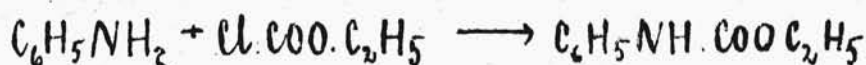


Pochodne anilinowe kwasów węglowego i tiowęglowego.

Jeśli anilinę poddać działaniu estru etylowego kwasu chlorowęglowego, to otrzymuje się f e n y l o a r e - t a n :

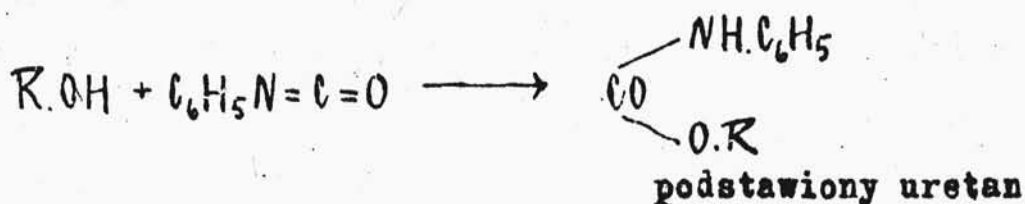


Przy destylacji tego związku z  $P_2O_5$  otrzymuje się i z o c j a n j a n f e n y l o w y

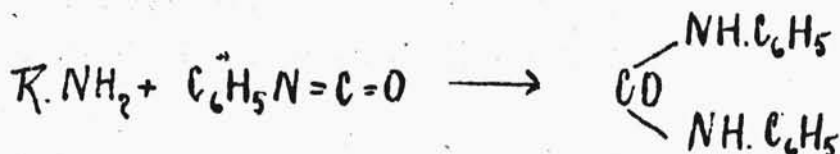


Związek ten służy jako odczynnik do wykrywania grup hydroksylowej i aminowej; tworzą się wówczas podstawione uretany, względnie podstawione moczniki:

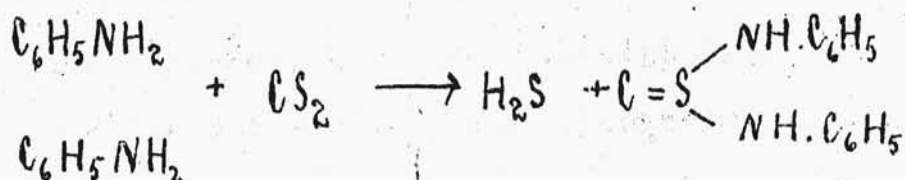
1/



2/

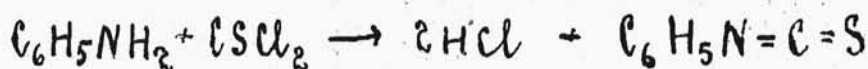


Olejek fenylogorczykowy  $C_6H_5N=C=S$  jest związkiem analogicznym do fenylizocjanu; otrzymuje się go z dwufenylotiometznika, który powstaje przy działaniu  $CS_2$  na anilinę:



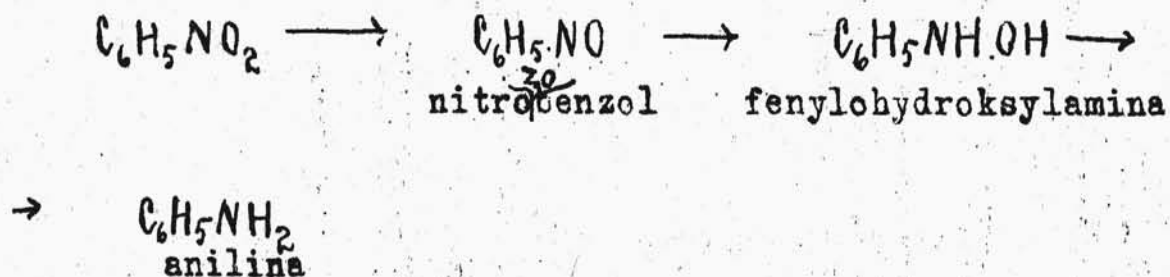
Przez gotowanie tego związku z  $\text{HCl}$  otrzymuje się olej gorczyczny fenylowy

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ; można go też otrzymać z aniliny:

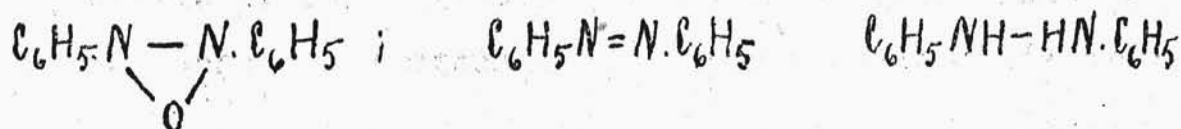


### Produkty pośrednie redukcji związków nitrowych.

Redukcja nitrobenzolu do aniliny przechodzi przez kilka faz; jeżeli redukcję prowadzić środkami, redukującymi łagodnie, to można produkty pośrednie, tworzące się w każdej fazie, uchwycić i wyosobnić. W ten sposób można otrzymać z nitrobenzolu:



Przy bardzo powolnej redukcji otrzymuje się jeszcze, jako produkty wtórne, utworzone z dwu grup  $\text{C}_6\text{H}_5$ :



azoksybenzol

azobenzol

hydrazobenzol

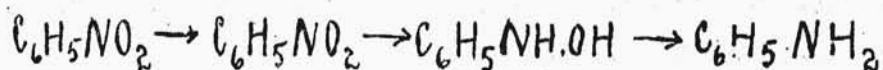
Redukcję można skutecznie: 1/ drogą czysto chemiczną, 2/ drogą elektrolityczną.

Drogą chemiczną przeprowadza się redukcję za pomocą: 1/ pyłu cynkowego i wody, 2/ alkoholowego roztworu KOH ; w danym wypadku środkiem redukującym jest alkohol utleniający się kosztem związków nitrowych; 3/ alkoholowego roztworu pyłu cynkowego; - 4/ najsilniej działającym środkiem - metalu i kwasu. Stosując coraz silniej redukujące środki otrzymuje się coraz dalsze produkty pośrednie. Otrzymanie tych lub innych produktów zależy też od środowiska, w którym redukcja zachodzi.

Przy elektrowiedukcji ważnym czynnikiem jest wpływ ciśnienia, pod jakim wyładowują się jony na elektrodach i koncentracja jonów, reagujących ze sobą. Przy tej samej sile prądu, koncentracja jonów, wyładowujących się, będzie od wielkości powierzchni elektrod; zmniejszając powierzchnię elektrod można zmniejszyć koncentrację. Siła redukcyjna zależy od różnicy potencjałów, a stężenie ciała redukującego od gęstości prądu

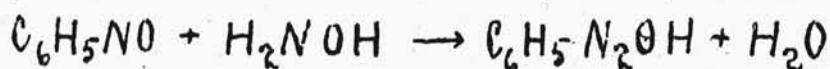
Przez odpowiednie regulowanie wspomnianych czynników można otrzymać zupełnie dobre wydajności aniliny; przez elektroredukcję w słabo kwaśnym roztworze przeszło 90 % aniliny.

Każdy z otrzymanych produktów pośrednich:



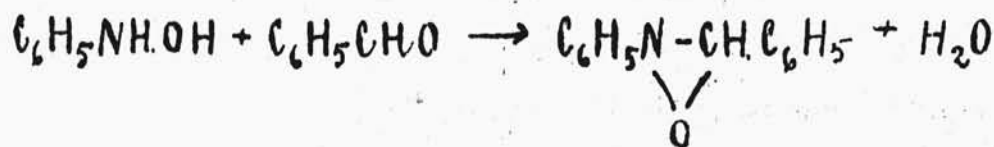
daje się stwierdzić za pomocą reakcji charakterystycznych:

1/ nitrozobenzol można wykryć za pomocą hydroksylaminy:



z powstałego związku można otrzymać przez działanie nań  $\alpha$  - naftolu barwnik azowy.

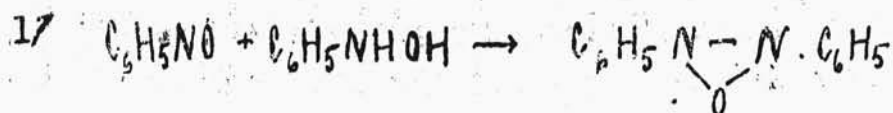
2/ fenylhydroksylaminę wykrywa się za pomocą aldehydu benzoowego:



benzylenofenylhydroksyloamina

(trudno rozpuszczalny związek)

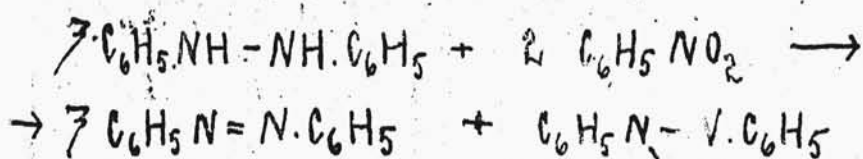
Przy elektroredukcji zachodzą jednak i reakcje poboczne:



azoksybenzol

/ Część więc produktów usuwa się z reakcji/.

