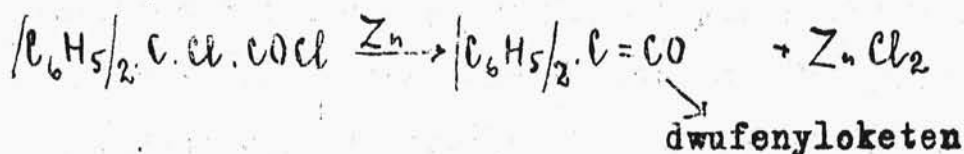
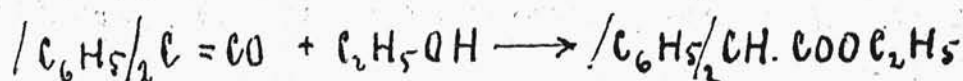
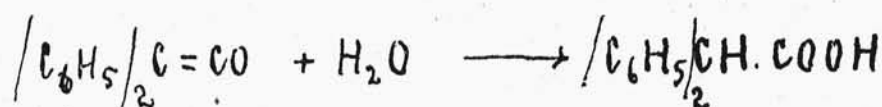


Otrzymał je Staudinger w 1905 r. z chlorku kwasu dwufenylochlorooctowego:

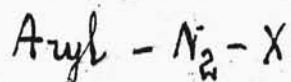


Ze względu na charakter nienasycony, łatwo ulegają reakcjom przyłączenia:



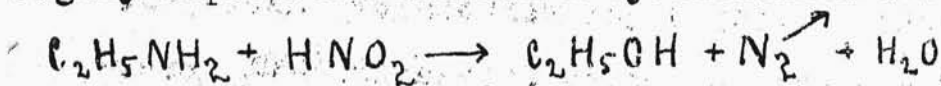
Z w i ą z k i d w u a z o w e.

Otrzymał je po raz pierwszy Griess w 1858 r. przez działanie HNO_2 na aminy szeregu benzolowego. Są to związki o ogólnym wzorze:

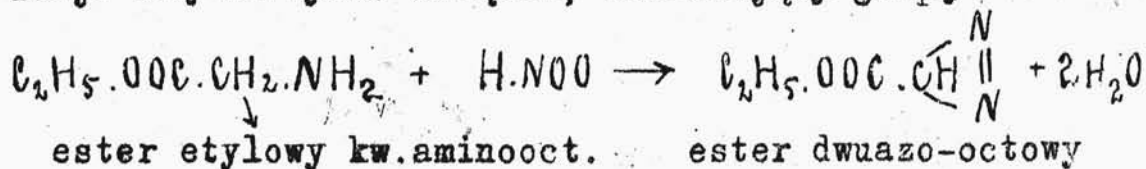


posiadające, jak widać kompleks dwa atomów N, przyłączający z jednej strony rodnik aromatyczny /aryl/, z drugiej - atom lub grupę atomów jednowartościowych nieorganicznych.

Aminy alifatyczne pod wpływem HNO_2 wytwarzają z reguły odpowiedni alkohol z wydzieleniem azotu i wody:

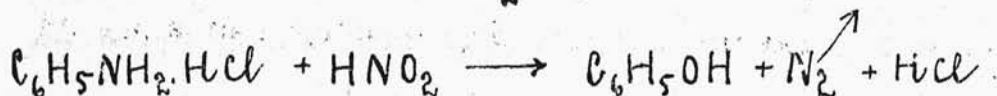


i tylko w wyjątkowych wypadkach udaje się utrzymać związek, zawierający grupę $-\text{N}=\text{N}-$:

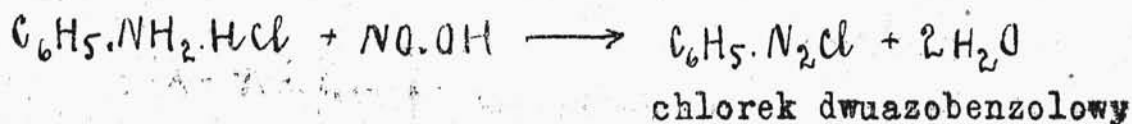


Związek ten pod wpływem wody łatwo przechodzi w ester kwasu glikolowego $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC.CH}_2\text{OH}$

Podobnie ma się rzecz z aminami aromatycznymi, o ile działać na nie HNO_2 w t° normalnej:



Jeżeli jednak działać HNO_2 w t° możliwie niskiej, poniżej 0° , to daje się otrzymać z e w s z y s t k i c h a m i n p i e r w s z o r z ę d o w y c h związki, zawierające grupę $-\text{N}=\text{N}-$



