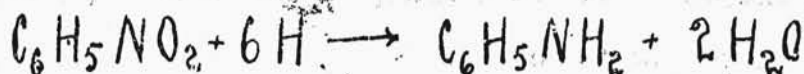


nianiu ługami.

2/ pseudokwasy nie przyłączają amonjaku, wówczas gdy kwasy istotne w roztworze benzolu natychmiast przyłączają suchy NH_3 , dając nierozpuszczalne sole amonowe.

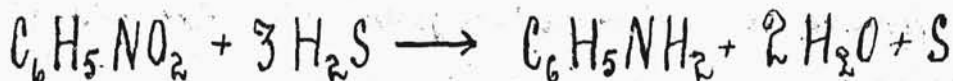
A m i n y a r o m a t y c z n e :

Otrzymuje się przez redukcję nitropochodnych:



Ze względu na łatwość redukcji nitropochodnych aromatycznych, są ^{one} znacznie dostępnejsze, niż aminy alifatyczne. Związki te są produktem wyjściowym przy fabrykacji całego szeregu barwników, dlatego też w tej gałęzi przemysłu mają pierwszorzędne znaczenie.

Zinin w 1842 r. otrzymał po raz pierwszy anilinę przez redukcję siarkowodorem nitrobenzolu w alkoholowym roztworze i w obecności NH_3

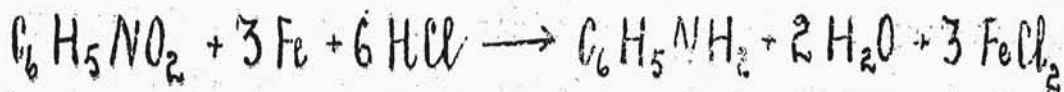


Metoda ta obecnie stosuje się tylko przy częściowej redukcji związków wielonitrowych, a to ze względu na łagodne działanie redukcyjne siarkowodoru.

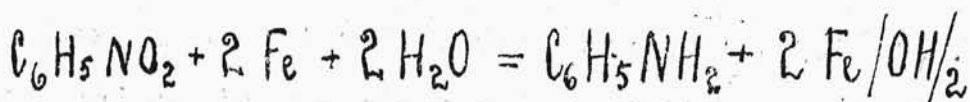
Léclapart /1852 r./ stosował kwas octowy i opilki

żelaza.

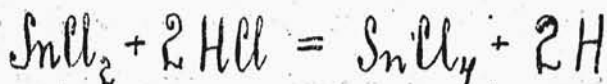
W technice zastąpiono kwas octowy kwasem solnym:



Charakterystyczną w tej reakcji jest ta okoliczność, iż w rzeczywistości nie potrzeba tej ilości kwasu solnego, jaka wynika z równania, a wystarczy 1/40 część; zjawisko to tłumaczy się tem, że FeCl_2 działa jako katalizator, umożliwiając bezpośrednią redukcję nitrobenzolu przez żelazo:



Roussin w 1861 r. stosował Sn lub $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ wytwarzając



uprzednie wodor, który następnie redukował nitrobenzol.

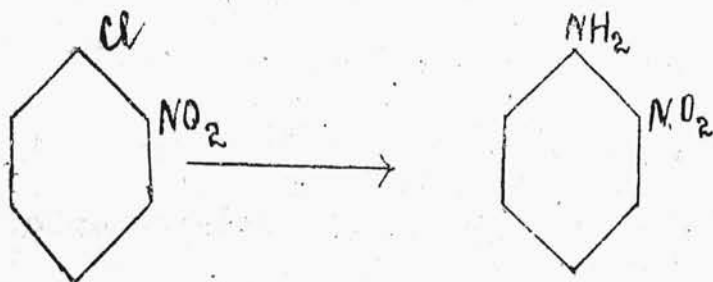
Metoda ta jest wygodniejsza, choć droższa od poprzedniej.

Inna metoda polega na zastosowaniu $\text{Zn} + \text{HCl}$, jako środka redukującego; na tę ujemną stronę, że jednocześnie tworzą się chlorowcopochodne amin.

Istnieje też metoda redukcji elektrolitycznej w kwaśnych roztworach oraz metoda redukcji, która znalazła niedawno zastosowanie do ilościowego oznaczenia grup nitrowych; polega ona na działaniu redukującym gazowego wodoru w t° 200 - 400° wobec Cu drobno sproszkowanego lub też koloidalnego Pd lub Pt w alkoholowym roztworze w temperaturze zwykłej.

