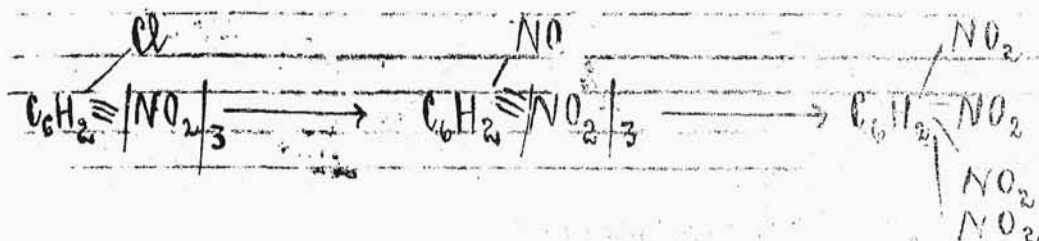


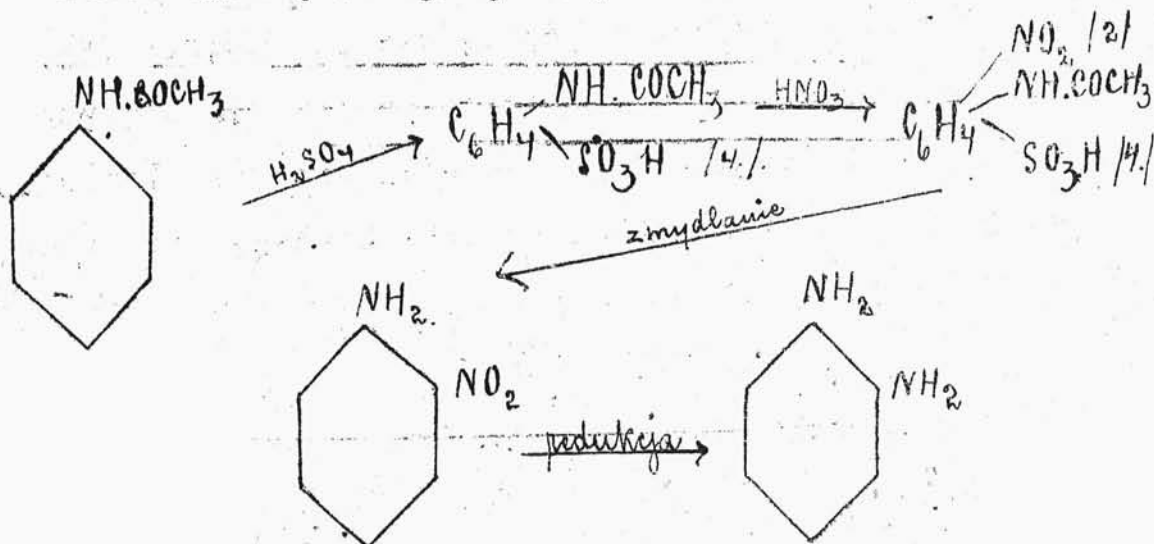
Czteropodstawioną pochodną nie daje się już otrzymać metodą zwykłą, a otrzymuje się z chlorku pikryny przez działanie hydroksylaminą i przez łagodne utlenienie:



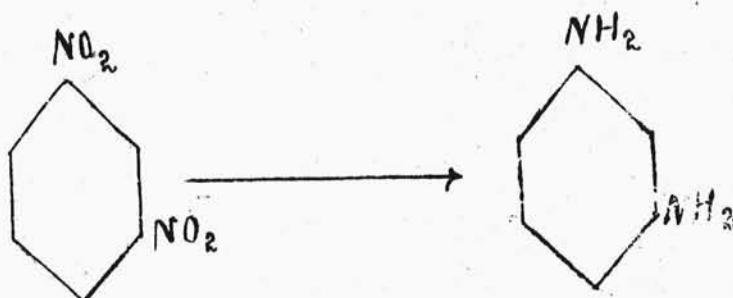
2 nitroso-2 nitrobenzyl 4-nitrobenzyl.

### Związki wieloaminowe.

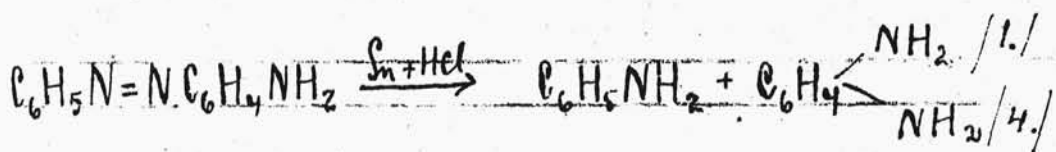
Fenylgnodwuaminy. Orto-fenylgnodwuaminę otrzymuje się z acetanilidu:



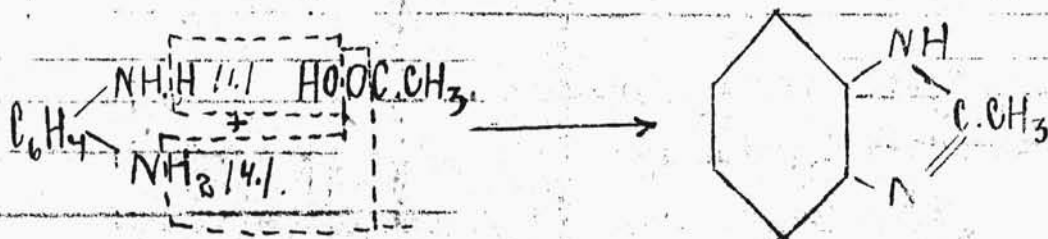
M e t a - fenylenodwuaminę otrzymuje się przez redukcję dwinitrofenolu:



P a r a - fenylenodwuaminę otrzymuje się przez redukcję aminoazobenzolu:

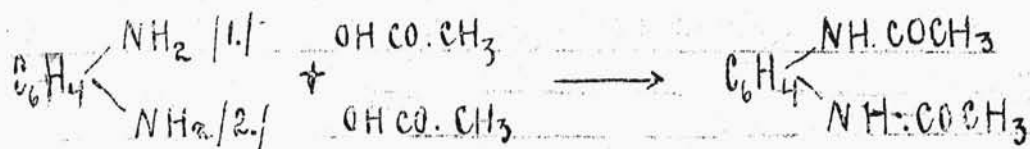


Powyższe 3 izomery różnią się zasadniczo od siebie ze względu na chemiczne zachowanie się względem różnych odczynników. Tak więc orto-fenylenodwuamina daje z  $\text{CH}_3\text{COOH}$  produkty kondensacji, t.zw. anhydrozasady - czyli imidazole:



gdy meta i para dwuaminy (i jednoaminy) dają produkty

o charakterze obojętnym i zawierające tlen:



,2 dwuketonami dają ortodwuaminy produkty kondensacji, - chinoksaliny, - które z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dają ciemno czerwone zabarwienie:



Działanie aldehydów prowadzi do aldehydów:



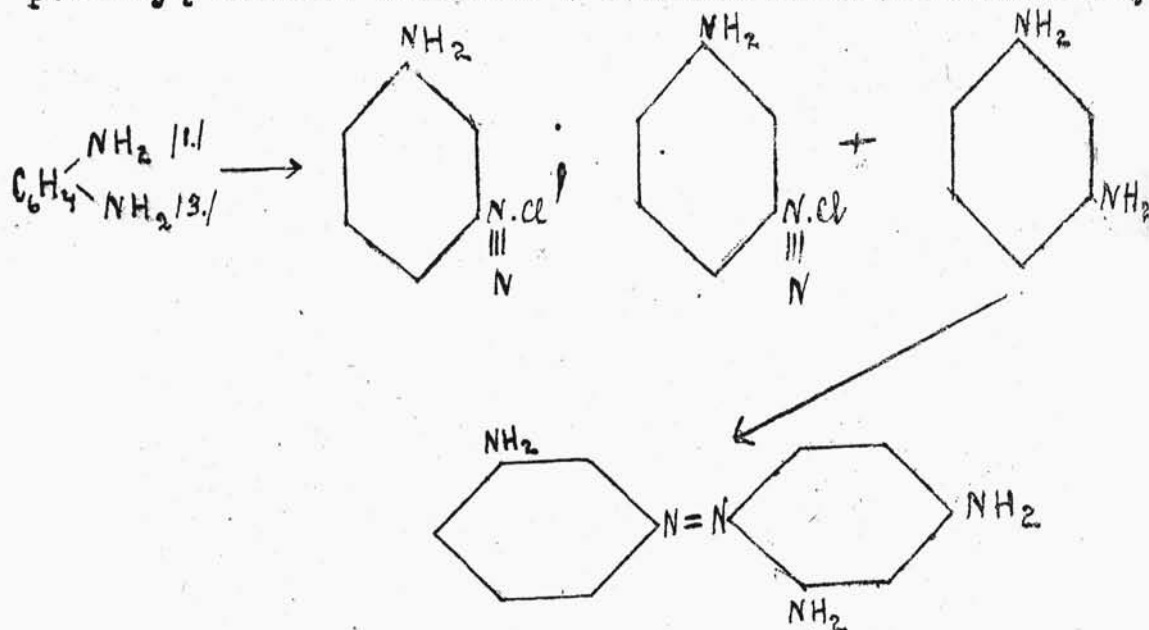
Aldehydyny otrzymane z orto-dwuamin mają charakter zasadowy i, gotowane z  $\text{HCl}$ , nie rozkładają się (odróżnienie od meta, para - i jednoamin).

Z  $\text{HNO}_2$  dają ortodwuaminy t.zw. azimidy, które w

odróżnieniu od z meta i para-dwuaminy otrzymanych dwu-azowych związków są ciałami trwałymi, nie ulegającymi rozkładowi:



Inaczej zachowują się meta-dwuaminy; jeśli niema nadmiaru  $\text{HNO}_2$  (działa się  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$  na chlorowodorek powstają wówczas barwniki o budowie aminoozobenzolowej



3-amino-azo-benzol

(Brunat Bismarka)

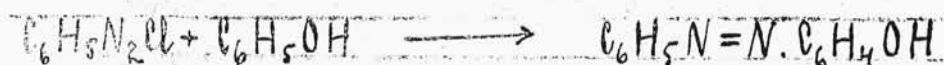
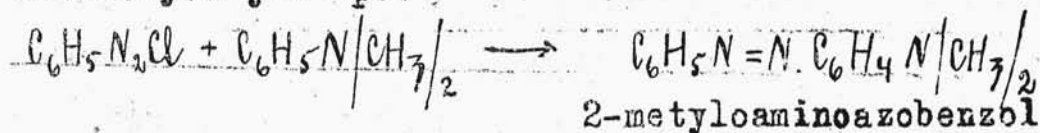
Meta-fenyleno-dwuamina jest zatem czułym odczyn-

nikiem na  $\text{HNO}_2$  (brunatne zabarwienie).