Podobnie zachowuje się każda inna sól aniliny:



W celu wyprowadzenia wzoru strukturalnego związków dwuazowych, Bamberger i inni uczeni rozumowali w sposób

następujący:

W chlorowodoru aniliny pięciowartościowy azot jest związany z 3 atomami H; przez działanie HNO_2 wprowadza się atom N na miejsce 3 atomów H; wzór strukturalny związku dwuazowego musi być zatem następujący:



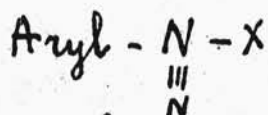
chlorowodorek aniliny

chlorek benzolo-dwu-
azenowy.

Związki dwuazowe dzielą się, według Hantscha na 2 wielkie grupy:

1. Związki o ogólnym wzorze:

Sole dwuazonowe

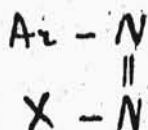


Są to sole dwuazowe o własnościach, zbliżonych do soli amonowych;

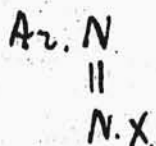
II. Związki o ogólnym wzorze $\text{Ar}_2 - \text{N} = \text{N} - \text{X}$,

mogące występować w dwu stereoizomerycznych odmianach:

a/ związki syn - dwuazowe, - nietrwałe:



b/ związki anti - dwuazowe - trwałe

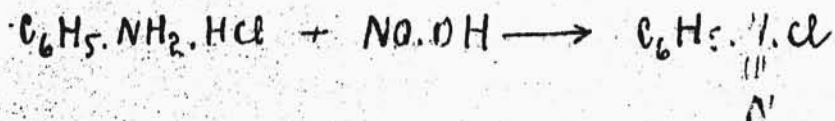


I. S o l e d w u a z o n o w e .

W praktyce laboratoryjnej i fabrycznej otrzymuje się je w ten sposób, że do soli aminów dodaje się nadmiaru HCl i na oziębioną mieszaninę działa się teoretyczną ilością NaNO_2 , nie stosując wolnego kwasu azotowego:



Wytwarzający się kwas azotawy działa in statu nascendi na sól aminową:

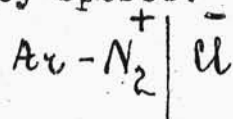


Reakcja ta wymaga stałego oziębiania i dokładnego teoretycznego obliczenia ilości reagentów.

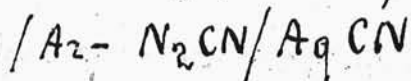
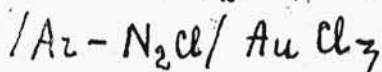
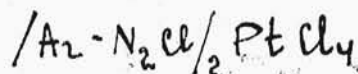
Tą drogą otrzymuje się sole rozpuszczalne w celu otrzymania soli nierozpuszczalnych, stosuje się roztwór alkoholowy soli aminowych. W praktyce otrzymywanie soli dwuazotowych w stanie stałym nie stosuje się, a ponieważ reakcja ta jest wysoce niebezpieczną ze wzglę-

du na wybuchowy charakter rozkładu tych soli w stanie stałym.

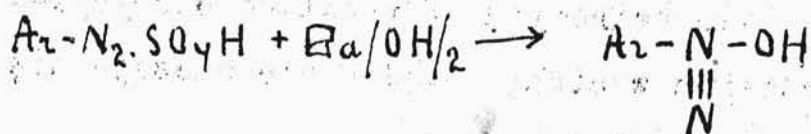
Są to ciała krystaliczne, bezbarwne, w wodzie łatwo, w alkoholu trudniej rozpuszczalne, nierozpuszczalne natomiast w eterze. W stanie suchym łatwo ulegają eksplozji. Wodne roztwory mają odczyn obojętny. Kompleks N_2Cl złączony jest z węglem pierścienia benzołowego, przyczem zachowuje się ze wszelkich przemianach jak jon elektrododatni. Sole te są zdysocjacje w następujący sposób:



podobnie jak sole metali alkalicznych. Ta sama wspólna cecha uwydatnia się przy tworzeniu związków złożonych:

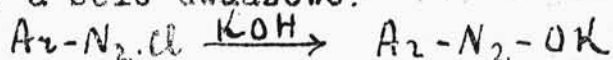


Przez działanie na sole dwuazonowe wodorotlenkami otrzymuje się odpowiednie wodorotlenki dwuazonowe o właściwościach silnie zasadowych:



wodorotlenek benzołodwuazonowy

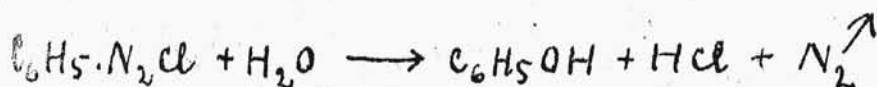
Z silnemi jednakże alkaljami nie powstają wodorotlenki, a sole dwuazowe:



Reakcja ta zachodzi nawet w roztworach rozcieńczonych.