2/



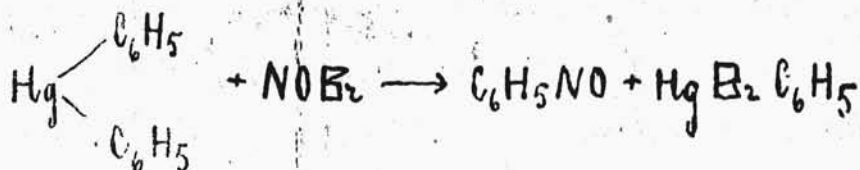
Hydrazobenzol i nitrobenzol reagują ze sobą, tworząc azobenzol i azoksybenzol.

Reakcje poboczne wpływają w dużym stopniu na zmniejszenie wydajności aniliny.

### Związki nitrozowe.

Grupy nitrozowej NO nie można wprowadzić do pierścienia benzolowego bezpośrednio, wskutek czego uciekamy się do drogi pośredniej, polegającej na działaniu:

1/ bromku nitrozylna na dwutlenylortęciowy związek

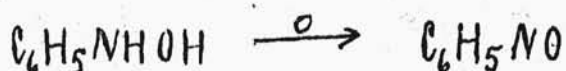


bromek fenylortęciowy

lub 2/ chlorku nitrozu na bromek fenylu - rtęciowy:



Można też otrzymać np. nitrozobenzol przez utlenienie fenylhydroksylaminy:

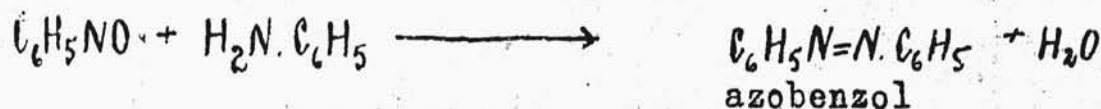


lub też przez utlenienie ostatniego produktu redukcji związków nitrowych - aniliny.

Są to ciała stałe, krystaliczne, bezbarwne; nitrozobenzol, stopiony /18°/ lub w roztworze eterowym, ma barwę zieloną. Zjawisko to tłumaczy się tem, że w stanie stałym cząsteczka jest w stanie polimeryzacji, w stanie stopionym lub w roztworze, rozszczepia się przechodząc w monomer.

Związki nitrozowe łatwo ulegają kondensacji:

1/ z aminami



2/ z fenylhydroksylaminą:



O reakcjach tych była mowa przy elektroredukcji związków nitrowych.

### Fenylhydroksylaminy.

Związki te będziemy nazywali a r y l o h y d r o - k s y l o a m i n a m i. /aryl - skrót wyrazu: aromatyczne/.

Są to produkty przejściowe przy redukcji związków nitrowych bądź nitrozowych. Ponieważ są czułe na działanie kwasów i alkalii, należy stosować środki redukujące obojętne np.  $Zn$  i  $NH_4Cl$  lub amalgamat glinowy i wodę, lub - zwłaszcza, jeśli chodzi o związki polinitrowe, -  $/NH_4/2S$  w alkoholowym roztworze.

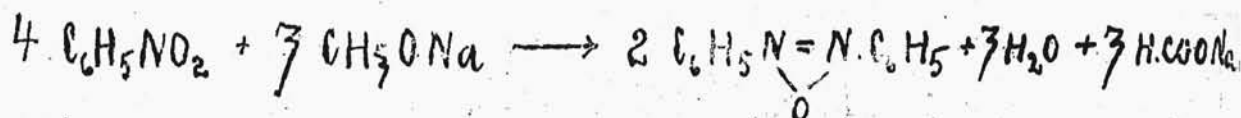
Związki te posiadają wybitne własności redukujące, utleniają się łatwo już na powietrzu, zwłaszcza wobec alkalii; tworzą się pewne ilości  $H_2O_2$ , działając na fenylhydroksylaminę, wskutek czego powstaje nitrozo - związek, a ten natychmiast kondensuje się do azoksy - związku.

azoksy - związek

---

Otrzymane po raz pierwszy w 1845 r. przez Zinina. Dla otrzymania azoksy - związków stosuje się jako środek redukujący alkoholowy roztwór  $NaOH$ , lub  $KOH$ ; alko-

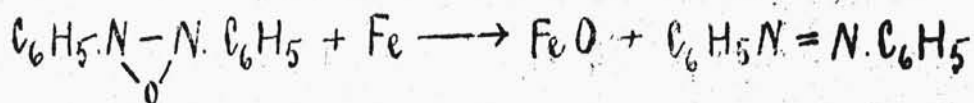
holan sodu lub potasu; utlenia się na sól kwasu odpowiedniego kosztem O związku nitrowego:



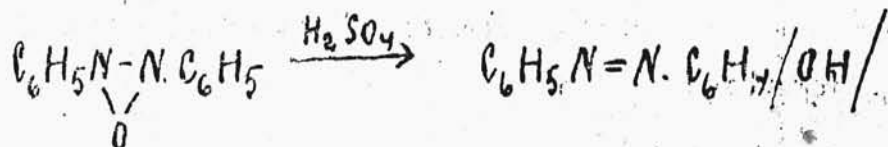
Zamiast wodzianu potasu można też użyć amalgamatu sodu w alkoholowym roztworze, lub Zn w roztworze alkoholowo-amoniakalnym.

Inna metoda polega na utlenianiu pochodnych aminowych lub azowych.

Właściwości. Azoksy - związki przez ogrzewanie z opilkami żelaznymi łatwo pozbywają się tlenu, przechodząc w związki azowe:



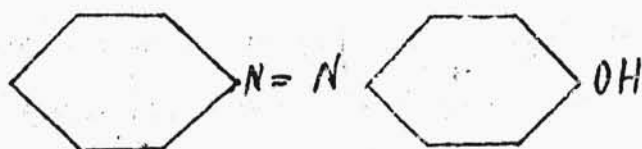
Przy słabym ogrzewaniu ze stężonym kwasem siarkowym powstają oksy - azo - związki izomeryczne:



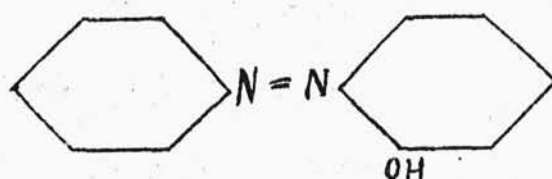
w których grupa OH. jest w para-pozycji względem N. Zachodzi tu przegrupowanie, polegające na tem, że O, łączący obydwie atomy azotu przechodzi do pierścienia ben-



zowego.

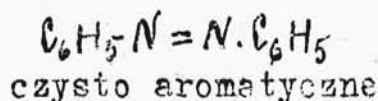
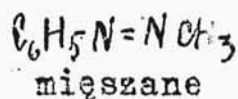


Takie same przegrupowanie zachodzi pod wpływem światła słonecznego, z tą tylko różnicą, że OH zajmuje wówczas ortopozycję względem N:

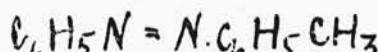
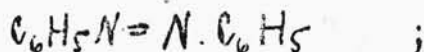


A z o - związki.

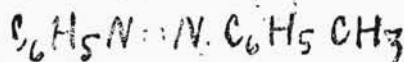
Azo - związki mogą być mieszane lub czysto aromatyczne:



Pośród czysto aromatycznych odróżniamy symetryczne i asymetryczne:



Przedstawicielem tych ostatnich jest fenyl - azo-toluoł!

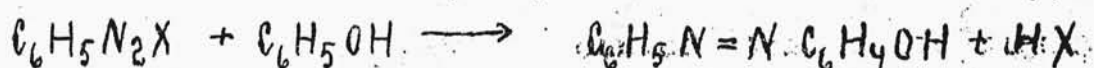
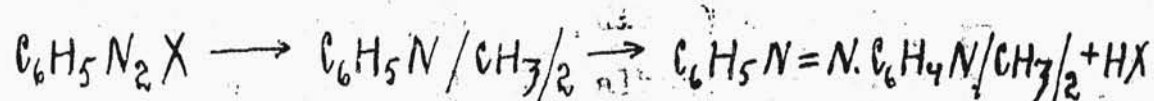


toż otrzymywania: 1/ przez redukcję azoksywiazków - ogrzewając je z opilkami żelaznymi /patrz własność: azoksywiazków/;

2/ przez redukcję nitro - związków zapomocą  $\text{SnCl}_2$  w roztworze  $\text{KOH}$  lub zapomocą amalgamatu sodowego, lub amalgamatu  $\text{Mg}$  w roztworze alkoholowym, lub  $\text{Zn}$  w roztworze alkalicznym.

3/ przez utlenienie aminów za pomocą  $\text{KMnO}_4$  w środowisku alkalicznym,

4/ najważniejsze, przez działanie soli dwuazonowych na trzeciorzędowe aminy lub też fenole:



benzoazofenol

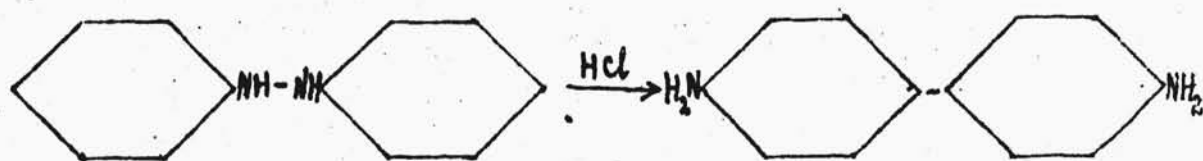
Produkty te odgrywają w przemyśle pierwszorzędną rolę, są bowiem cennymi barwnikami, od pomarańczowo - czerwonego do ciemno - czerwonego koloru. Nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast łatwo rozpuszczalne w alkoholu, eterze i benzolu. Z kwasami łączą się trudno. Przez redukcję powstają hydrazo - związki, a następnie przy silniejszej redukcji - anilina. -

#### Hydrazo - związki.

Otrzymuje się je przez łagodną redukcję związków ni-

trowych, azowych lub azeksy - związków - drogą elektrolityczną /elektroredukcji/, lub stosując, jako środki redukcyjne,  $Z_n$  w alkoholowym roztworze,  $KOH$  lub  $NH_4/S$ .

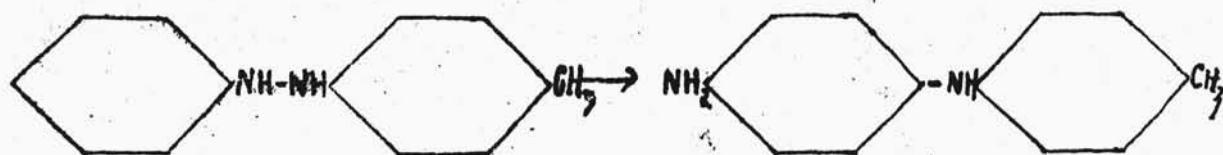
Hydrazobenzol  $C_6H_5NH-NH.C_6H_5$  otrzymany został poraz pierwszy przez Hoffmana w 1863 r. Pod wpływem kwasów mineralnych następuje w związku tym przegrupowanie:



(2 amino - 2 fenyl)benzydyna

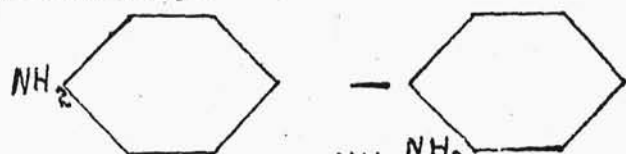
które, jak widać polega na tym, że grupy  $NH$  przewędrują w pozycję para, przyczem dołączają się doń wodory. Przegrupowanie takie nosi nazwę benzydynowego. Przegrupowanie takie nie może mieć miejsca, jeśli wodory w para pozycji względem grupy hydrazowej są zajęte.

W pewnych wypadkach zachodzi inny rodzaj przegrupowania, mającego charakter połowiczny i noszącego stąd nazwę semi d y n o w e g o :



Przegrupowanie to prowadzi do powstawania pochodnych dwufenyloaminów i na tej podstawie otrzymuje się je też w przemyśle.

Przy przegrupowaniu benzydynowym może też powstać izomer benzydynowy: d w u f e n y l i n albo o.p. dwuaminodwufenyl



gdzie jedna z grup  $NH_2$  zajmuje pozycję orto. Otrzymuje się te związki przez działanie na hydrazozwiązki kwasem solnym.

### ZWIĄZKI FOSFORU I ARSENU

Analogicznymi do związku  $C_6H_5NO_2$  - nitrobenzolu, są związki:

$C_6H_5PO_2$  fosfinobenzol

$C_6H_5AsO_2$  arsinobenzol

Tak samo analogicznymi do azobenzolu

są: fosfo - benzol  $C_6H_5P=P.C_6H_5$

i arsenobenzol  $C_6H_5As=As.C_6H_5$

do aniliny  $C_6H_5NH_2$

fenylofosfina  $C_6H_5PH_2$

fenylarsina  $C_6H_5AsH_2$