Dla para - dwuamin charakterystyczną jest reakcja z  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{FeCl}_3$  - przyczem powstają niebieskie, względnie fioletowe barwniki (błękit metylenowy.)

### Barwniki azowe.

Barwnikiem nazywa się ciało, posiadające zdolność farbowania włókien bądź roślinnych, bądź zwierzęcych. Nie każde ciało zabarwione jest barwnikiem. Tak np. azobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{C}_6\text{H}_5$  jest ciałem zabarwionym, jednakowoż nie barwi trwale tkaniny. Właściści farbowania posiadają natomiast pochodne związków dwuazowych jak np.:



### oksyazobenzol

Istnieje ścisły związek między zdolnością farbowania a składem chemicznym danego ciała. Według Witta, zdolność farbowania danego związku uwarunkowana jest jednocześnie obecnością w cząsteczce dwójakiego rodzaju grup:

- 1) grup c h r o m o f o r o w y c h:  $\text{NO}_2, \text{NO}, -\text{N}=\text{N}-, \text{CH}=\text{C}$
- 2) " a u k s o c h r o m o w y c h:  $\text{NH}_2, \text{OH}$ .

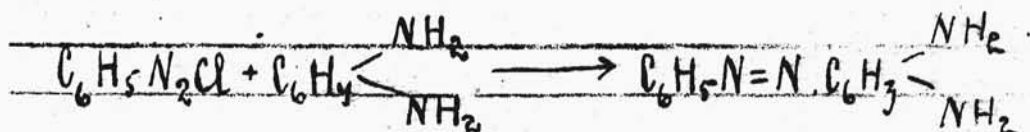
Jeśli w cząsteczce obecne są tylko grupy chromoforowe, to ciało takie może być barwnem (c h r o - m o g e n y), ale nie jest jeszcze barwnikiem, jeśli natomiast dodać grupy auksochromowe, to chromogen staje się barwnikiem.

Farbowanie ma na celu utrwalenie barwnika na włóknie, tak, aby nie można go było usunąć (wodą lub mydłem). Według ogólnie przyjętej teorii, utrwalenie to polega na tem, że między barwnikiem a częściami składowymi włókna zachodzi reakcja chemiczna np. między grupami kwasowymi włókna i grupami zasadowymi barwnika. Nie zawsze jednak barwnik daje się bezpośrednio utrwalić na włóknie; należy to nie tylko od samego barwnika, ale i od rodzaju włókna. Tak np. cały szereg barwników, barwiących bezpośrednio włókna zwierzęce (wełnę, jedwab) nie barwi włókien roślinnych (bawełna). W ostatnim wypadku (barwniki p o - ś r e d n i e) utrwała się barwnik za pośrednictwem t.zw. z a p r a w, t.j. związków chemicznych, łączących się łatwo zarówno z włókniem jak i barwnikiem i łatwo rozkładających się. Takimi zaprawami są octan glinu, żelaza, chromu i t.p. Napojoną roztworem jednej z wymienionych soli tkaninę poddaje się działaniu

gorącej pary, która powoduje hydrolizę  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ , przyczem wydziela się na włóknie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , w postaci bardzo rozdrobnionej. Teraz poddaje się włókna działaniu barwnika, który łączy się ze znajdującym się we włóknie wodorotlenkiem, dając t.zw. laki, nierozpuszczalne połączenia tlenków metali z barwnikami. Istnieje też metoda wytwarzania barwnika bezpośrednio na włóknie. Według innej teorii, farbowanie polega na absorpcji, na rozpuszczaniu się barwnika we włóknie.

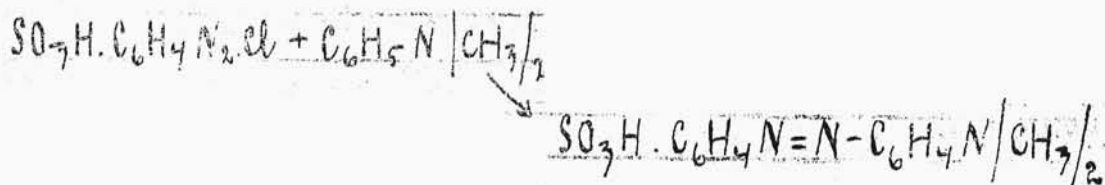
Przez odpowiednie połączenie grup chromoforowych i auksochromowych otrzymuje się cały szereg barwników o wszystkich barwach widma. Zwiększona ilość grup alkilowych w stosunku do fenyłowych.