Sole dwuazonowe są nadzwyczaj podatne do wszelkiego rodzaju przemian, przyczem w jednych następuje rozkład z całkowitym wydzieleniem N w innych azot pozostaje w cząsteczce. Do pierwsz. j grupy należą przemiany następujące:

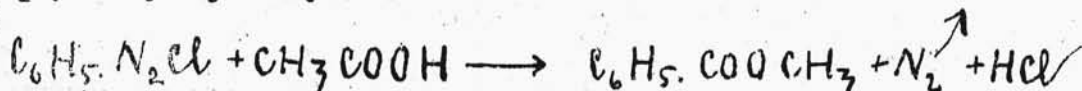
1/ Zastąpienie N_2 grupą OH następuje przy dłuższym *staniu* wodnych roztworów już w t^0 zwykłej, lub przez ich gotowanie:



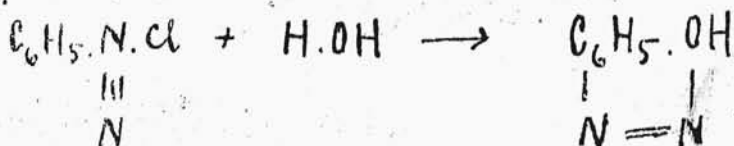
2/ przez gotowanie z alkoholem powstaje eter fenolo-etylowy



3/ Przez działanie kw.octowego zastępuje się N_2 grupą oksyacylową:

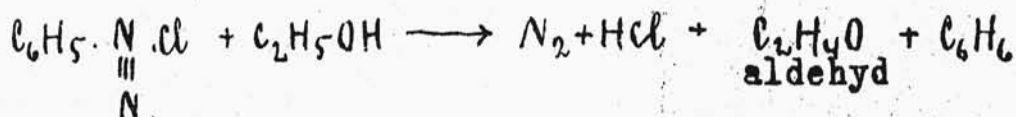


Reakcje powyższe przebiegają w 2 fazach; w pierwszej fazie pod wpływem wody, powstają syn - dwuazowe związki:



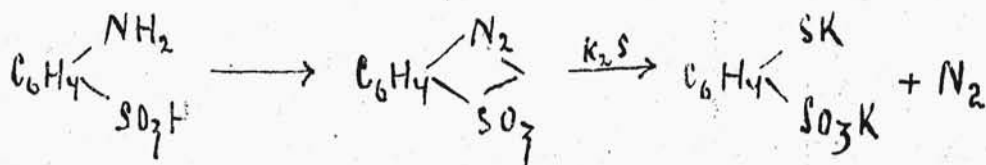
które, jako nietrwałe, natychmiast się rozkładają, wydzielając N_2 pozostała zaś grupa reaguje dalej np. z alkoholem /2/ lub kwasem /3/

4/ Kompleks dwuazowy daje się zastąpić w pewnych warunkach przez H przez działanie alkoholu, który utlenia się na aldehyd:

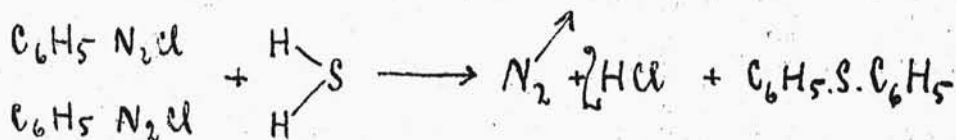


Istnieje więc możność przejścia od związków dwuazowych do ciał macierzystych - węglowodorów.

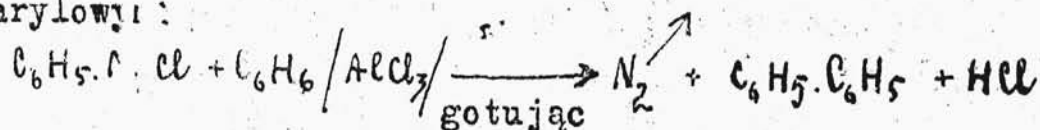
5/ Zastąpienie grupy dwuazowej grupą SH · uskutecznia się, stosując kwas sulfanilowy:



6/ Zastąpienie grupą siarko - aryłową uskutecznia się za pomocą H_2S :

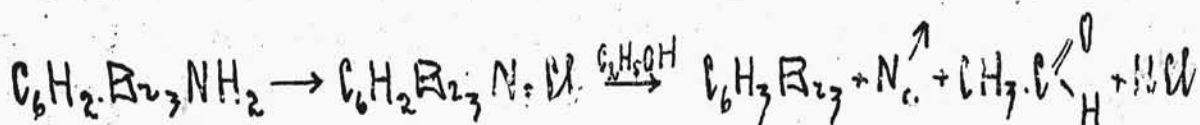


7/ Można też grupę N_2 nastawić wprost rodnikiem aryłowym:



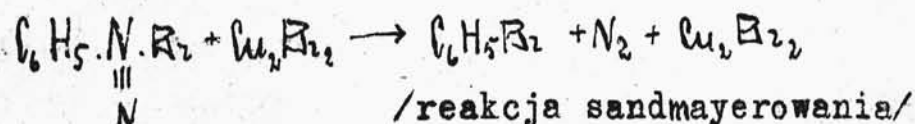
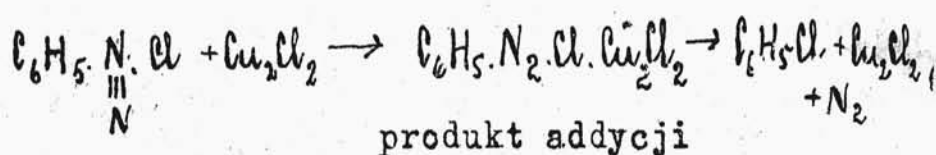
dwufenyl

Z trójbromo-aniliny przez dwuazowanie i gotowanie następnie z alkoholem otrzymuje się aldehyd octowy przy jednoczesnym wydzieleniu N_2 :



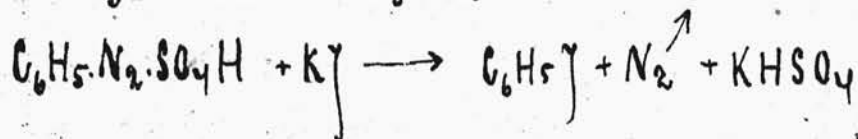
8/ Kompleks 2 azotów daje się też zastąpić przez chlorowce:

a/ metoda Sandmeyerera przez działanie Cu_2Cl_2 lub Cu_2Br_2 :



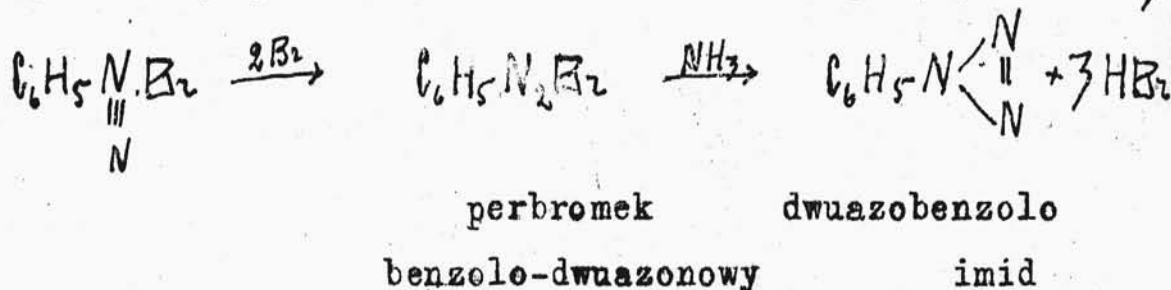
b/ metodą Gattermana, stosując pyłek miedziowy.

Jeśli chodzi zatem o przeprowadzenie soli dwuazonowej w odpowiednią chlorowcopochodną, poddaje się ją "sandmajerowaniu", t.j. gotuje się wobec soli miedziowych, lub też metodą drugą, - ogrzewając z kwasami chlorowców wobec pyłu miedziowego. W celu otrzymania jednopochodnych działa się KJ na siarczany dwuazonowy:

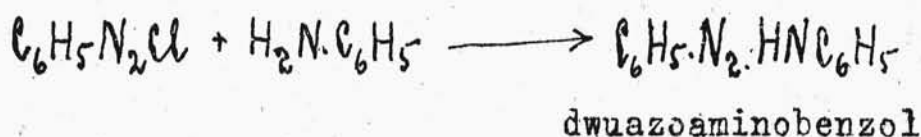


Reakcje, przy których kompleks 2 azotów pozostaje w cząsteczce.

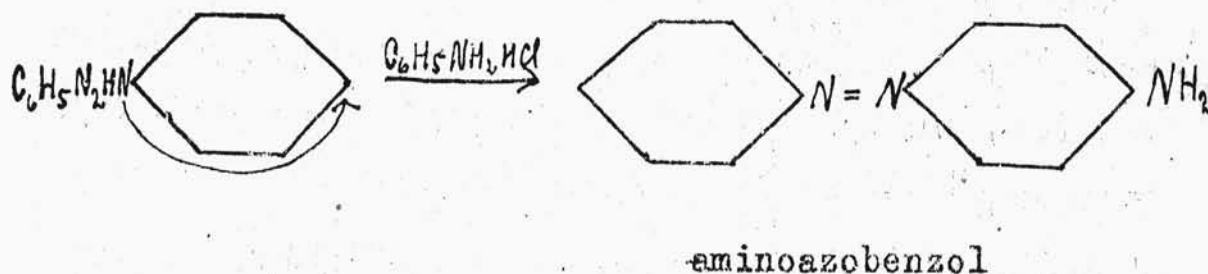
1/ Przyłączenie chlorowców i rozkład pod wpływem NH_3



2/ Działanie amin pierwszorzędowych z wytworzeniem związków dwuazoaminowych:

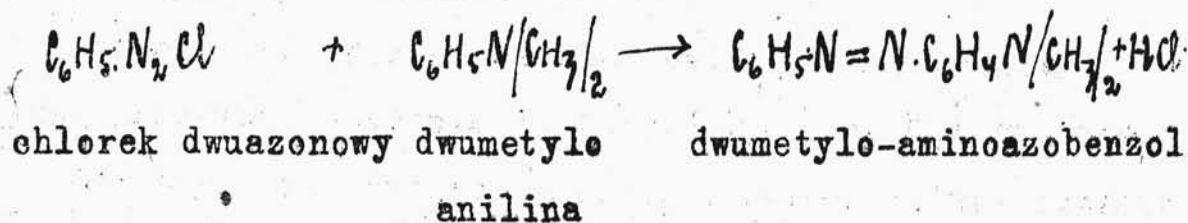


Związki dwuazoaminowe ogrzewane z chlorowodorkiem aminy, będącej punktem wyjścia danego związku dwuazoaminowego, ulegają przegrupowaniu międzycząsteczkowemu, polegającemu na tym, że grupa NH wędruje w pozycję para, przyczem powstają związki a m i n o a z o w e:



Jest to reakcja charakterystyczna dla wszystkich związków dwuazoaminowych.

3/ Pod wpływem amin trzeciorzędowych powstają związki aminoazowe: - barwniki azowe:

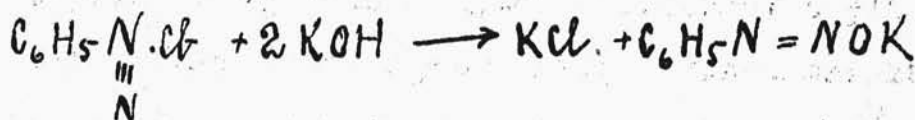


4/ Pod wpływem fenolu^N obecności alkali, powstają barwniki o k s y a z o w e:

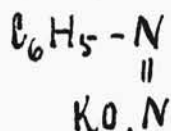


II. Z w i ą z k i d w u a z o w e o w z o -
r z e o g ó l n y m $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$

Jeśli na sól dwuazonową działać wodorotlenkami alkali, to w otrzymanym związku atomy N połączone są podwójnym wiązaniem, przyczem związki te są pochodniami wodorotlenków dwuazowych, w których H ma charakter kwaśny:

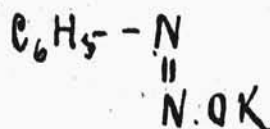


Badania Schraubego wykazały, iż związek dwuazowy istnieje w 2 izomerycznych postaciach: jeden z nich, nietrwały, łączy się z fenolami, aminami, wytwarzając barwniki azowe i łatwo przechodzi w odmianę trwałą:



syn-dwuazotat potasu

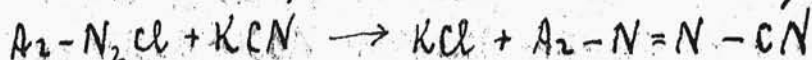
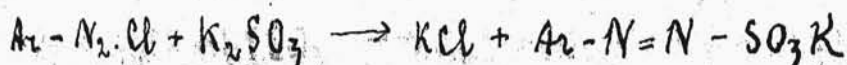
nietrwały



anti-dwuazotat potasu

Związek ten odpowiada wodorotlenkowi benzolo-dwua-
zowemu $C_6H_5-N=N.OH$ /błędnie nazywanego hydratem; hy-
dratami bowiem nazywamy związki zawierające cząstecz-
kę H_2O ; w danym przypadku istnieje grupa OH , związek
ten zatem powinien nosić miano wodorotlenku/.

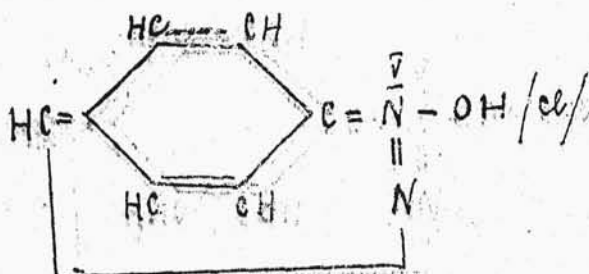
W dwu stereocizomerycznych odmianach występują rów-
nież sulfoniany i cjaniki, które można otrzymać przez
działanie na sole dwuazonowe siarczynami, wzgl. cjaniami
alkalji:



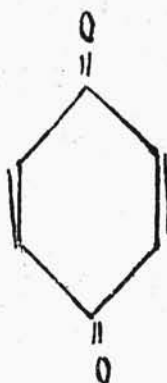
cjanek dwuazo-benzolowy

Odmiana syn jest związkiem nietrwałym, łatwo łą-
czy się z fenolem, - odmiana anti jest natomiast trwałą,
z fenolem reakcji jeśli ulega, to z wielką trudnością.

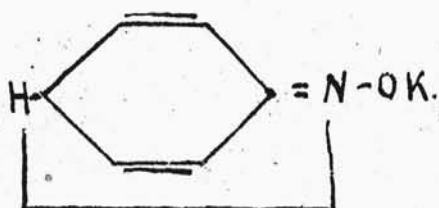
Prócz teorii Hantscha, istnieje też teoria Caina
/1909/, który uzmysławia sobie budowę związków dwuazo-
wych zapomocą wzoru następującego:



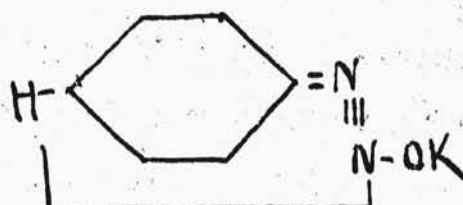
N jest połączony z C w para pozycji podwójnym wiązaniem; związki te miałyby zatem budowę chinonów o wzorze



Według teorii Caina stereizomery wymienionych dwuazotatów miałyby wzory następujące:



syn



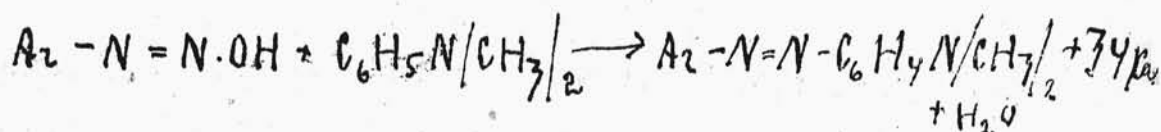
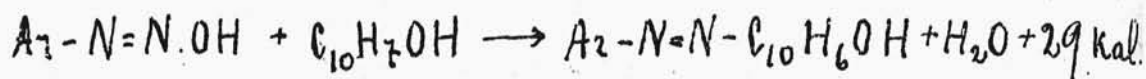
anti

Nie są jednak słuszne, albowiem przy redukcji powyższych związków nie otrzymuje się pochodnych parafe-nolu, czego należałoby się spodziewać na podstawie powyższych wzorów.

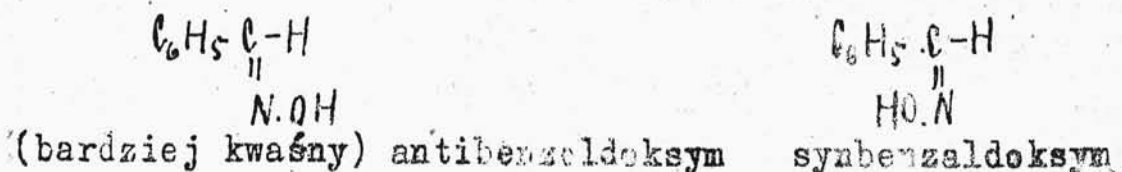
W ogłoszonych w 1918 r. badaniach, prof. Świętosławski wykazał na drodze termochemicznej analogję pomiędzy HNO_2 i związkami dwuazowymi. Jeśli n.p. poddać nitrowaniu β -naftol, to ciepło tworzenia się produktu reakcji = 32,49 kal,

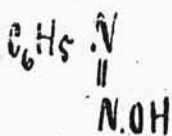
Przy nitrozowaniu dwumetyloaniliny - 33,65 kal.

Takie same efekty cieplne otrzymuje się przy reakcjach -naftolu lub dwumetyloaniliny z związkami dwuazowemi:

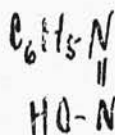


Analogiczną jest reakcja nitrozowania: w obydwu wypadkach grupa NO względnie $Ar - N = N -$ zastępuje jeden wodór w rodniku, wydzielając wodę. Wobec jednakowych efektów cieplnych, produkty reakcji muszą mieć budowę podobną. Istnieje podobieństwo między oksymami i związkami dwuazowemi /na tej analogji zbudował Hantsch teorię budowy związków dwuazowych/; ponieważ stereoizomeryczne odmiany aldoksymów różnią się od siebie kwasowością - przyczem "antibenzaldoksym" jest bardziej kwaśny niż "syn", to na podstawie analogji należałoby przypuszczać, iż wodzian antidwuazowy jest bardziej kwaśny niż syn-dwuazowy; w rzeczywistości jest naodwrot:





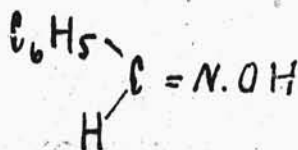
anti



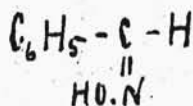
syn-bardziej kwaśny

Stąd wyprowadza prof. Świętosławski wniosek, iż atom N może w pewnych wypadkach ulegać deformacji w płaszczyźnie, w której leżą 3 wartości N; w pewnych razach cząsteczka nabiera własności kwaśnych, a wzory Hantscha dla aldoksymów musiałyby ulec zmianom:

oksymy

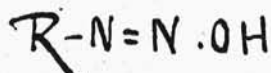


synbenzaldoksim

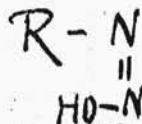


bardziej kwaśny

azozwiązki:



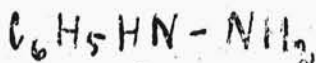
wodorotlenek dwu-
azowy normalny



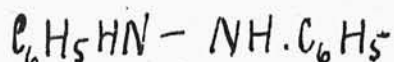
wodorotlenek izodwu-
azowy bardziej kwaśny

Hydrazyny.

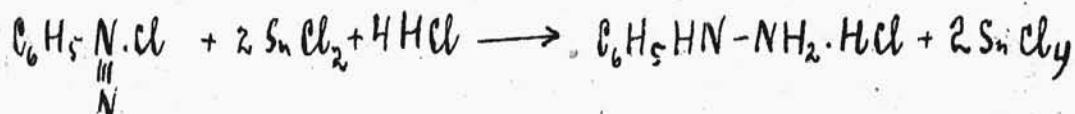
Są to związki pochodne $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, gdzie jeden H lub dwa H są podstawione rodnikami; istnieją więc hydrazyny asymetryczne:



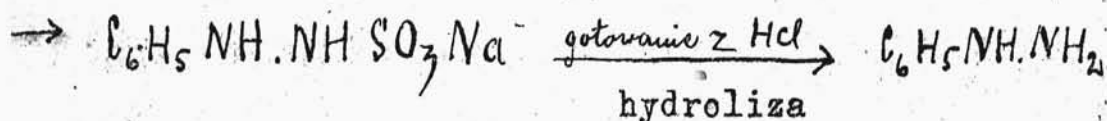
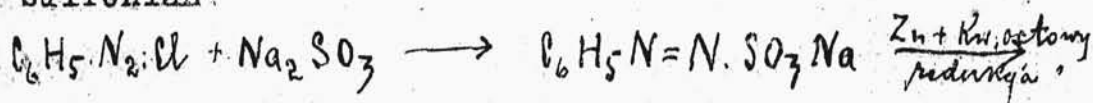
i symetryczne:



Fenylhydrazyna, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN}-\text{NH}_2$ jest odczynnikiem do wykrywania aldehydów i ketonów; oddała również poważne usługi przy wyjaśnianiu budowy cukrów. Otrzymuje się metodą Mayera i Lecco, która polega na redukcji chlorku benzolodwuazonowego za pomocą $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$:



Inna metoda, stosowana w przemyśle, polega na uprzednim przeprowadzeniu chlorku benzolodwuazonowego w sulfonian:

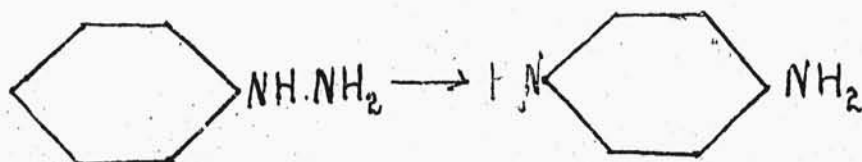


Fenylhydrazyna jest cieczą oleistą, słabo zabarwioną, na powietrzu brunatnieje; przez silną redukcję rozkłada się na anilinę i amonjak:

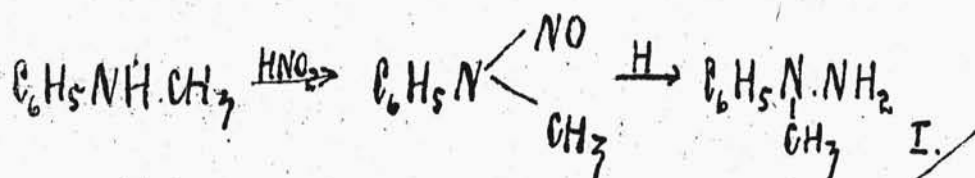


Jest silnym środkiem redukującym: redukuje odczynnik Fehlinga / $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$ + sol Seignotte'a / na zimno

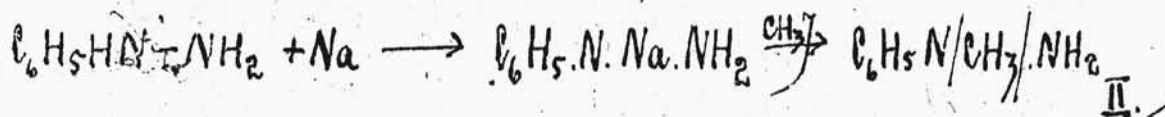
Przy łagodnem utlenieniu fenylhydrazyny tlenkiem rtęciowym powstaje sól dwuazonowa. Podobne reakcje dają pochodne aldehydów i ketonów. Przy gotowaniu z dymiącym HCl. w 200° fenylhydrazyna ulega izomeryzacji, przyczem powstaje p a r a - f e n y l e n o - d w u - a n i l i n a. (Produkt wyjściowy przy fabrykacji a n - t i p i r y n y):



Budowę hydrazyny można udowodnić w sposób następujący: przez działanie HNO₂ na jednometyloanilinę i przez redukcję otrzymanego związku otrzymuje się jednometylofenylhydrazynę:



Związek ten można otrzymać z fenylhydrazyny przez działanie metalicznego sodu oraz jodku metylu:



Związki I i II są identyczne; pochodna hydrazyny ma tedy budowę, odpowiadającą wzorowi I; taką samą

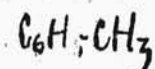
budowę ma hydrazyna.

Związki o nienasyconym łańcuchu bocznym.

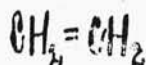
Są to produkty podstawienia wodoru w benzolu rodni-
kiem nienasyconych węglowodorów; można je też uważać ja-
ko pochodne węglowodorów nienasyconych, w których atom
H zastąpiony jest grupą fenolową:



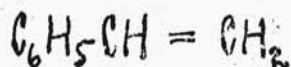
metan



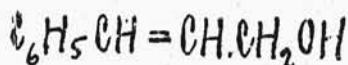
toluol



etylen

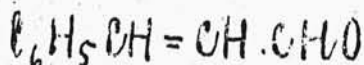


styrol = fenyletylen

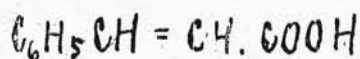


alkohol cynamonowy

alk. fenylalilowy



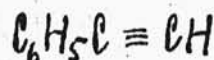
aldehyd cynamonowy



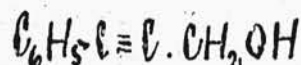
kwas cynamonowy



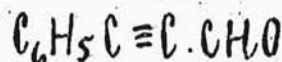
acetylen



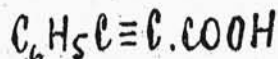
fenylacetylen



alkohol fenyl-
propargilowy



ald. fenyl-
propargilowy



kw. fenylpropio-
lowy.