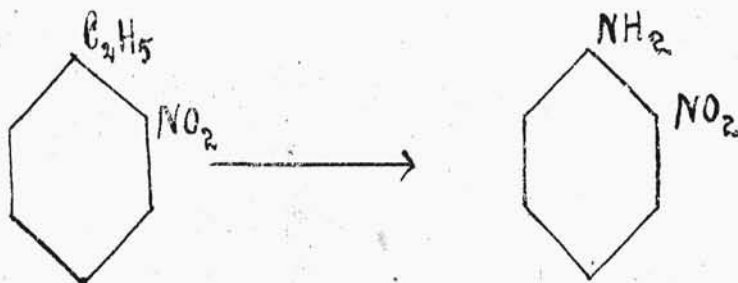
Metody otrzymywania amin aromatycznych przez podstawienie.

1/ z ortochloronitrobenzolu przez działanie NH_3 :

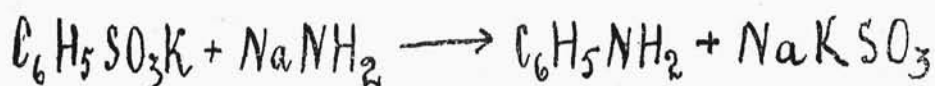


Meta - pochodne reakcji tej nie ulegają.

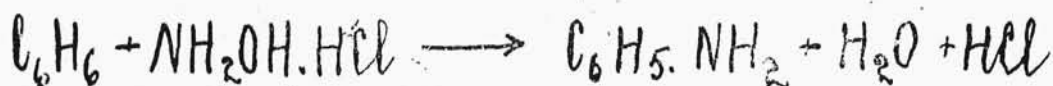
2/ Przez zastąpienie rodnika C_2H_5 grupą NH_2 :



3/ z soli kwasu sulfonowego.



4/ Przez działanie na węglowodory $NH_2OH.HCl$ /chlorowodoru hydroksyminy/ wobec $AlCl_3$:



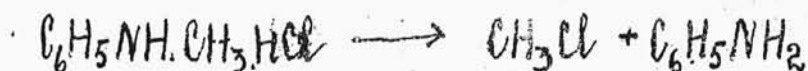
Wydajności słabe.

Metody polegające na rozszczepieniu cząsteczek złożonych.

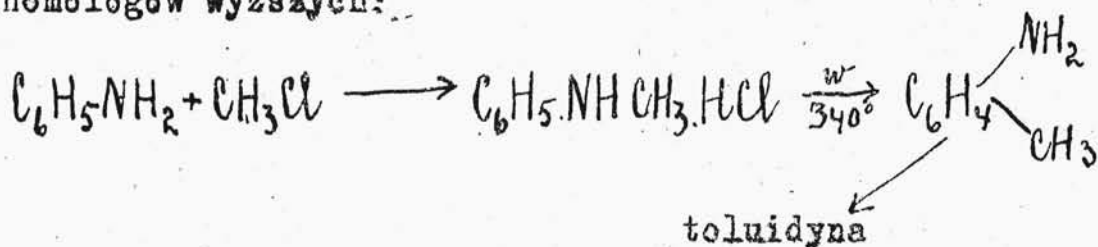
1/ z kwasu dwuaminobenzoesowego:



2/ przez rozkład drugo i trzeciorzędnych amin:



Metoda syntetyczna stosuje się przy otrzymywaniu homologów wyższych:



A n i l i n a / a m i n o b e n z o l /

Związek ten był czterokrotnie odkrywany:

W 1826 r. odkrył anilinę Unverdorben przy destylacji indyga i nazwał związek ten "krystaliną", ze względu na własności łatwego krystalizowania;

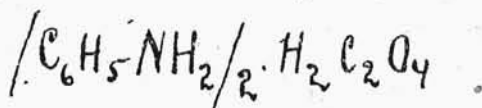
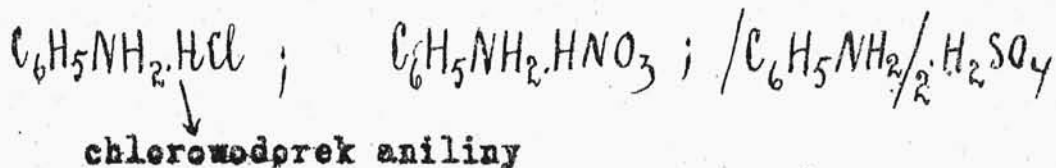
w 1834 r. znalazł Runge w smole pogazowej ciało zasadowe, które nazwał "cjanołem";

w 1840 r. znalazł Fritsche, przy destylacji indyga z KOH związek, który nazwał "aniliną";

w 1842 r. Zinin przez redukcję nitrobenzolu otrzymał związek, który nazwał "benzidam";

W 1843 r. wykazał Hoffman, że krystalina, cjanol anilina i benzidam są to ciała identyczne; przyjęto dla związku tego nazwę: "anilina" / anil:- po hiszpańsku - indygo/.