Chryzoidyna jest dwuaminoazobenzolem, otrzymuje się z chlorku 2-azobenzolu i metafenyłodwuaminy:



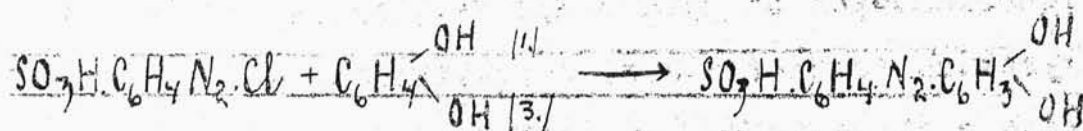
Heljantyna (metyloranż) - barwnik pomarańczowo-żółty, służy jako indykator; pod wpływem kwasów daje zabarwienie czerwone, pod wpływem zasad

żółte. Otrzymuje się z chlorku kwasu benzołodwiazosulfonowego i dwumetyloaniliny:



Jest to kwas benzołosulfonowy azodwumetylo - aniliny.

**Żółć rezorcynowa.** (Kwas dwuoksyazobenzolosulfonowy) otrzymuje się z chlorku kwasu benzoło-dwiazosulfonowego i rezorcyny:



Grupa dwiazowa należy do energicznych chromoforów. W celu otrzymania barwnika w stanie stałym, poddaje go się wysalaniu; barwnik strąca się w postaci osadu i jako pasta idzie do handlu.

### Kwasy wielozasadowe.

(grupa karboksylowa w rdzeniu)

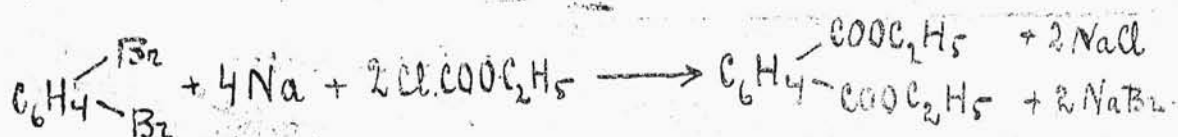
Kwasy ftalowe  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  mają ważne znaczenie teoretyczne i praktyczne; teoretyczne - ze względu na to, iż grupy karboksylowe są produktem utlenienia łańcuchów bocznych pochodnych benzolu, wskutek czego z



rodzaje otrzymanego kw. ftalowego (orto, meta czy para) można określić budowę tychże pochodnych; praktyczne - jako produkty, służące do fabrykacji barwników, stosowanych w przemyśle od lat 40.-

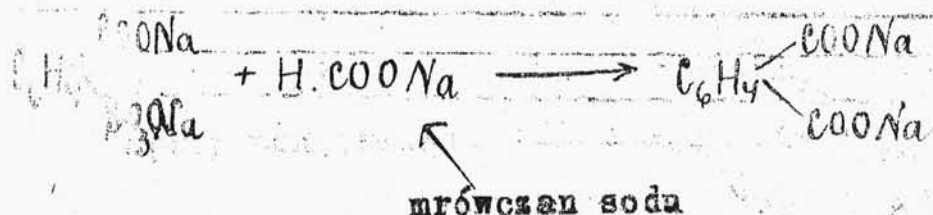
Ogólne metody otrzymywania:

1) Według modyfikacji metody Würtza:

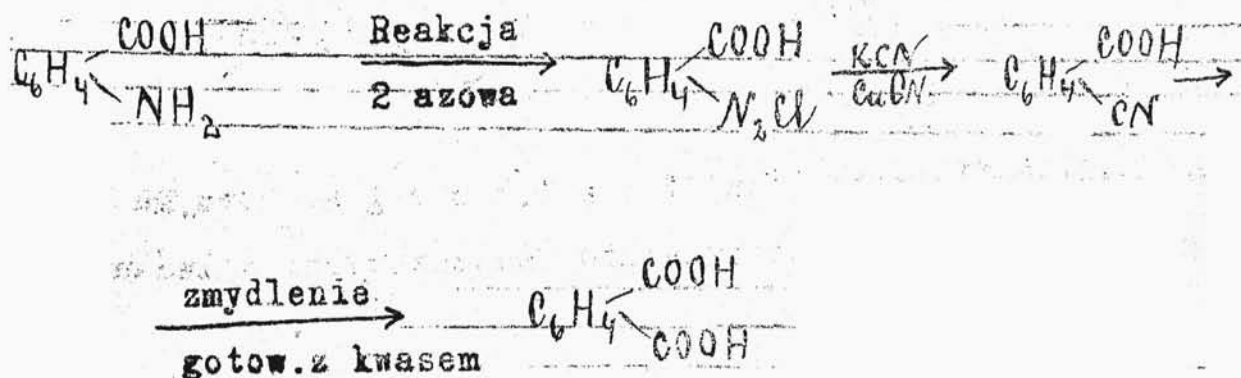


ester kw. ftalowego

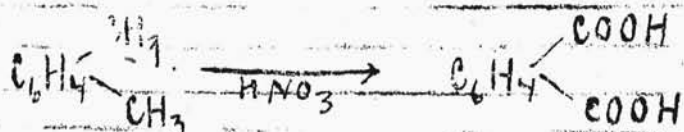
2) przez zastąpienie grupy  $\text{SO}_3\text{H}$  grupą karboksylową:



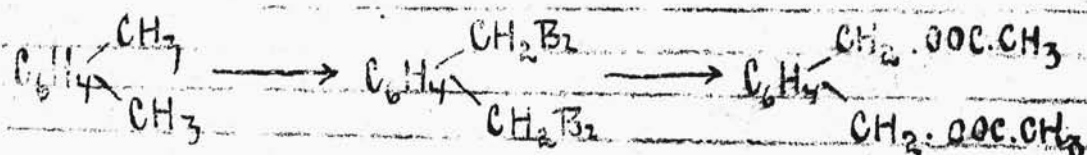
3) przez przeprowadzenie grupy  $\text{HN}_2$  w grupę karboksylową:



4) przez utlenienie pochodnych benzolu lub homolo-  
gów o kilku (dwu) łańcuchach bocznych:

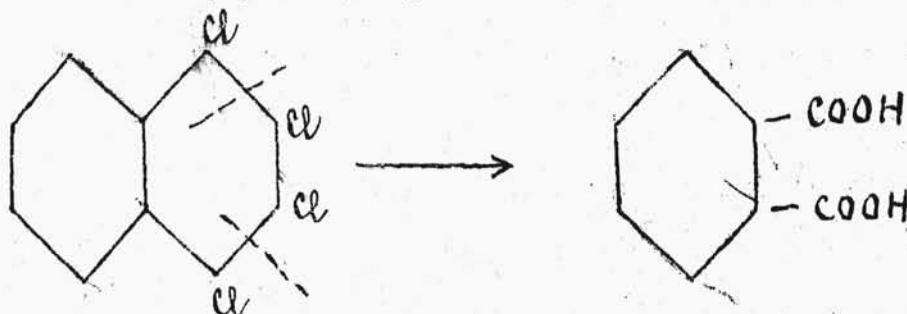


Niekiedy jest praktyczniej ze względu na więk-  
szą wydajność - przed utlenieniem wprowadzić do łańcu-  
cha bocznego Br, przez gotowanie z octanem sodu w al-  
kohol. roztworze zastąpić Br grupą acetylową i powsta-  
ły w ten sposób ester utlenić:



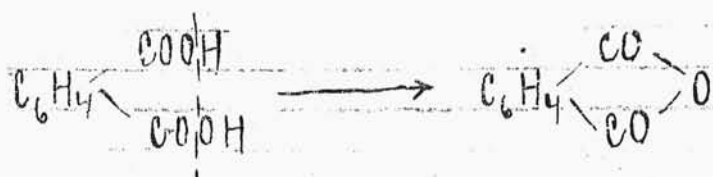
Metody specjalne:

Kwas o r t o f t a l o w y otrzymuje się przy  
utlenieniu chlorowcopochodnych naftaliny; następuje  
rozerwanie się jednego pierścienia:



Pochodne kwasu meta (izo) f t a l o w e g o otrzymu-  
je się syntetycznie ze związków tłuszczowych: z kwasu





Kwasy ftalowe łatwo ulegają hydrogenizacji przez działanie amalgamatu sodu w alkalicznym roztworze, przy czem powstają kwasy hydroftalowe.

K w a s f t a l o w y (orto) otrzymuje się technicznie przez utlenienie naftalinu bardzo stężonem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wobec  $\text{HgSO}_4$  w  $t^\circ 300^\circ$  (metoda Sappera; patent niemiecki 91202).

Łatwo sublimuje, nie posiada stałego punktu topnienia; służy do fabrykacji barwników i do syntezy indyga.

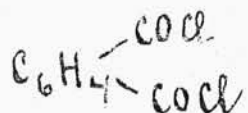
Przy ogrzewaniu z wapnem do  $300^\circ - 350^\circ$  daje częściowo kwas benzoowy, przez destylację z wapnem - benzol.

B e z w o d n i k f t a l o w y otrzymuje się przez topienie kw.ftalowego.

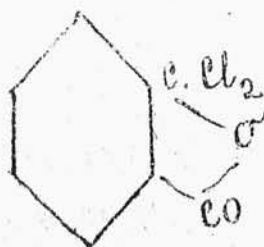


Przyciąga silnie wodę.

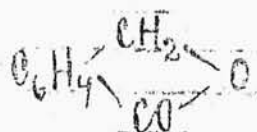
Pięciochlorek fosforu, działając na kwas ftalowy, nie daje, jakby się należało spodziewać, związku o wzorze:



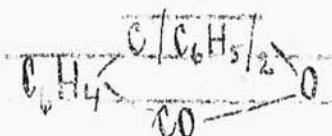
a chlorek ftalilu o wzorze:



który przez redukcję ( $\text{Zn} + \text{HCl}$ ) przechodzi w ftalid (I) a pod wpływem benzolu w ftaliofenen (dwufenylftalid) (II),

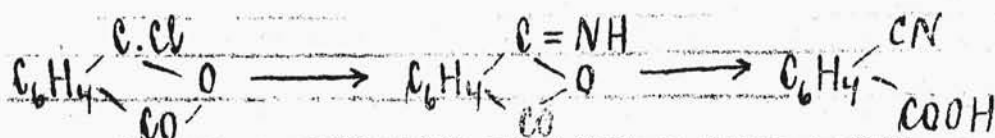


I.



