
o-Toluidyna, 1-Metylo-2-aminobenzen . . . .	$CH_3C_6H_4NH_2$	ciecz	199,7	0,998
m-Toluidyna, 1-Metylo-3-aminobenzen . . . .	"	"	203,3	0,998
p-Toluidyna, 1-Metylo-4-aminobenzen . . . .	"	45	200,4	0,954
v-o-Ksylidyna, 1,2-Dwumetylo-3-aminobenzen	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	ciecz	223	0,991
a-Ksylidyna, 1,2-Dwumetylo-4-aminobenzen .	"	49	226	1,076
v-m-Ksylidyna, 1,3-Dwumetylo-2-aminobenzen	"	ciecz	216	0,980
a-m-Ksylidyna, 1,3-Dwumetylo-4-aminobenzen	"	"	212	0,918
s-Ksylidyna, 1,4-Dwumetylo-5-aminobenzen .	"	"	221	0,993
p-Ksylidyna, 1,4-Dwumetylo-2-aminobenzen .	"	15,5	215	0,980
Mezydyna, 1,3,5-Trójmetylo-2-aminobenzen .	$(CH_3)_3C_6H_2NH_2$	ciecz	233	

## Własności chemiczne.

Na całokształt zjawisk chemicznych, jakie mają miejsce z pierwszorzędnymi aminami aromatycznymi, składają się reakcje, dotyczące 1. grupy aminowej i 2. pierścienia. Znajac własności chemiczne pierwszorzędnych amin alifatycznych, możemy przypuszczać, że cechy ich analogów aromatycznych będą z nimi zgodne. W rzeczywistości wiele zjawisk chemicznych przebiega jak tam, tak i tu, pod względem jakościowym jednakowo, lecz napotykamy również i mniejsze lub większe odchylenia, a nawet różnice, które tłumaczymy wpływem, jaki wywiera pierścień.

Również porównywając własności chemiczne pierścienia z reakcjami benzenu, naftalenu i ich homologów, dostrzegamy różnice, uwarunkowane obecnością grupy aminowej.

### 1. Reakcje grupy $\text{NH}_2$ .

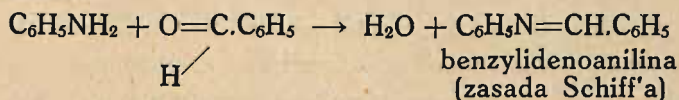
Pierwszorzędne aminy aromatyczne posiadają charakter zasadowy, lecz wyrażony słabiej, niż w aminach tłuszczowych, a to wskutek wpływu reszty arylowej. W stosunku do amin aromatycznych drugo i trzeciorzędnych zasadowość pierwszorzędnych jest największa. Na lakmus nie działają. Z kwasami tworzą sole, naogół dobrze w wodzie rozpuszczalne; roztwory takie mają odczyn kwaśny wskutek częściowej hydrolizy soli.

Wodory grupy aminowej mogą być w części lub w całości zastąpione przez sód i potas.

Reagują z pochodnymi jodowymi węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, dając aminy drugorzędne, trzeciorzędne i jodki czwartorzędnych zasad amonowych.

Pod działaniem chloroformu i ługu potasowego wytwarzają izonitryle.

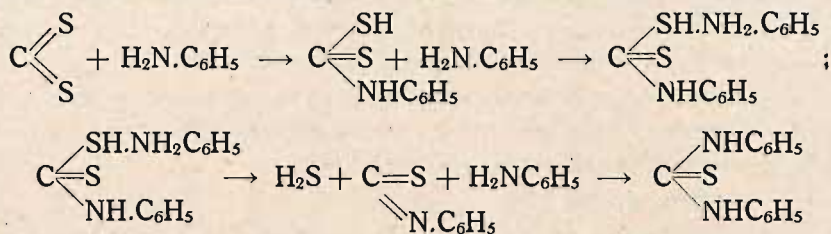
Z aldehydami aromatycznymi kondensują się z wydzieleniem wody, tworząc produkty znane pod nazwą z a s a d S c h i f f'a, stałe, krystaliczne, rozkładające się na związki wyjściowe podczas ogrzewania z kwasami:



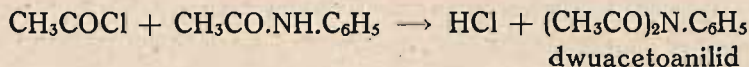
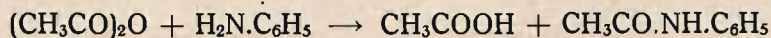
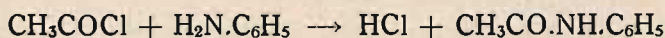
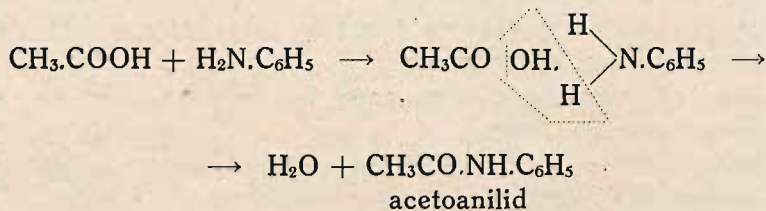
Taki sam proces zachodzi pomiędzy aldehydami alifatycznymi i aminami aromatycznymi oraz pomiędzy aldehydami i pierwszo-

rzędniemi aminami alifatycznymi w rezultacie jednak otrzymują się produkty ciekłe, szybko polimeryzujące.

Podczas gdy współdziałanie pierwszorzędnych amin tłuszczowych z dwusiarczkiem węgla kończy się na stadium wytworzenia się dwutiokarbaminianów, ta sama reakcja z aminami aromatycznymi przebiega jeszcze dalej; powstały dwutiokarbaminian rozkłada się na siarkowodór, odpowiedni olejek gorczyczny i aminę; z tych dwóch ostatnich składników wytwarza się dwuarylotiomocznik:

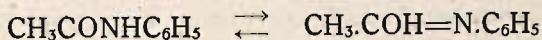


Kwasy organiczne, chlorobezwodniki i bezwodniki kwasów reagują z pierwszorzędniemi aminami, dając w rezultacie produkty zastąpienia wodoru grupy aminowej przez resztę kwasową:



Tego rodzaju związki są to właściwie arylowane przy azocie aminy kwasowe, nazywają je w szeregu aromatycznym anilidami. Ich analogia z aminami kwasów rozciąga się nie tylko na podobieństwo sposobów otrzymywania i właściwości chemiczne, lecz także i na zjawisko tautomerji (porównaj str. 258):

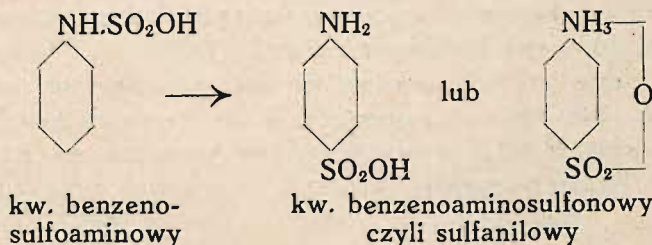




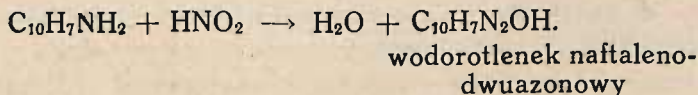
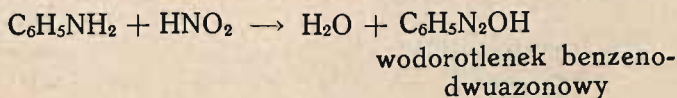
Anilidy, produkty stałe krystaliczne, nie rozpuszczają się ani w kwasach, ani w alkaliach; ogrzewane z kwasami lub alkaliami ulegają hydrolizie na kwas i aminę. Anilidy typu  $\text{R.CONH.Ar}$  wytrzymują cały szereg takich reakcyj, podczas których wolna grupa  $\text{NH}_2$  ulega zmianie. Jeżeli tedy zachodzi potrzeba ochrony tej grupy, to aminę acetylują, czyli przeprowadzają ją w anilid kwasu octowego.

Mianem karbanilidów oznaczamy symetryczne dwu-arylowane moczniki, z karbanilidem właściwym,  $\text{CO(NHC}_6\text{H}_5)_2$ , (temp. topn.  $240^\circ$ , temp. wrz.  $260^\circ$ ) na czele, otrzymywane przeważnie przez współdziałanie fosgenu z aminami.

Do tejże kategorii związków należą pochodne kwasów nieorganicznych, a więc np. kwasu siarkowego — kwasy sulfoaminowe, często izomeryzujące się podczas ogrzewania na kwasy p-aminosulfonowe lub, gdy pozycja para jest zajęta, na kwasy o-aminosulfonowe:



Z kwasem azotawym pierwszorzędne aminy aromatyczne wytwarzają w pewnych warunkach związki dwuazonowe, np.:



Aminy tłuszczowe reagują podobnie, tylko, jak mniemamy, wskutek nietrwałości alifatycznych związków dwuazonowych są one

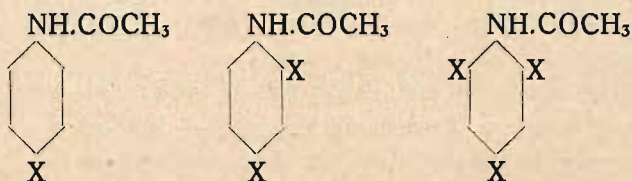
nieuchwytne, a wzamian nich otrzymują się odrazu produkty ich rozpadu (patrz str. 53, 232).

Związki dwuazonowe posiadają znaczenie bardzo doniosłe i dlatego poświęcimy im rozdział osobny.

## 2. Reakcje pierścienia.

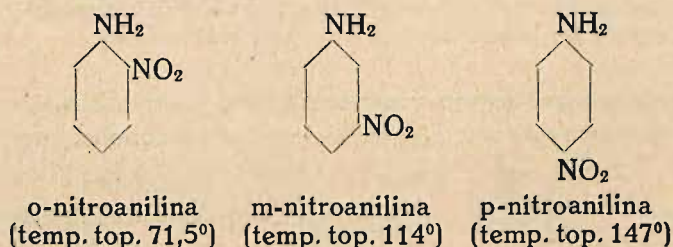
Podobnie jak grupa OH w fenolach, tak grupa  $\text{NH}_2$  w aminach ułatwia podstawianie wodorów pierścienia.

Substytucja chlorem lub bromem przebiega bardzo łatwo. Działając temi haloidami na acetoanilid w kwasie octowym, otrzymujemy stopniowo: pochodną chlorowcową para, dalej — 2,4, ostatecznie: 2, 4, 6:



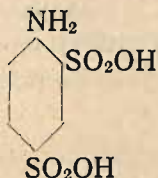
Wolna anilina w podobnych warunkach przechodzi tak szybko w pochodną tróchlorowcową, że uchwycenie pochodnej o mniejszej zawartości chlorowca nie jest możliwe.

Nitrowanie aniliny, a właściwie jej siarczanu, w warunkach specjalnych, jak niska temperatura, kwas azotowy rozcieńczony znaczną ilością  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , prowadzi do wytworzenia się mieszaniny wszystkich trzech nitroamin

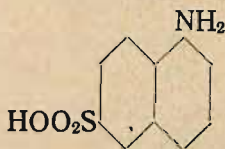
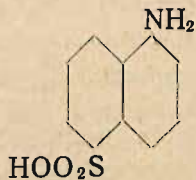
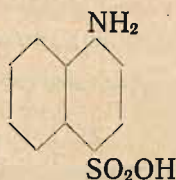


W tej mieszaninie o-nitroanilina jest reprezentowana w ilości nieznacznej. Z aniliny, przeprowadzonej poprzednio w acetoanilid, powstaje prawie tylko sam p-nitroacetoanilid. Nitroaniliny, które otrzymują również przez redukcję dwunitrowęgłowodorów (patrz str. 422), a sposobem tym produkują głównie m-nitroanilinę, są to związki krystaliczne barwy żółtej, dobrze rozpuszczalne w alkoholu.

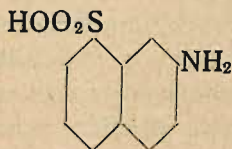
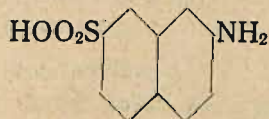
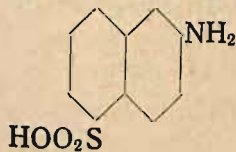
Podstawianie wodorów pierścienia grupami sulfonowymi także nie nastręcza trudności. Z aniliny, ogrzewanej ze stęż.  $H_2SO_4$ , powstaje drogą izomeryzacji, wytwarzającego się początkowo kwasu sulfoaminowego, kwas p-aminosulfonowy czyli sulfanilowy; sulfonowanie głębsze prowadzi do kwasu 1-amino-2,4-sulfonowego:



Naftyloaminy ulegają działaniu  $H_2SO_4$  łatwiej niż aminy jednopierścieniowe; zależnie od mniej albo więcej energicznego sulfonowania tworzą się różne kwasy jedno, dwu i trójsulfonowe. Z  $\alpha$ -naftyloaminy, po ogrzewaniu jej ze stęż. kwasem siarkowym w temp. około  $200^\circ$ , otrzymuje się kwas naftaleno-1-amino-6-sulfonowy; jednakże w początkach ogrzewania powstają jeszcze dwa inne kwasy sulfonowe: 1, 4, nazywany naftionowym, i 1, 5, z których pierwszy w tych warunkach rozkłada się bardzo łatwo na kwas siarkowy i aminę, drugi — nieco trudniej, i w rezultacie pozostaje najtrwalszy kwas — 1, 6.



Sulfonując  $\beta$ -naftyloaminę, można otrzymać cztery kwasy sulfonowe, a mianowicie:





Kwasy naftalenoaminosulfonowe oraz pewne naftoloaminosulfonowe, podobnie do kwasów naftolosulfonowych, odgrywają rolę bardzo znaczną w przemyśle farbiarskim. Toteż ta klasa związków jest gruntownie i szczegółowo opracowana. Nie możemy rozszerzać tu zbytnio tego tematu, zaznaczymy tylko, że metody otrzymywania potrzebnych kwasów są dokładnie poznane i polegają, oprócz bezpośredniego sulfonowania naftyloamin, na redukcji kwasów naftalenonitrosulfonowych lub na zamianie OH na  $\text{NH}_2$  w kwasach naftolosulfonowych.

Podajemy poniżej, używane w praktyce farbiarskiej, nazwy ważniejszych kwasów naftalenoaminosulfonowych.

Kwas Naftionowy . . .	naftaleno-1-amino-4-sulfonowy
„ L . . . . .	naftaleno-1-amino-5-sulfonowy
„ Cleve'go . . . .	naftaleno-1-amino-6-sulfonowy
„ S . . . . .	naftaleno-1-amino-8-sulfonowy
„ $\beta$ albo Br . . .	naftaleno-2-amino-6-sulfonowy
„ $\delta$ albo F . . .	naftaleno-2-amino-7-sulfonowy
„ Dahla II . . . .	naftaleno-1-amino-4, 6-dwusulfonowy
„ Dahla III . . .	naftaleno-1-amino-4, 7-dwusulfonowy
„ Amino-R . . . .	naftaleno-2-amino-3, 6-dwusulfonowy
„ Amino-G . . . .	naftaleno-2-amino-6, 8-dwusulfonowy
„ H . . . . .	8-naftolo-1-amino-3, 6-dwusulfonowy

Zamiana wodorów pierścienia na chlorowiec,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{OH}$  osłabia zasadowość amin. Stopień tego osłabienia jest zależny od jakości ujemnego podstawnika, od liczby reszt wprowadzonych i od pozycji, jaką zajmuje w stosunku do grupy  $\text{NH}_2$ . Największy wpływ ujawnia się, gdy podstawnik zajmuje pozycję orto, mniejszy, gdy znajduje się w pozycji para, najmniejszy — w pozycji meta.

To ustosunkowanie wpływów zależnie od pozycji stanowi regułę w całej chemii związków aromatycznych.

Pierwszorzędne aminy aromatyczne, z aniliną na czele, są, w przeciwieństwie do wielkiej ich odporności w stosunku do redukcji, bardzo czułe na środki utleniające. Zależnie od jakości tego środka i warunków reakcji otrzymują się różne produkty utlenienia. Tak np., z aniliny, utlenianej wodą utlenioną, nadtlutkiem sodowym, nad-

manganianem potasowym w środowisku obojętnym lub alkalicznym, tworzy się azobenzen, niewielkie ilości nitrobenzenu i p-aminofenolu; pod działaniem natomiast nadmanganianu potasowego w środowisku kwaśnym — barwnik czarny, zwany czernią anilinową; pod działaniem mieszaniny chromowej — benzochinon, jako dalszy etap utlenienia czerni anilinowej. Wyjaśnieniem dosyć zawitej sprawy przebiegu utleniania aniliny w środowisku kwaśnym zajmemy się później, omawiając czerni anilinową oraz otrzymywanie benzochinonu.

Aby utlenić w aminach łańcuchy boczne, należy zabezpieczyć poprzednio grupę  $\text{NH}_2$ , przeprowadzając ją w anilid octowy.

Przedstawiciele.

Anilina (Aminobenzen, Fenyloamina)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Ważny ten produkt jest otrzymywany z nitrobenzenu w bardzo znacznych ilościach, gdyż stosują go do wyrobu tak produktów przejściowych przy fabrykacji barwników, jak i do wytwarzania samych barwników. Przed niespełną stu laty (Unverdorben, 1834) otrzymano anilinę po raz pierwszy przez suchą destylację indyga, barwnika roślinnego. Nazwie indyga — w języku portugalskim anil — zawdzięcza ta amina (Fritzsche, 1840) powszechnie używane miano aniliny. Jest ona obecna w smole węglowej, lecz w ilościach niewielkich.

Ma wygląd bezbarwnej cieczy oleistej o słabym zapachu aromatycznym. W wodzie rozpuszcza się słabo, w alkoholu, eterze, benzenie i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych — w każdym stosunku; jest łatwo lotna z parą wodną. Przechowywana dłużej zabarwia się, przechodząc od koloru żółtego do ciemnoczerwonego. Powstawanie barwy objaśniają obecnością nieznacznych ilości związków usiarczonych, znajdujących się jako domieszka w anilinie. Odbarwia się zupełnie, gdy przedestylować ją kilkakrotnie z nad pyłu cynkowego.

Do wykrywania aniliny służy bardzo czuła reakcja (Rungé'go), a mianowicie występowanie niebieskawo-fioletowego zabarwienia, gdy jej wodny roztwór zadać wodnym roztworem wapna bielącego; barwę tę nadaje roztworowi wytworzony barwnik — złożona pochodna benzochinonu o nieustalonej dotychczas budowie. Gdy zadać roztwór aniliny w stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  odrobiną dwuchromianu potasowego — zjawia się barwa niebieska. Ilościowe oznaczanie



może być dokonywane zapomocą wody bromowej, która z aniliną daje 2,4,6-trójbromoanilinę, związek stały krystaliczny, topniejący w temp.  $119^{\circ}$ , wrzący w  $300^{\circ}$ .

Z soli aniliny w najczęstszym użyciu jest jej chlorowoderek,  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ . Siarczan,  $C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$  i szczawian,  $C_6H_5NH_2 \cdot (COOH)_2$  są źle rozpuszczalne w zimnej wodzie. Znaczną wartość jako produkt wyjściowy do szeregu reakcyj, przez którego wytworzenie zabezpiecza się od zmian grupę  $NH_2$  w anilinie, ma acetoanilid, znany w lecznictwie pod nazwą antyfebryny,  $C_6H_5NH \cdot COCH_3$ , produkt stały krystaliczny, topniejący w temp.  $115^{\circ}$ , wrzący w  $304^{\circ}$ .

Toluidyny,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Sposób ich fabrykacji jest zupełnie analogiczny do otrzymywania aniliny, a więc z nitrotoluenów przez redukcję. Zastosowanie praktyczne w technice farbiarskiej posiada o i p-toluidyna. Pierwsza jest to ciecz, wrząca w temp.  $197^{\circ}$ , druga — związek stały o temp. topn.  $45^{\circ}$ , wrzenia  $198^{\circ}$ . m-Toluidyna zastosowań nie posiada.

Naftyloaminy,  $C_{10}H_7 \cdot NH_2$ , w podstawowych swych reakcjach odpowiadają anilinie.

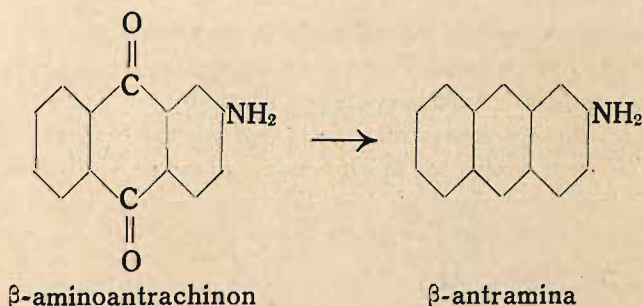
$\alpha$ -Nitronaftalen redukowany żelazem i kwasem solnym, daje  $\alpha$ -naftyloaminę — bezbarwne igły krystaliczne o niemiłym zapachu; temp. topn.  $50^{\circ}$ , temp. wrz.  $300^{\circ}$ .  $\alpha$ -Naftyloamina łatwo się utlenia; rozmaite środki utleniające, a przedewszystkiem chlorek żelazowy, wywołują powstawanie niebieskiego osadu w wodnych roztworach jej soli; to zachowanie się pozwala na odróżnienie  $\alpha$ -naftyloaminy od jej  $\beta$  izomeru, który w tych samych warunkach widocznym zmianom nie ulega.

$\beta$ -Naftyloaminę otrzymują obecnie z  $\beta$ -naftolu, siarczynu amonowego i amonjaku, ogrzewając je pod ciśnieniem zwiększonym. Jest to produkt krystalizujący w blaszki; zapachu nie posiada; topnieje w temp.  $112^{\circ}$ , wrze w temp.  $294^{\circ}$ .

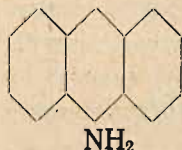
Tak same naftyloaminy, jak i wytwarzane z nich kwasy aminosulfonowe, znajdują znaczne zastosowanie przy wyrobie barwników azowych.

Antraminy. Z dwóch znanych amin antracenu  $\beta$ -antramina (temp. topn.  $238^{\circ}$ ) otrzymuje się z  $\beta$ -antrolu lub z  $\beta$ -aminoantrachinonu przez jego redukcję:





Krystalizuje w żółte blaszki w roztworach fluoryzuje zielono. Z kwasem azotawym nie dwuazonuje się, jak inne pierwszorzędne aminy aromatyczne, lecz daje produkt barwy czerwonej, którego budowa nie jest ściśle ustalona. Z mezonitroantracenu, gdy go zredukować, tworzy się mezo-antramina:

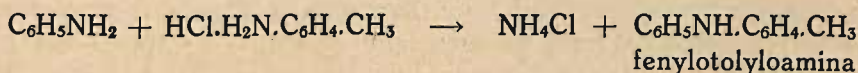


Jej żółte, błyszczące kryształki rozkładają się w temp. 115°; roztwory posiadają fluorescencję zieloną.

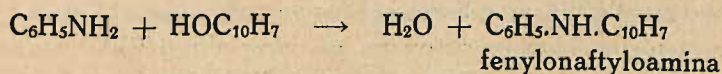
#### Jednoaminy drugo i trzeciorzędne.

Aromatyczne aminy drugorzędne otrzymują się:

1. z mieszanin amin pierwszorzędnych z solami takichże amin podczas ogrzewania (około 200°):

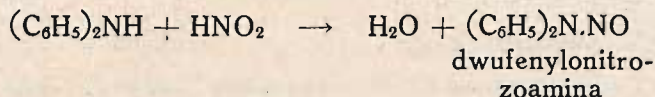


2. z amin pierwszorzędnych i fenolów przez ich ogrzewanie w obecności ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>:

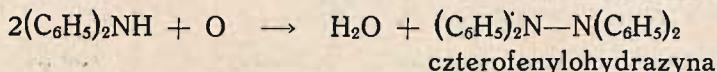


Podobnie otrzymują się aminy szeregu naftalenu.

Aromatyczne aminy drugorzędne, związki bezbarwne krystaliczne, wrą bez rozkładu, w wodzie nie ropuszczają się prawie wcale, natomiast są dobrze rozpuszczalne w alkoholu, w eterze. Dają sole ze stężonymi silnymi kwasami, woda jednak hydrolizuje je prawie całkowicie, a więc aminy te są słabszymi zasadami od pierwszorzędnych amin aromatycznych. Z kwasem azotawym, analogicznie do drugorzędnych amin alifatycznych, wytwarzają nitrozoaminy:

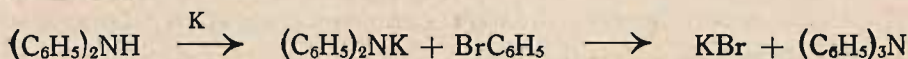


Najważniejszym związkiem z tego szeregu jest dwufenyloamina  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , (temp. topn.  $54^\circ$ , temp. wrz.  $310^\circ$ ), używana do wyrobu pewnych barwników, a także jako odczynnik na kwas azotowy i azotawy. Jak wiadomo, roztwór dwufenyloaminy w stęż. kwasie siarkowym w obecności nawet bardzo nieznacznych ilości wyżej wymienionych kwasów zabarwia się na kolor granatowy, a to wskutek utlenienia się dwufenyloaminy na czterofenylohydrazynę:



Cechą czterofenylohydrazyny jest dawanie wymienionej barwy w kwasie siarkowym. Dwufenyloamina daje podobne zabarwienie od wody bromowej, nadtlenu wodoru i t. p., co świadczy o łatwym jej utlenianiu się. Z potasem lub z sodem tworzy się w temp. wyższej produkt wymiany wodoru, stojącego przy azocie —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.K}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.Na}$ .

Przedstawicielką trzeciorzędnych amin aromatycznych jest trójfenyloamina  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ . Otrzymują ją, działając na wrzącą dwufenyloaminę najprzód potasem albo sodem, a następnie bromobenzenem:

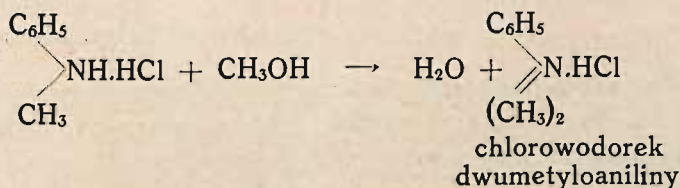
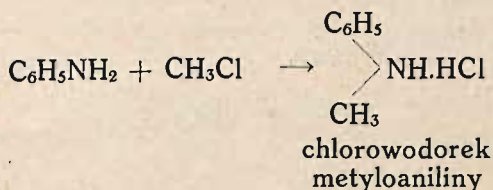
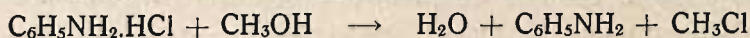


Trójfenyloamina topnieje w temp.  $127^\circ$ , w zimnym alkoholu rozpuszcza się źle, dosyć dobrze w benzenie. Z kwasami nie tworzy soli. Jej roztwór w kwasie octowym od niewielkiej ilości kwasu azotowego zabarwia się na zielono, od stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — początkowo na fioletowo, następnie na niebiesko.

### Aminy tłuszczowoaromatyczne.

Związki, należące do tego działu przywykliśmy uważać za aminy aromatyczne alkiłowane przy azocie.

Laboratoryjnie można je wytwarzać metodą Hofmanna przez współdziałanie pierwszorzędnych amin aromatycznych z jodkami alkiłów. Powstała mieszaninę jedno i dwualkiłowanej aminy rozdzielają, wiążąc pierwszą zapomocą bezwodnika octowego z acetylem. Metoda przemysłowa, stosowana do fabrykacji amin dwualkiłowanych, potrzebnych do wyrobu wielu barwników, polega na ogrzewaniu pod ciś. zwiększ. do temp. około 200° aminy i odpowiedniego alkoholu z kwasem solnym lub z kwasem siarkowym, np.:



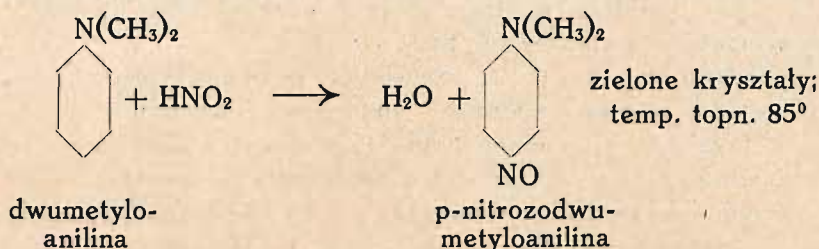
Nie trudno dostrzec, że sposób przemysłowy różni się od laboratoryjnego tylko tem, że chlorki alkiłów tworzą się dopiero w czasie reakcji.

Aminy tłuszczowoaromatyczne są to ciecze o zapachach swoistych; tak drugorzędne, jak i trzeciorzędne dają z kwasami sole, wodą nierozkładalne. Z ich reakcyj chemicznych należy podkreślić zdolność do odszczepiania się chlorowcoalkiłów pod wpływem ogrzewania z chlorowcowodorami oraz wędrówkę alkiłów do pierścienia (patrz str. 423).

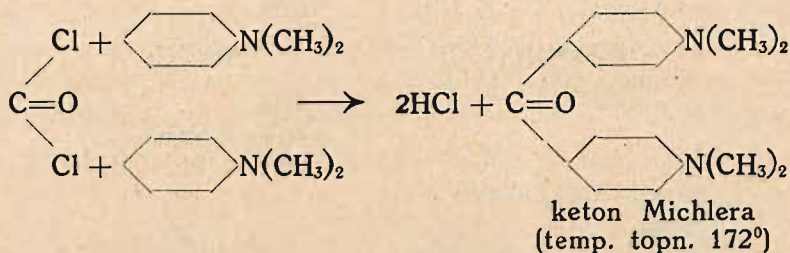
W dwualkiłowanych aminach daje się zauważyć znaczna ruchliwość wodoru, znajdującego się w pierścieniu w położeniu para.



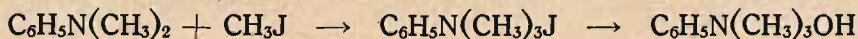
Tak np., aminy te łatwo i z dobrą wydajnością reagują z kwasem azotawym w ten sposób, że tworzą się z nich p-nitrozoaminy:



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

### Dwuaminy.

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