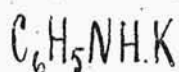
Jest to ciecz oleista, o p. top. -8° , p. wrz. 183° , łatwo rozpuszczalna w alkoholu, eterze, benzolu. Z parą wodną lotna. Łatwo tworzy sole:



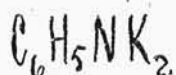
Anilina jest związkiem analogicznym do aminy tłuszczowej, jednakowoż o znacznie osłabionych właściwościach zasadowych: z fenoloftaleiną /indykator na alkalia/ reakcji alkalicznej nie wykazuje.

Właściwości chemiczne - W grupie NH_2 można przy wyz-

szej t^o - podstawiać H metalicznym sodem lub potasem:

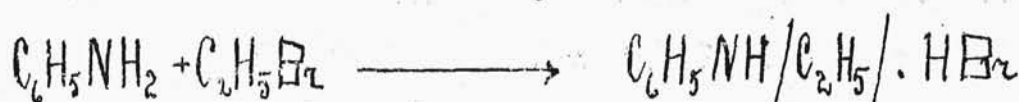


jednopotasek aniliny



dwupotasek aniliny

Reakcje podstawienia dają się uskutecznić przez działanie haloidków alkilowych:



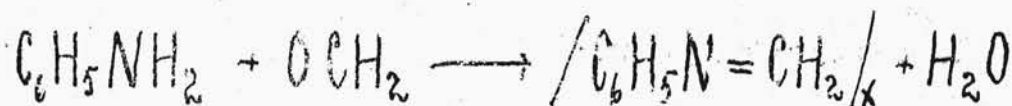
amina drugorzędowa



amina trzeciorzędowa

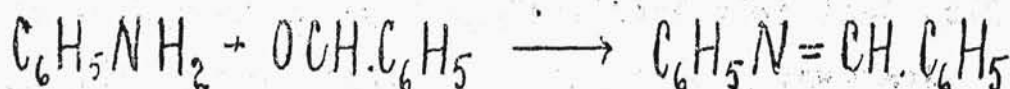
bromek trójetylodfenyloetylowy

Aminy pierwszorzędowe łączą się z aldehydami, tworząc produkt kondensacji z wydzieleniem 1 cząsteczki wody:



fenylanhydroformaldehyd

albo z aldehydem benzoesowym:



benzyleno-anilina

/obfity, krystaliczny osad/

Reakcja ta jest charakterystyczną dla aniliny

Względem HNO_2 aminy aromatyczne zachowują się zupełnie inaczej, aniżeli aminy alifatyczne; te ostatnie wydzielają azot i przechodzą w alkohole; aminy aromatyczne dają związki dwuazowe:



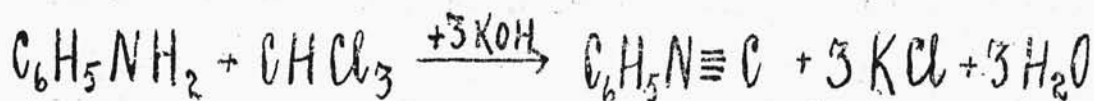
chlorek benzolodwuazonowy

Wodór w aminach aromatycznych daje się podstawiać rodnikami kwasowymi - wytwarzając a n i l i d y :

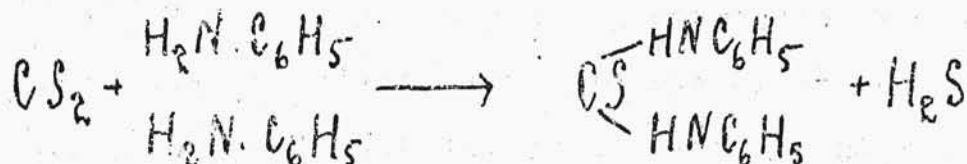


acetanilid

Aminy pierwszorzędowe aromatyczne łączą się z chloroformem w obecności KOH , dając - k a r b y l a - m i n y :

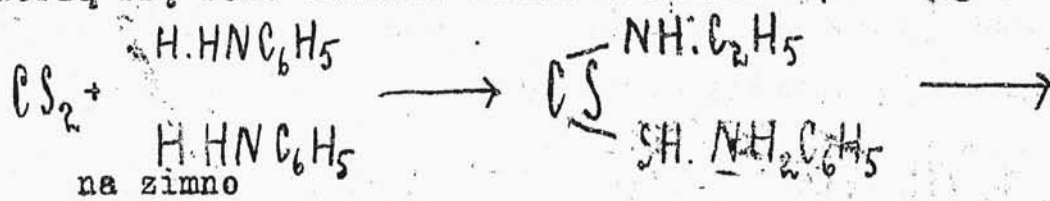


łącząc się zaś z CS_2 , wydzielają H_2S i wytwarzają pochodne t i o m o c z n i k a :

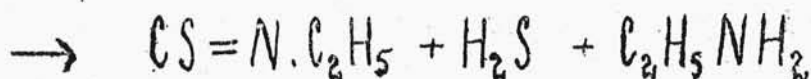


dwufenylotiomocznik

Reakcji tej nie dają aminy tłuszczowe, tam bowiem tworzą się sole aminowe kwasu dwutiotkarbaminowego:



które działaniem środków odsiarkowujących przechodzą w oleje gorczyczne

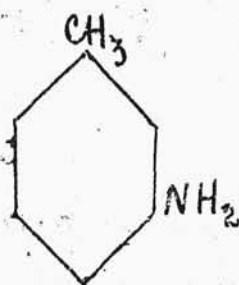
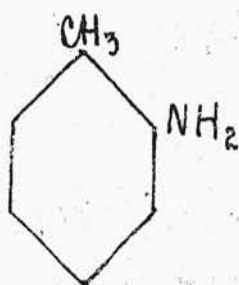


Chlorek bielący daje z nasyconym roztworem aniliny zabarwienie fioletowe.

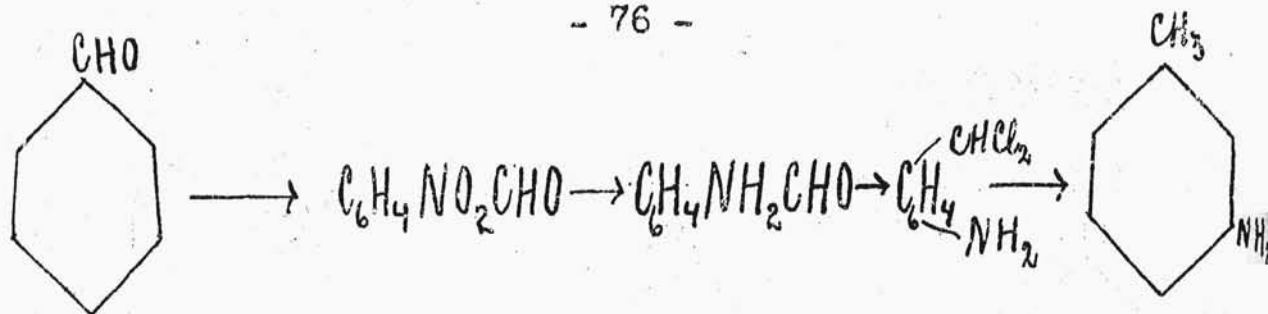
Przez rozpuszczenie aniliny w H_2SO_4 otrzymuje się siarczan aniliny, rozpuszczający się przy ogrzaniu; przez działanie nań środkami utleniającymi: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lub KMnO_3 wobec soli miedzi lub wanadu - otrzymuje się osad, początkowo zielony, następnie niebieski i w końcu czarny. Reakcja ta ma zastosowanie w przemyśle farbiarskim przy otrzymywaniu c z e r n i a n i l i - n o w e j; wyróżnia ona wybitnie anilinę od amin tłuszczowych i wyższych amin aromatycznych. Przez utlenienie kwasem chromowym przechodzi anilina w chinon. Stopniowa zmiana barwy osadu jest rezultatem kolejnych faz reakcji i kondensacji produktów pośrednich.

Homologi aniliny.

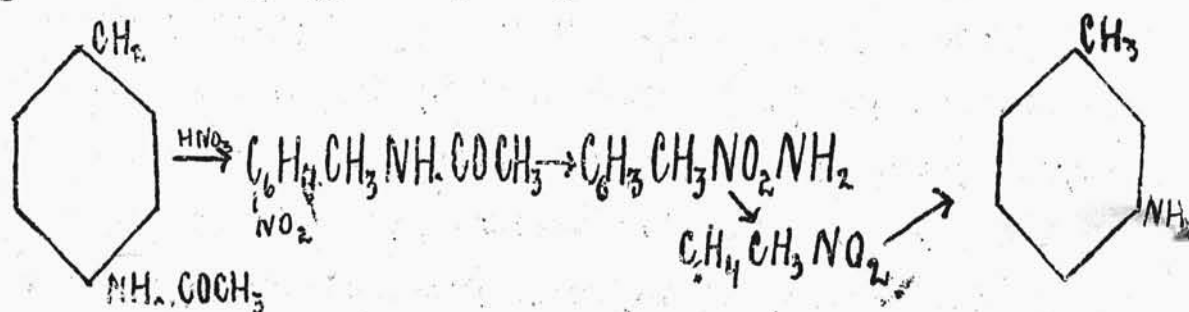
T o l u i d y n y . Izomerów 3. Technicznie waż-



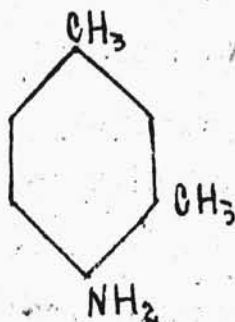
ne są orte i para, służą bowiem do fabrykacji barwni-
ków. Otrzymuje się je przez nitrowanie toluolu i na-
stępnie przez redukcję tegoż; powstaje mieszanina
o r t o i p a r a. Rozdzielenie orte i para tolu-
idyny uskutecznia się zapomocą przeprowadzenia w szcza-
wiany, gdyż szczawian orte jest łatwiej rozpuszczalny
niż para, dzięki czemu można go oddzielić. Inna metoda
rozdzielania polega na przeprowadzeniu w siarczan,
dodając H_2SO_4 w ilości niedostatecznej do zobojętnie-
nia; przy destylacji tych siarczanów destyluje tylko
siarczan orte - toluidyny. Para-toluidyna, jako silniej-
sza zasada, zostaje związana w sól kwasu siarkowego.
M e t a - t o l u i d y n a otrzymuje się z aldehydu
benzoesowego przez nitrowanie i redukcję otrzymanego
związku, zastąpienie tlenu chlorem w tym ostatnim i
przez zastąpienie Cl wodem:



Związek ten można też otrzymać z paratoluidyny, zabezpieczając grupę aminową przed utlenieniem przez wprowadzenie grupy acetylowej:



Ksylidyny: 6 izomerów. Mają ważne znaczenie przy fabrykacji barwników. Najważniejszym z nich jest **asymetryczna metaksylidyna**:



utrzymuje się z technicznej ksylidyny, otrzymanej przez nitrowanie technicznego ksylolu i redukcję powstałych nitroksyloli.

P s e u d o - K u m i d y n y zawierają trzy grupy metylowe. Otrzymuje się z technicznej ksylidyny przez ogrzewanie z alkoholem metylowym i HCl:

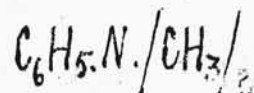
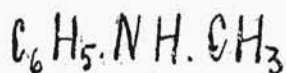
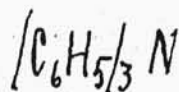
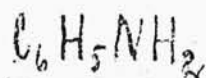


Wytworzony chlorek metylowy działa na grupę NH_2 , podstawiając wodór grupą metylową, która w wyższej jeszcze temperaturze wędruje z łańcucha bocznego do pierścienia benzolowego.

Posiada pierwszorzędne znaczenie przy fabrykacji barwników.

Aminy drugorzędowe.

Wyprowadzają się z NH_3 , w którym dwa wodory są podstawione rodnikami aromatycznymi, bądź jednym aromatycznym, jednym alifatycznym. Przez zastąpienie wszystkich wodorów rodnikami otrzymalibyśmy aminy trzeciorzędowe:



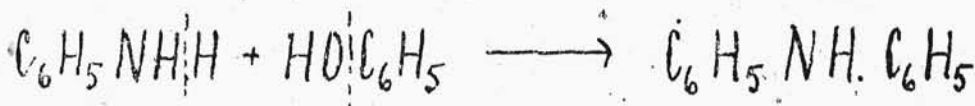
amina pierwszorzędowa aminy drugorzędowe aminy trzeciorzędowe.

Ogólna metoda otrzymywania amin drugorzędowych polega na działaniu chlorowodoru aniliny na aminy pierwszorzędowe:



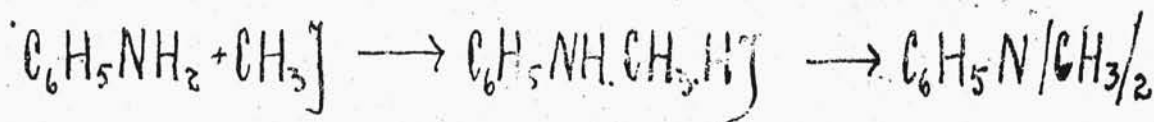
dwufenylamina

Inna metoda polega na działaniu na anilinę fenolu wobec środków odwadniających $\{ZnCl_2, CaCl_2\}$:



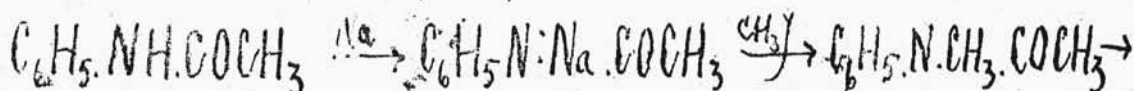
Dwufenylamina jest odczynnikiem na kwas azotowy /wykrycie kwasu azotowego w rozc. H_2SO_4 — - niebieskie zabarwienie/.

Aminy drugorzędowe mieszane. Otrzymywanie przez działanie haloidków alkilowych nie jest wskazanem, gdyż



mogą się tworzyć aminy trzeciorzędowe.

Najlepszą jest metoda oparta na własności tworzenia się z amin pierwszorzędowych - pod wpływem kwasów - anilid:



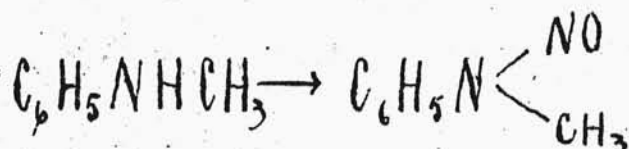
acetanilid.

Zmydlając



jednometyloanilina

Aminy drugorzędowe dają z HNO_2 nitrozo-
aminy: nitrozo-metyloanilina

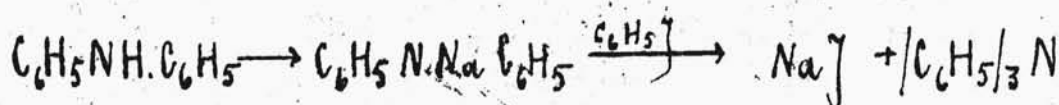


to zaś poddane słabej redukcji, daje pochodne hydrazyny

a przez silniejszą redukcję / $SnH_2 + HCl$ / następuje odłączenie grupy NO i powstają z powrotem aminy drugorzędowe.

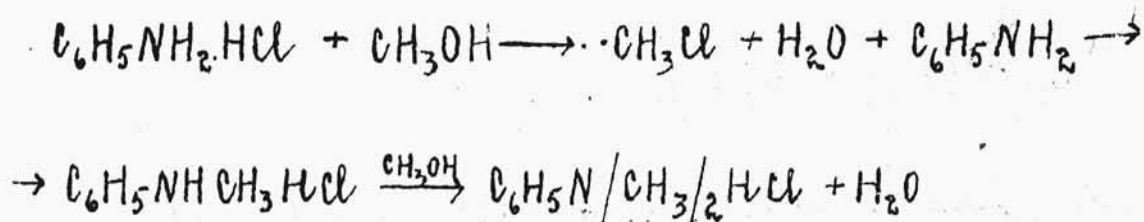
Aminy trzeciorzędowe.

Trójfenyloamina. $(C_6H_5)_3N$ Otrzymuje się z dwufenyloaminy przez podstawienie H w grupie NH sodem i przez działanie na otrzymany związek haloidkiem fenylowym

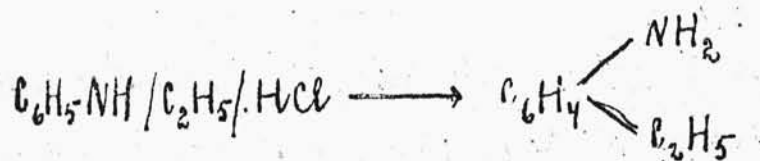


Związek ten nie posiada własności zasadowych.

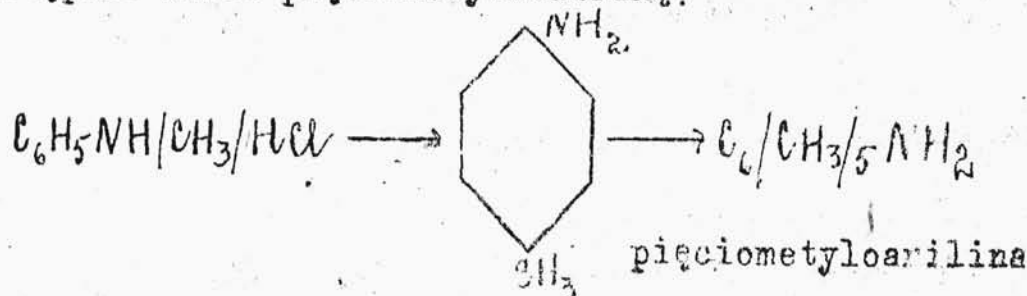
Aminy trzeciorzędowe mieszane. - D w u m e t y -
l o a n i l i n a $C_6H_5N/CH_3/2$ otrzymuje się technicz-
nie z chlorowodoru aniliny przez działanie CH_3Cl in
statu nascendi; CH_3Cl wytwarza się przy ogrzewaniu
 CH_3OH z HCl , wydzielającego się z chlorowodoru aniliny



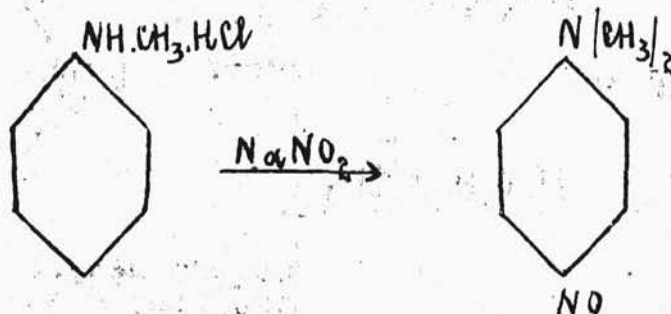
Jeżeli związek ten ogrzewać do 180° w strumieniu
 HCl , to można odszczepić grupę alkilową jako chlorki
alkaliów i wytworzyć ponownie anilinę; jeśli ogrzewać
do t° jeszcze wyższej, to grupy alkilowe znajdujące się
przy azocie, przechodzą do pierścienia benzołowego:



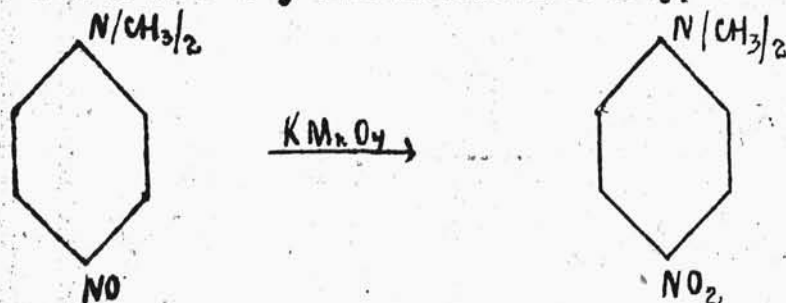
W ten sposób można z mieszaniny alk. metylowego
i chlorowodoru aniliny otrzymać paratoluidyny, a na-
stępnie nawet pięciometyloanilinę:



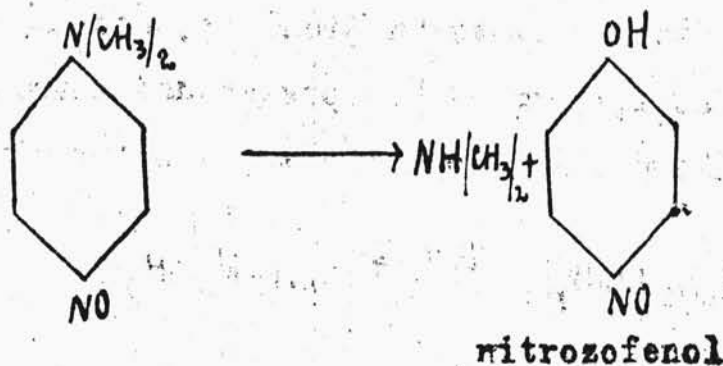
W aminach trzeciorzędowych, wodór, znajdujący się w pozycji para do grupy NH_2 , odznacza się wielką ruchliwością, dzięki czemu można go łatwo zastąpić inną grupą. Tak np. z chlorowodoru dwumetyloaniliny pod działaniem NaNO_2 powstaje n i t r o z o d w u m e t y l o - a n i l i n a



Przez utlenienie tego związku, za pomocą nadmanganianu potasu można utlenić grupę NO , wytwarzając p- n i t r o d w u m e t y l o a n i l i n ę:

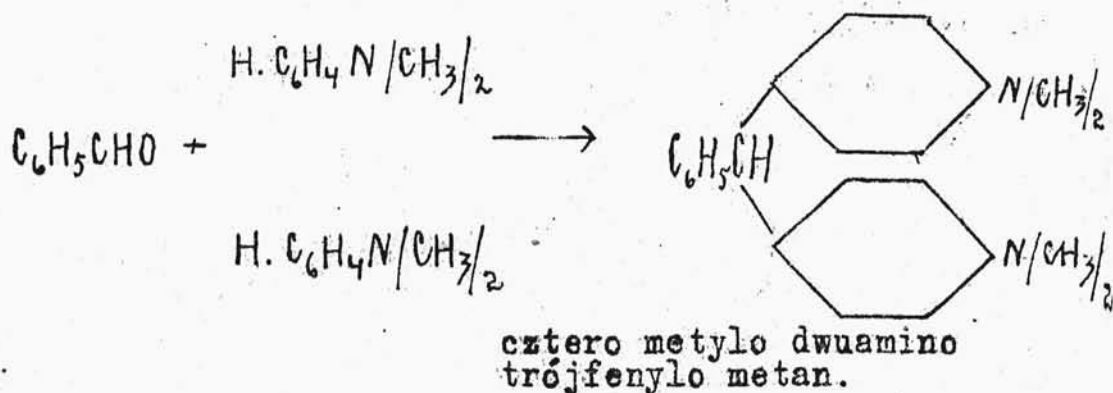


Przez gotowanie z ługami zachodzi reakcja zmydlenia



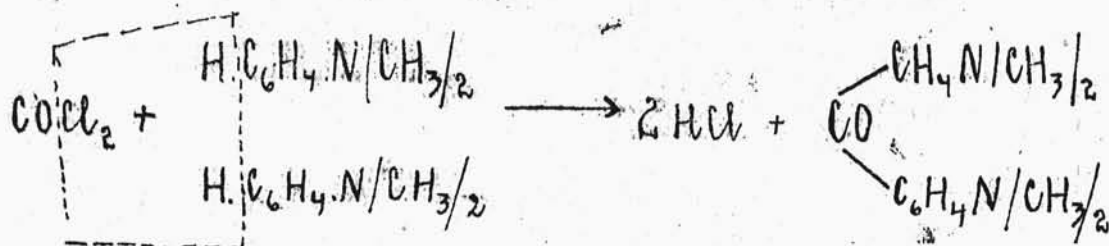
Jest to metoda techniczna otrzymywania czystej dwumetyloaniliny.

Z aldehydami tworzą się produkty kondensacji



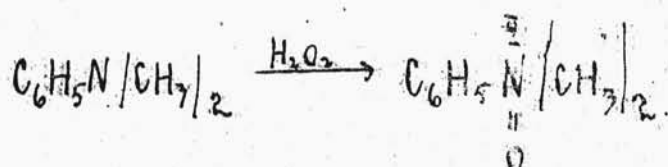
Jest to produkt przejściowy przy otrzymywaniu barwnika zwanego zielenią malachitową.

Podobnie zachowuje się dwumetyloanilina wobec COCl_2



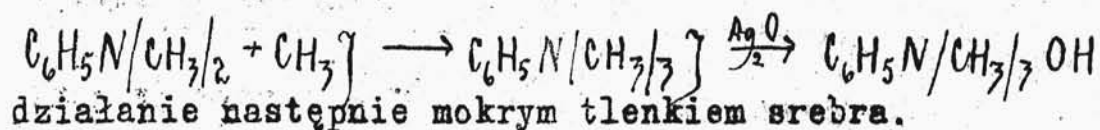
Jest to z.s.w. keton Michlera, pochodny benzofenonu.

Pod wpływem H_2O_2 przechodzi dwumetyloanilina w tlenek dwumetyloaniliny

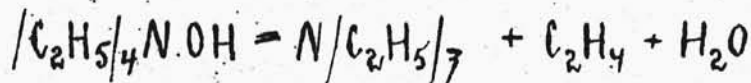


Aminy czwartorzędowe.

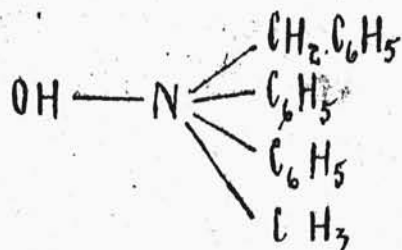
Powstają przez przyłączenie haloidków alkilowych do amin aromatyczno-alifatycznych i przez



Związek ten jest silną zasadą, która przez ogrzewanie rozkłada się na alkohol i aminę trzeciorzędową; zachowuje się zatem odmiennie, niż odpowiednie aminy alifatyczne, które dają przy rozkładzie odpowiedni węglowodór nienasycony;



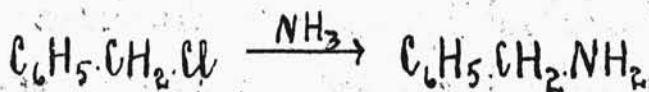
Zasady czterowartościowe, zawierające azot, połączony z 4 odmiennymi rodnikami i rodnikiem kwasowym posiadają jeden atom N asymetryczny, wskutek czego związki te występują w postaci 2 izomerów, optycznie czynnych: odmiany prawoskrętnej i odmiany lewoskrętnej. Poppe wydzielił z mieszaniny prawo i lewoskrętnej odmianę w ten sposób, że otrzymaną z zasady amonowej



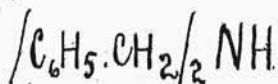
i kwasu kamforosulfonowego - sól, poddał frakcjonowanej krystalizacji z acetonu.

Związki, zawierające grupę NH_2 w łańcuchu bocznym.

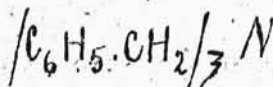
Benzylamina $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ otrzymuje się:
1/ działaniem amoniaku na chlorek benzylu, przyczem jednak



reakcja nie zatrzymuje się w tej fazie, gdyż jednocześnie otrzymuje się aminy drugo i trzeciorzędowe



dwubenzylamina

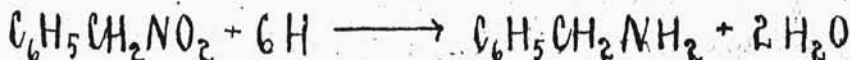


trójbenzylamina

2/ przez przyłączenie H. do nitrylu kw. benzoesowego



3/ przez redukcję fenylnitrometanu



Benzylamina posiada odczyn silnie alkaliczny; jak wszystkie aminy tej grupy, ma podobne własności, jak aminy alifatyczne pierwszorzędowe.