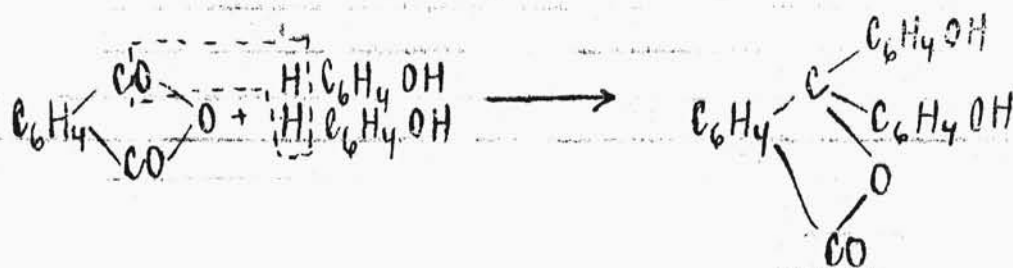
II.

zaś pod wpływem amoniaku w kwas cjanooortobenzoesowy



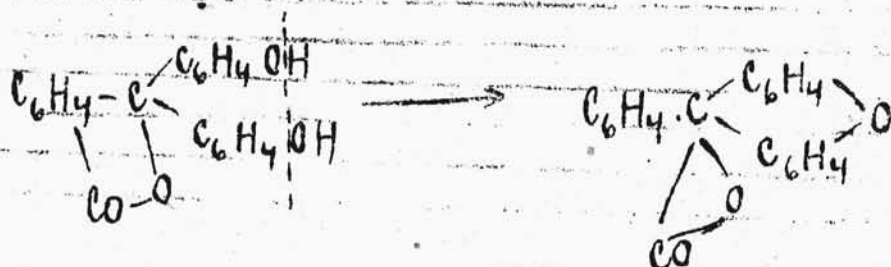
Ftalid pod wpływem NaOH, a następnie kwasu, przechodzi w kwas o k s y m e t y l o b e n z o e s o w y, co potwierdza jego budowę.

Pod wpływem fenoli powstają z bezwodnika ftalowego barwniki ftaleinowe, t.zw. ftaleiny:

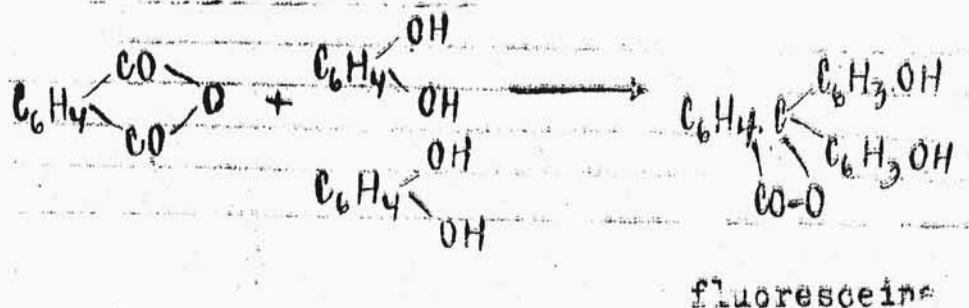


### fenoloftaleina

Barwnik ten stosowany bywa w alkalimetrii, jako wskaźnik; z NaOH daje czerwone zabarwienie. Obok fenoloftaleiny powstaje, - przez odjęcie w grupie fenolowej fenoloftaleiny 1 cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  - /jako produkt poboczny/ - f l u o r e n:



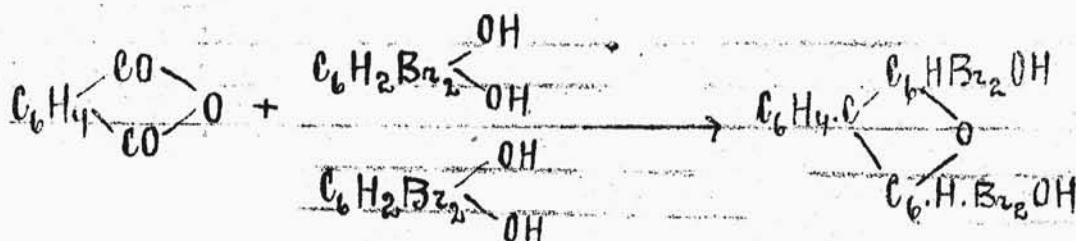
Przy ogrzewaniu z rezorcyną w obecności  $H_2SO_4$  bezwodnik ftalowy daje f l u o r e s c e i n ę, (rezorcynoftaleina), barwnik o charakterystycznej fluorescencji:



Fluoresceina z  $NaOH$  daje fluorescencję zieloną.

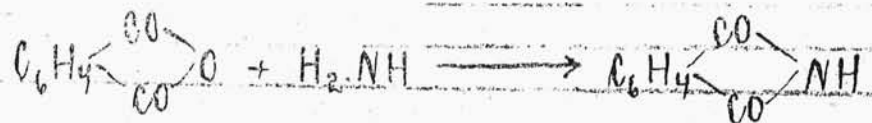
Z pochodnych godnemi uwagi są bromo- i aminopochodne

E o z y n a - barwnik, stosowany do farbowania jedwabiu i wełny, otrzymuje się przez działanie na bezwodnik ftalowy dwubromorezorcyną:

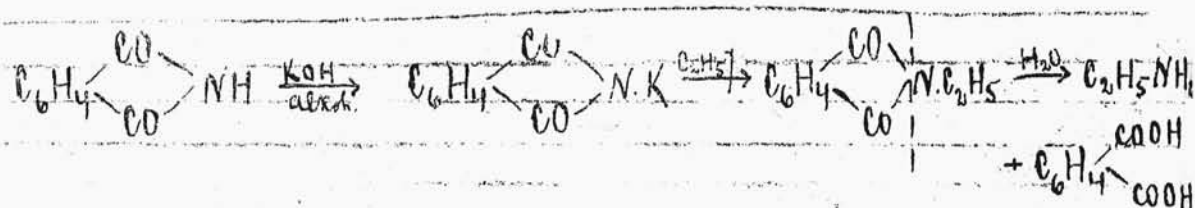


eozyna

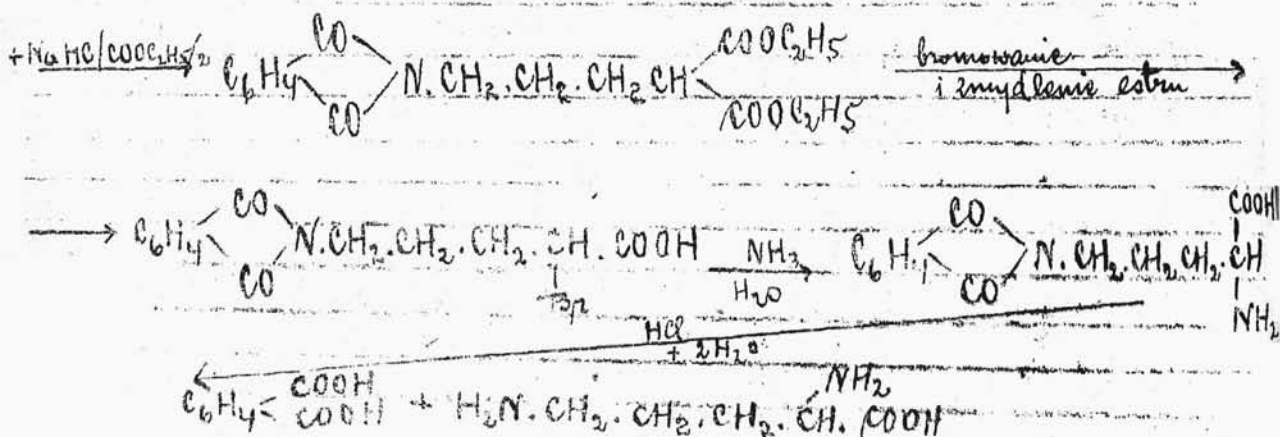
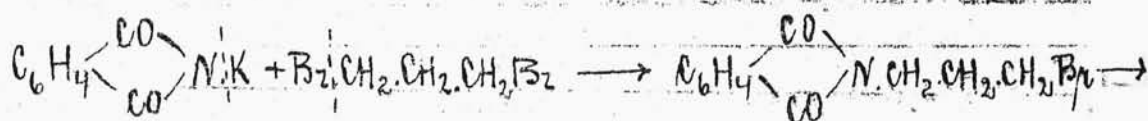
F t a l i m i d otrzymuje się z bezwodnika ftalowego przez działanie nań amonjakiem:



Jest produktem wyjściowym dla otrzymania czystych amin pierwszorzędowych (wolnych od II i III rzędowych);



E. Fischer użył ftalimidu, jako produktu wyjściowego do otrzymania aminokwasów:

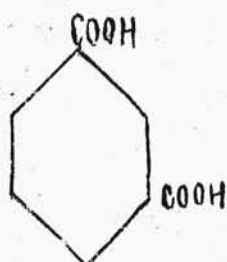


ORNITYNA - pochodna kw. walerjanowego.

Kwas izoftalowy otrzymuje się przez utlenienie metakсылolu alkohol. roztworem  $\text{KMnO}_4$  lub



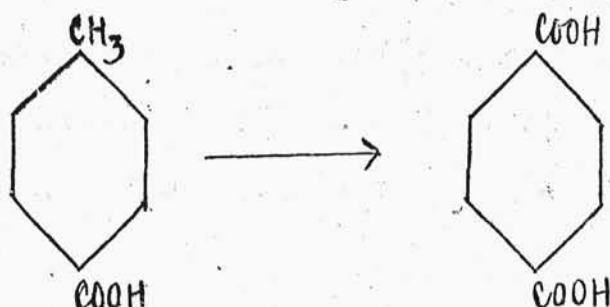
kalafonii kwasem azotowym. Sól barowa kwasu izofta-



lowego jest w wodzie łatwo rozpuszczalna (odróżnienie od kw.orto- i tere - ftalowego); ester dwumetylowy jest ciałem stałym, krystalicznym (odróżnienie od kwasu ortoftalowego,

którego ester dwumetylowy jest ciekłym).

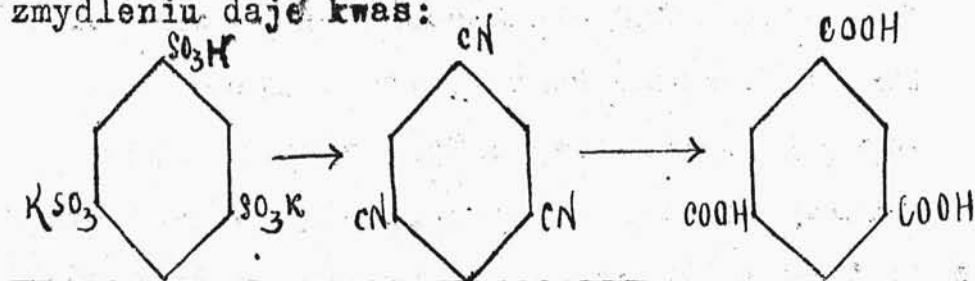
Kwas tereftalowy otrzymuje się przez utlenienie kwasu paratoluilowego:-



Powstaje, między innymi, przy utlenianiu olejku terpentynowego.

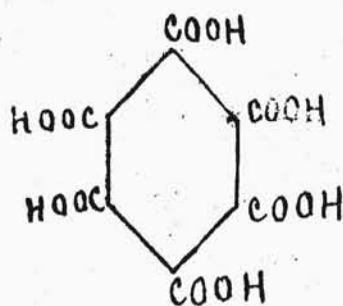
### Kwasy trójjasadowe

Kwas trójmetylowy (1,3,5) otrzymuje się z soli potasowej kwasu benzolo-trójsulfonowego przez przeprowadzenie takowej w nityl, który po zmydleniu daje kwas:



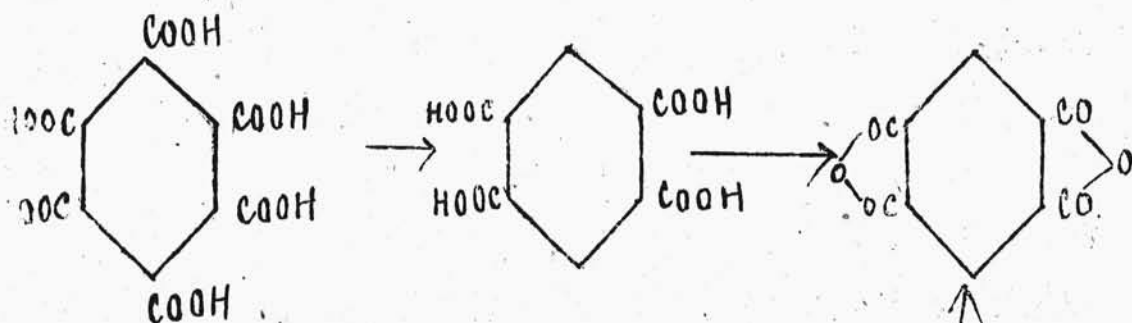
Otrzymuje się go przez polimeryzację 3 cząsteczek kwasu propiolowego  $\text{HC} \equiv \text{C}-\text{COOH}$

**K w a s m e l i t o w y** (benzolo - 6 karbonowy)



otrzymuje się z minerału, zwanego miodowcem, który jest solą glinową tego kwasu  $[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{Al}_2 + 8\text{H}_2\text{O}]$  i który napotyka się w pokładach węgla brunatnego. Syntetycznie otrzymuje

się przez utlenienie 6-metylobenzolu, lub przez utlenienie otrzymanego drogą chemiczną bezpostaciowego węgla nadmanganianem w alkalicznym roztworze. Przy destylacji traci łatwo  $2\text{CO}_2$  i  $3\text{H}_2\text{O}$  i przechodzi w bezwodnik kwasu pyromelitowego:

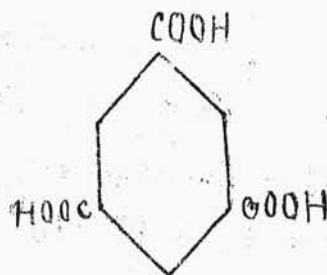
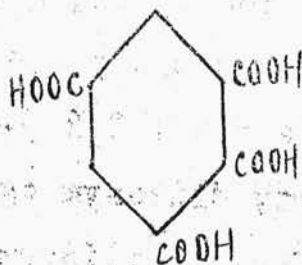
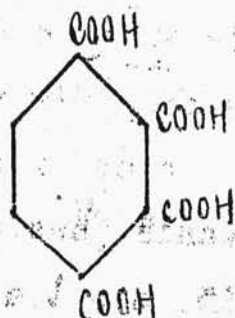


**kw. pyromelitowy**

bezwodnik kw. pyromelitowego.

Przez destylację z  $\text{CaO}$  można odszczepić wszystkie grupy  $\text{COOH}$  i otrzymać benzol. Pod wpływem amalgamatu sodowego, kwas melitowy ulega łatwo hydrogenizacji (w amonjalkalnym roztworze), przechodząc w kwas sześćhydromelitowy, który przez ogrzewanie ze stężonym

$H_2SO_4$  rozkłada się na 3 kwasy:



kw. prenitowy      kw. melofanowy      kw. 3-mezynowy.

Na podstawie otrzymania kwasu melitowego przez utlenienie czystego węgla bezpostaciowego i na porównaniu procesu tego z otrzymaniem kwasu ftalowego z naftaliny, możnaby wyprowadzić budowę cząsteczki węgla. Przy otrzymywaniu kwasu ftalowego z naftaliny jeden pierścień ulegał rozrywaniu, przyczem następowało utlenienie do 2 grup  $COOH$ . Przy otrzymywaniu kw. melitowego powstaje 6 grup  $COOH$ ; możnaby zatem przypaścić, iż 3 pierścienie ulegają przerywaniu, przy czem każdy z nich utlenia się do 2 grup karboksylowych; że zatem w cząsteczce węgla bezpostaciowego znajdują się kompleksy tego rodzaju:

