

DERIVÁTY UHLOVODÍKŮ

Deriváty uhlovodíků odvozujeme od uhlovodíků náhradou jednoho nebo více atomů vodíků jednou nebo více jinými skupinami. Podle toho známe:

- halogenderiváty
- nitroderiváty
- aminoderiváty (primární aminy),
- hydroxyderiváty (alkoholy, fenoly)

Mezi deriváty uhlovodíků lze formálně řadit i aldehydy, karboxylové kyseliny, sulfonové kyseliny apod.

HALOGENDERIVÁTY alifatických uhlovodíků (R-X)

jsou organické sloučeniny odvozené od alifatických uhlovodíků náhradou jednoho nebo více atomů vodíku halogenem, nejčastěji chlorem nebo bromem.

Podle umístění halogenů v molekule rozlišujeme halogenderiváty

- **monotopické** – substituce na jednom uhlíkovém atomu
- **ditopické** – substituce na dvou uhlíkových atomech
- **tritopické až polytopické** – substituce na třech a více uhlíkových atomech

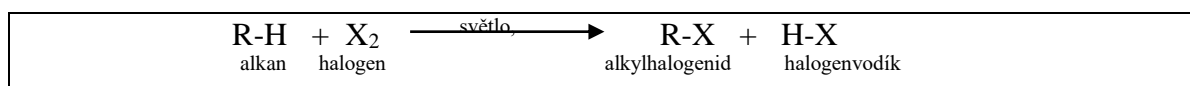
Podle počtu halogenů v molekule rozlišujeme

- **monohalogenderiváty** – substituce **jednoho** atomu vodíku
- **dihalogenderiváty** – substituce **dvou** atomu vodíku
- **tri- a polyhalogenderiváty** – substituce **tří a více** atomu vodíku

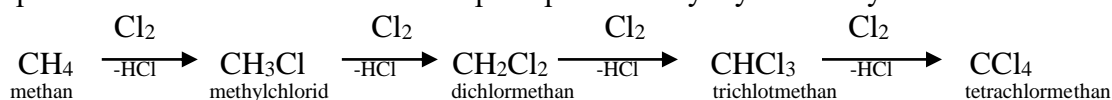
Kombinací výše uvedených pojmů dostaneme např. monotopický dichlorethan $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$, ditopický dichlorethan (1,2-dichlorethan) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ atd. Polohu halogenu (substituentů) označujeme číslicemi.

Způsoby přípravy jsou následující:

1. přímá halogenace alkanů nebo cykloalkanů (radikálová substituce)

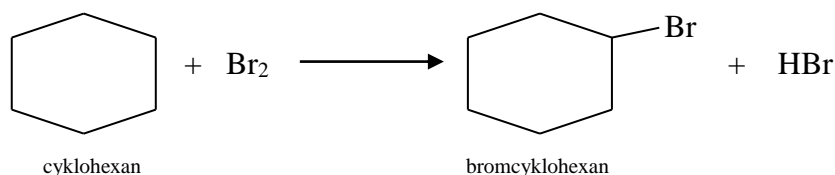
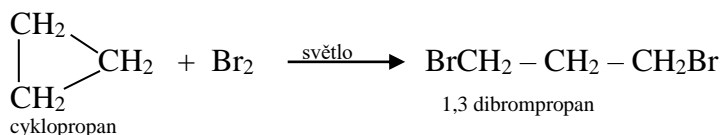


např. chlorováním methanu lze získat postupně všechny čtyři deriváty

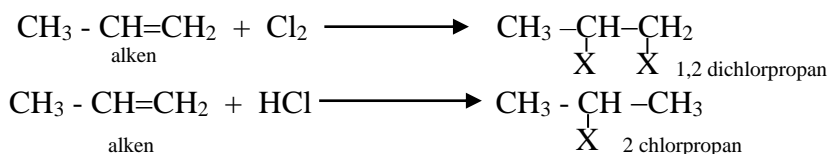
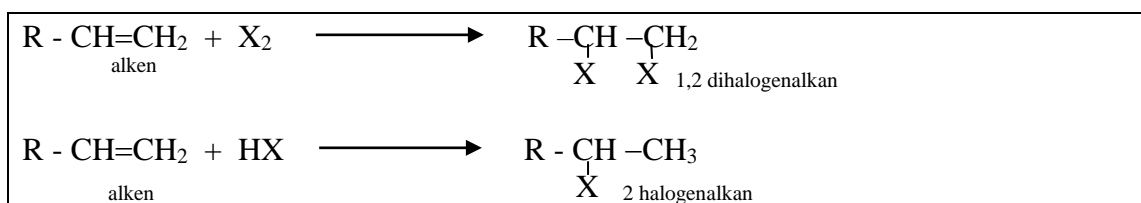


U vyšších alkanů vznikají směsi různě chlorovaných alkanů.

U nižších cykloalkanů (cyklopropan, cyklobutan) dochází zpravidla k rozštěpení cyklu (adiční reakce) a vznikají ditopické dihalogenderiváty. U cyklopentanu a cyklohexanu (stabilní cyklus) probíhá substituce a vznikají monohalogenderiváty bez štěpení řetězce: Např.



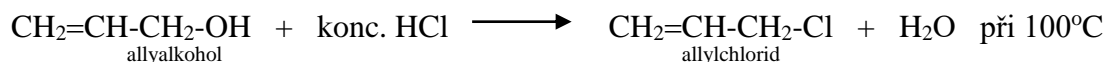
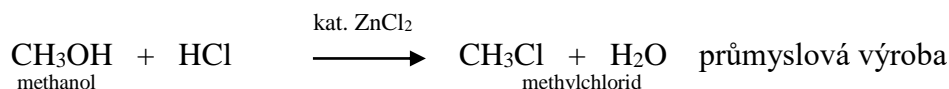
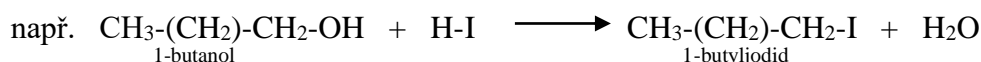
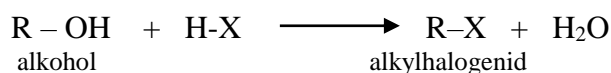
2. Adicí halogenů (halogenace) a halogenvodíků na alkeny*



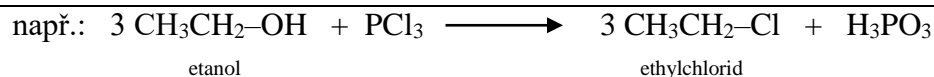
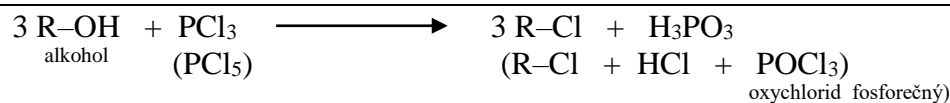
* Probíhá-li halogenace účinkem halogenu (např. chlorace, bromace) za zvýšené teploty 500-600°C, dochází k substituci mimo dvojnou vazbu na sousedním C atomu a vznikají nenasyčené halogenderiváty (viz příprava allylchloridu)

3. z hydroxyderivátů alkanů (alkoholů) působením:

a) halogenvodíkových kyselin, příp. halogenidů a zř. kys. sírové za přít. kat. (ZnCl₂)



b) chloridu fosforitého PCl₃ nebo fosforečného PCl₅

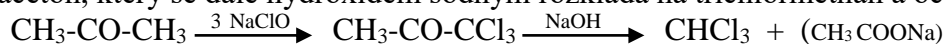


Metoda b) má obecnější význam pro náhradu -OH skupiny v jiných organických sloučeninách např. v karboxylových kyselinách při přípravě halogenidů karboxylových kyselin. K výrobě halogenderivátů se zpravidla nepoužívá.

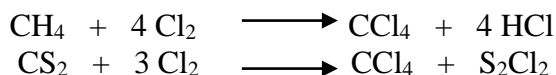
Důležitější halogenderiváty se vyrábí následovně:

methylchlorid – se vyrábí buď chlorací methanu (vzniklá směs chlorderivátů se dělí frakční destilací) nebo reakcí methanolu s kyselinou chlorovodíkovou (rovnice jsou uvedeny výše)

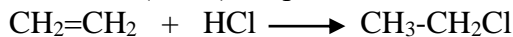
trichlormethan (chloroform) CHCl₃ – reakcí acetonu s chlornanem sodným na trichloraceton, který se dále hydroxidem sodným rozkládá na trichlormethan a octan sodný



tetrachlormethan (chlorid uhličitý) CCl_4 – postupnou chlorací methanu CH_4 nebo sirouhlíku CS_2

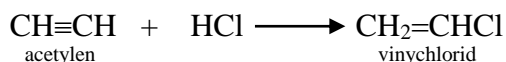


ethylchlorid C_2H_5Cl – dříve z ethanolu reakcí s HCl. Dnes adicí HCl na ethylen (kat. $AlCl_3$, $200^\circ C$). Pod názvem Kéléne (kelén) se používal v lékařství k místnímu znecitlivění (zmrazení pokožky)



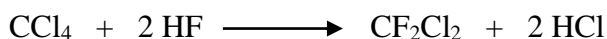
Výše uvedené chlorderiváty jsou výbornými organickými rozpouštědly, některé se používají jako ethylační činidla (viz alkylace aromatických uhlovodíků)

vinylchlorid $CH_2=CHCl$ – je výchozí surovinou pro výrobu PVC. Vyrábí se adicí HCl na acetylen



allylchlorid 3-chlorprop-1-en $CH_2=CH-CH_2Cl$ – se získává chlorací za zvýšené teploty $500-600^\circ C$, kdy probíhá substituce. Látka se používá k výrobě allylalkoholu, glycerinu apod.

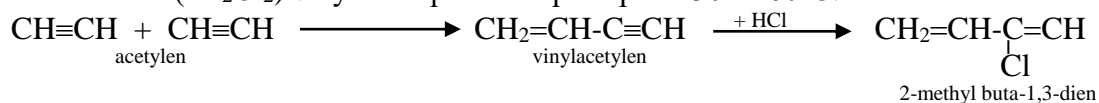
difluordichlormethan CF_2Cl_2 – je znám pod názvem freon a získává se reakcí HF s CCl_4 při $100^\circ C$ a kat. $SbCl_5$. Jiné fluorochlorderiváty methanu lze získat změnou reakčních podmínek.



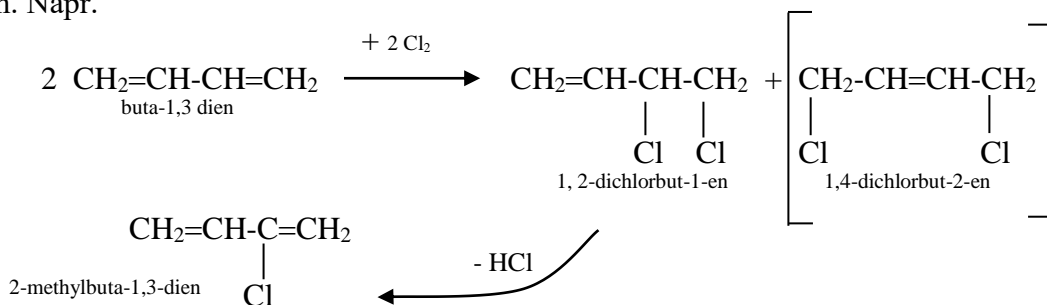
Dříve se freony používaly k plnění chladicích strojů. Mají negativní vliv na stav ozonoféry, proto je jejich použití omezováno.

2 chlorbuta-1,3-dien /chloropren/ $CH_2=CH-CCl=CH$ – se vyrábí:

1) z acetylenu jeho dimerací a následnou adicí HCl na vzniklý vinylacetylen za přítomnosti kat. (Cu_2Cl_2) v kyselém prostředí při teplotě 30 až $60^\circ C$.



2) z buta-1,3-dienu nebo z 2-butenu jejich chlorací. Dalším odštěpením HCl vzniká chloropren. Např.

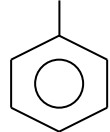


Polymerace chloroprenu se využívá k výrobě chloroprenového kaučuku (neoprenu).

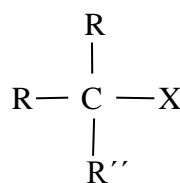
Význam halogenderivátů uhlovodíků je v tom, že atom halogenu je většinou velmi reaktivní. Mezi nejreaktivnější alkylhalogenidy patří halogenidy allylového a benzylového typu a halogenidy s halogenem na terciárním uhlíku.



allylový typ

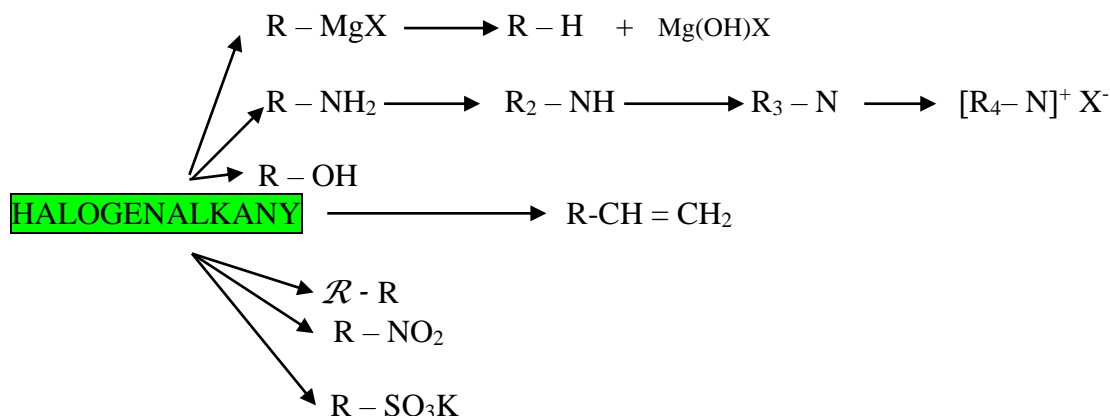


benzylový typ

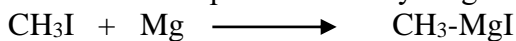


terc. alkylhalogenid

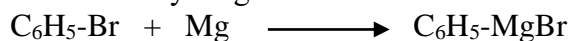
Halogen se dá v molekule halogenderivátu snadno nahradit mnohými jinými substituenty. Této vlastnosti se proto využívá při přípravě jiných alifatických derivátů např. alkenů, alkylarenů, alkoholů (hydroxiderivátů), nitroderivátů, aminů, nitrilů atd.



Mezi významné vlastnosti alkyl- i arylhalogenidů patří reakce s kovovým hořčíkem v prostředí bezvodého éteru za vzniku alkyl- nebo arylmagneziiumhalogenidů $R\text{-MgX}$, příp. $\mathcal{R}\text{-MgX}$, zv. *Grignardovo činidlo*, které mají veliký význam pro chemické syntézy. Např. např. methyljodid dává tímto způsobem methylmagneziiumjodid



nebo fenylbromid dává fenylmagneziumbromid



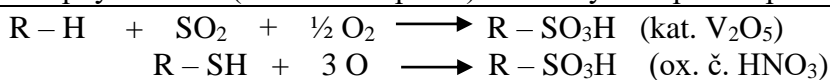
SULFONOVÉ KYSELINY (alifatické)

jsou organické sloučeniny, obsahující jednu nebo více funkčních skupin $-\text{SO}_2\text{OH}$ (nebo $-\text{SO}_3\text{H}$), která se nazývá *sulfoskupina*. Sulfonové kyseliny je možné považovat za sirné deriváty uhlovodíků.

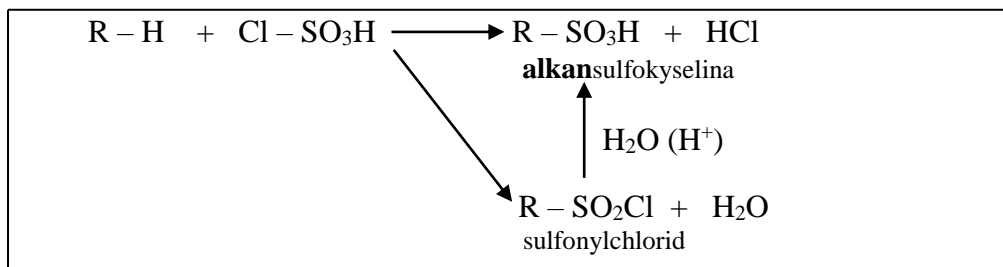
Názvy tvoříme od základní sloučeniny příponou *-sulfonová kyselina*, např. butan-2-sulfonová kyselina $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(SO}_3\text{H)-CH}_3$, hexadekan-1-sulfonová kyselina $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-SO}_3\text{H}$

Příprava alifatických sulfokyselin se provádí

1. *oxidací* alkanů reakcí s SO_2 a kyslíkem za katal. účinku V_2O_5 , nebo *oxidací* snadno dostupných *thiolů* (dříve merkaptanů) obsažených např. v ropě

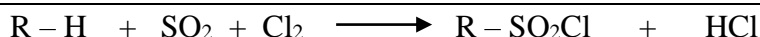


2. *působením kyseliny chlorsulfonové na nasycené uhlovodíky*



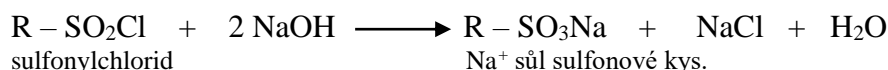
Vedle sulfonové kyseliny vzniká ještě ve značném množství *chlorid sulfonové kyseliny* neboli *sulfonylchlorid*.

Sulfonylchloridy vznikají také sulfochlorací tj. reakcí alifatického nasyceného uhlovodíku s SO₂ a Cl₂.

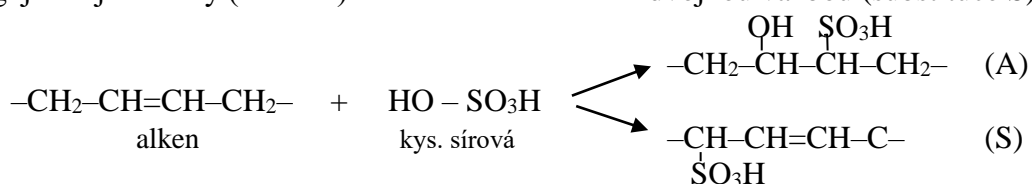


3. zásaditou hydrolyzou sulfonylchloridů

Vzniklý sulfonylchlorid se v praxi hydrolyzuje v zásaditém prostředí NaOH a vznikají sodné soli sulfonových kyselin.

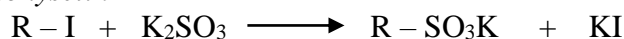


4. *sulfonací nenasyčených uhlovodíků* kyselinou sírovou v přítomnosti kyslíku, kdy reagují dvojnásobky (adice A) nebo uhlík sousedící s dvojnásobnou vazbou (substituce S)

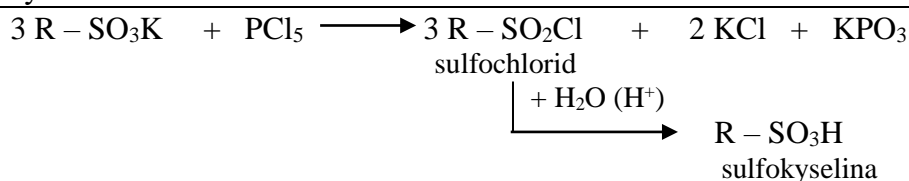


V zásaditém prostředí (NaOH) vznikají sodné soli sulfokyselin, které se ještě dále upravují.

5. *reakcí alkyljodidů s vodným roztokem siřičitanu sodného nebo draselného* – vznikají příslušné soli sulfokyselin



Volnou kyselinu získáme převedením K⁺ solí sulfokyselin na sulfonylchloridy reakcí s PCl₅ a další hydrolyzou vzniklé soli

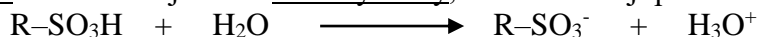


Často místo volných sulfonových kyselin používáme k dalšímu zpracování soli sulfokyselin.

Vlastnosti sulfonových kyselin a jejich solí.

– po fyzikální stránce se jedná o látky bezbarvé, krystalické, dobře rozpustné ve vodě. Z roztoků snadno krystalizují jako sodné soli sulfonany po vysolení chloridem sodným NaCl. Kromě alkalických solí sulfokyselin jsou ve vodě rozpustné i soli Ca²⁺, Ba²⁺ a Pb²⁺ (rozdíl od síranů). Rozpustnosti Ca²⁺, Ba²⁺ solí se využívá při izolaci sulfokyselin (hlavně aromatických) z reakční směsi (od kyseliny sírové). Kromě toho mnohé organické sloučeniny převádíme na sulfosloučeniny a jejich soli, aby byly ve vodě rozpustné. Získávají se tak např. rozpustná barviva, léčiva apod.

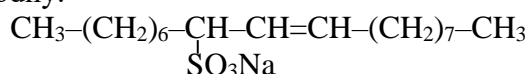
– z chemického hlediska se jedná o silné kyseliny, které disociují podle rovnice



V sulfonové skupině se dají provést různé změny (náhradou –OH skupiny). Vznikají tak deriváty sulfonových kyselin – sulfochloridy, sulfonamidy, příp. další deriváty.

Použití alifatických sulfokyselin a jejich derivátů

Samotné alkylsulfonové kyseliny mají jen ojedinělé použití. Častěji používáme sodné soli alkyl- nebo arylsulfokyselin. Mají použití jako meziprodukty pro další syntézy. Častěji slouží (někdy ve směsích) jako náhražky mýdel a jsou známy pod názvem **tenzidy*** nebo **saponáty**. Např. sulfonace oktadec-9-enu poskytuje po neutralizaci vzniklé sulfokyseliny její sůl – oktadec-9-en-8- sulfonan sodný.



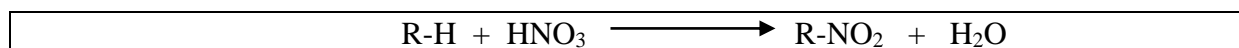
Ten se používá jako kapalný nebo pastovitý tenzid, známý pod názvem *Jar* a používaný jako odmašťovací a čistící prostředek k mytí chemického skla a nádobí. Některé další tenzidy se odvozují od *alkylsulfátů*, např. *dodecylsulfát sodný* (viz kap. Estery kyseliny sírové) a *alkylarylsulfonů*, např. *dodecylbenzensulfon sodný*. K jejich výrobě se používají vyšší jednosytné alkoholy a alifaticko-aromatické uhlovodíky a 8 – 12 člennými uhlíkatými řetězci, např. laurylalkohol a dodecylbenzen. Provádí se sulfonace oxidem sírovým, vzniklé kyseliny se následně neutralizují hydroxidem sodným.)

* Tenzidy – látky snižující povrchové napětí rozpouštědel (vody) a tím usnadňují rozpouštění a odstranění nečistot. Používají se jako prací, mycí a čistící prostředky. Synteticky připravené tenzidy se označovaly také názvem *saponáty*. Tenzidy obsahující další přísady (plnidla, barviva, parfémy apod. se označují názvem *detergenty*.

NITRODERIVÁTY alifatických uhlovodíků (R-NO₂)

Nitroderiváty alifatických uhlovodíků, ob. vzorec R-NO₂, se odvozují od uhlovodíků (nejčastěji nasycených) náhradou jednoho nebo více atomů vodíků nitroskupinou –NO₂, která je vázána **přímo** na C atom. Z výjimkou tetranitrometanu C(NO₂)₄ je na jeden C atom vázána vždy jen jedna –NO₂ skupina.

Příprava nitroalkanů probíhá podle obecné rovnice:

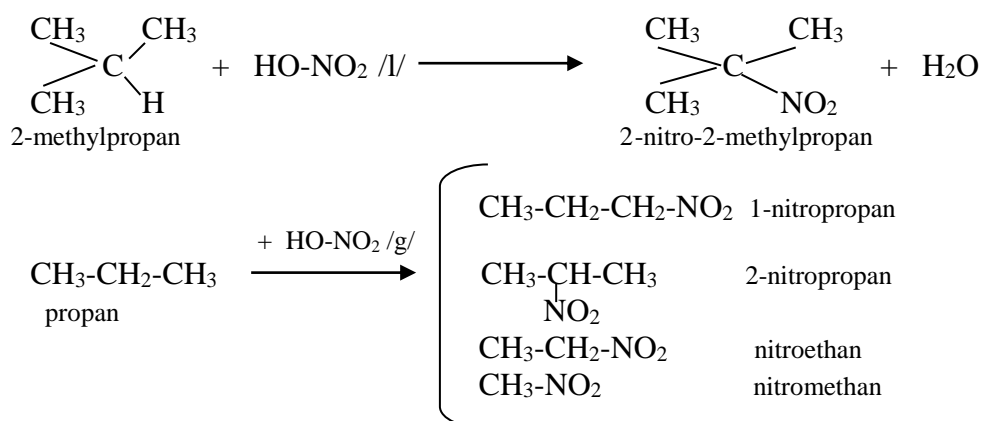


1. nitrací alkanů

a) zř. HNO₃ při teplotě asi 120°C (Konovalovova metoda, iontový mechanismus) – nejlépe se substituují vodíkové atomy na sekundárních* a terciárních* C atomech, produktem jsou mono- a dinitroderiváty.

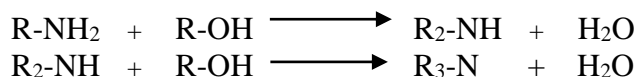
b) nitrací v plynné fázi, tj. reakcí alkanů s parami HNO₃ při teplotě okolo 400°C (Hassova met., radikálový mechanismus). Vedle příslušného nitroderivátu vznikají ještě nitroderiváty s kratším řetězcem. Druhá metoda je výhodnější, má vyšší výtěžky a do 700°C vzniká směs mononitroderivátů. Lze ji použít rovněž pro přípravu nitrocycloalkanů. Obě metody se využívají průmyslově.

Jako příklad je uvedena nitrace izobutanu (a) nebo nitrace propanu (b):



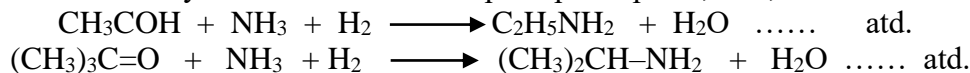
Poznámka: * sekundární (*terciární*) C atom je vázán jednoduchými vazbami na další dva (*tří*) C atomy.

2. reakcí alkyhalogenidů s dusitanem stříbrným. Tato reakce je ekonomicky nevýhodná z důvodu vysoké ceny AgNO₂, a proto se využívá pouze v laboratorním měřítku.



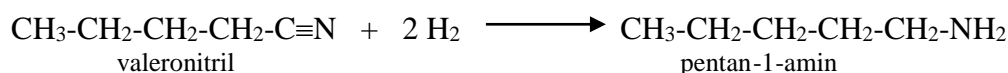
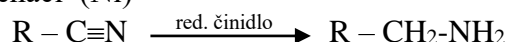
Tetralkylamoniová (kvartérní) sůl nevzniká a směs vznikajících aminů se oddělí destilací.

3. *s aldehydy a ketony* – jejich katalytickou aminací, kdy vzniká směs tří aminů
Např. amince acetaldehydu nebo acetonu vede postupně k prim., sek., a terciárním aminům



Tímto způsobem se vyrábí ethylaminy nebo vyšší aminy (isopropylamin, butylaminy a další.

4. *Redukcí nitrilů* $\text{R-C}\equiv\text{N}$ působením (redukci) LiAlH_4 v etheru nebo tlakovou katalytickou hydrogenací (Ni)



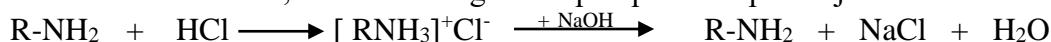
Reakce má význam v preparativní organické chemii.

5. Z ftalimidu reakcí s alkoholickým roztokem KOH, dalé reakcí vzniklé soli s alkyhalogenidem a následnou hydrolyzou vzniklého N-alkylftalimidu na prim. amin a kyselinu ftalovou. Tato metoda se označuje jako **Gabrielova syntéza aminů** (viz. ostatní deriváty karb. kyselin).

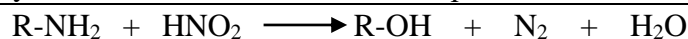
Vlastnosti alifatických aminů

Důležitou vlastností aminů je jejich

a) zásaditý charakter, způsobený přítomností volného elektronového páru na dusíku. Proto aminy reagují s kyselinami HCl a H_2SO_4 a tvoří příslušné ve vodě rozpustné amoniové soli. Ty se mohou účinkem NaOH, KOH nebo AgOH štěpit zpět na odpovídající amin



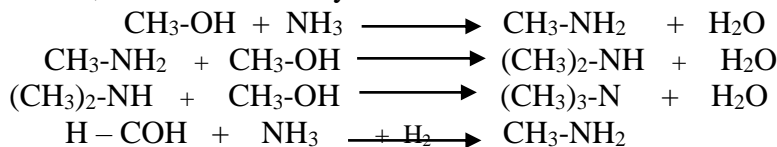
b) reakce s kyselinou dusitou HNO_2 za vzniku primárních alkoholů.



Z hlediska přípravy alkoholů se tyto reakce neuplatňují. Mají však význam pro analytické stanovení aminoskupin v alifatických aminosloučeninách, jako např. aminokyseliny, bílkoviny apod.

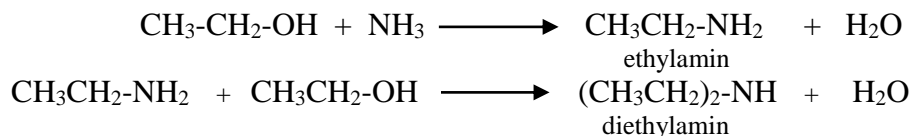
Mezi významnější alifatické aminy patří:

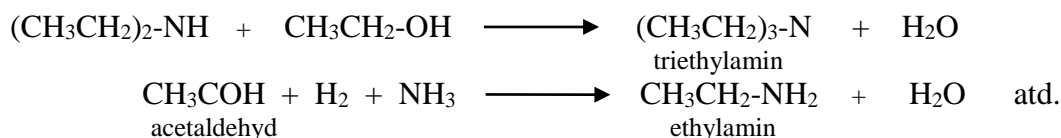
Methylaminy CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ – se připravují reakcí methylalkoholu s amoniakem, nebo z formaldehydu



Výše uvedené aminy se používají při výrobě léčiv (adrenalin, afedrin), barviv, zvláčňovadel apod.

Ethylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$ – vzniká alkylací amoniaku ethylchloridem nebo levněji se vyrábí katalytickou hydrogenací acetaldehydu za přítomnosti amoniaku. Současně vznikají i ostatní dva aminy – sekundární a terciární. Směs se pak oddělí destilací.





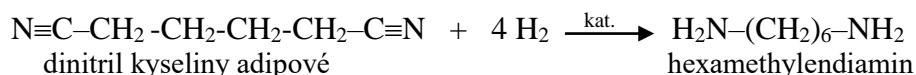
Ethylaminy mají stejné nebo podobné využití jako methylaminy.

Ethylendiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ – se připravuje reakcí amoniaku s 1,2 dichlorethanem



Používá se k výrobě léčiv, výbušnin a dalších látek.

Hexamethylendiamin (1,6-hexandiamin) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ – se vyrábí z dinitrilu kyseliny adipové katalytickou redukcí

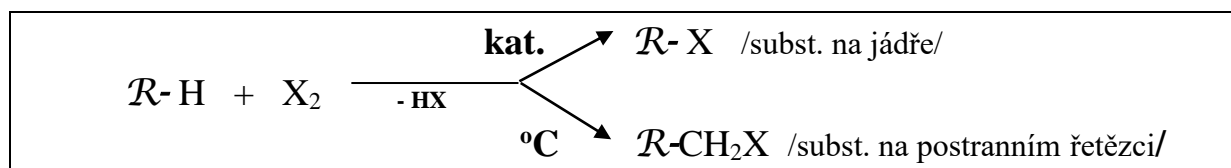


Má využití při výrobě polyamidových vláken (nylon, perlon).

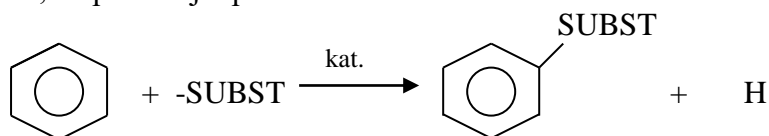
Mnohé alkylaminy se dále používají jako výchozí suroviny při výrobě insekticidů a léčiv.

HALOGENERIVÁTY aromatických uhlovdíků (R- X)

Halogenderiváty arenů mají jeden nebo více atomů vodíků nahrazených na benzenovém jádře nebo v postranním řetězci. Jejich význam je podobný jako u alifatických halogenderivátů. Obecně je jejich příprava a výroba založena téměř výlučně na substitučních reakcích, které probíhají buď na jádře nebo v postranním řetězci. Je to závislé na podmínkách:



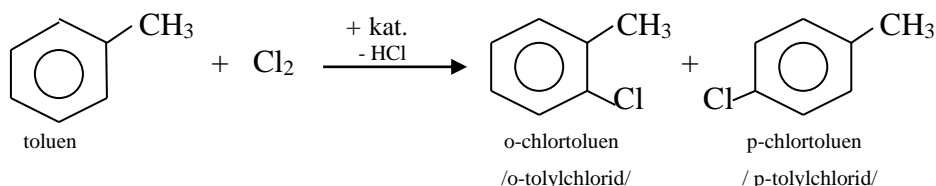
a) substituce na jádře probíhá elektrofilním mechanismem při normální teplotě za přítomnosti katalyzátorů. Při vzniku vícesubstituovaných derivátů závisí poloha, do které substituce probíhá, na povaze již přítomného substituentu



Je-li SUBST skupina -X (halogen), -NH₂, alkyl, -OH, -O-R, -NR₂, zv. substituenty I. řádu, řídí vstup dalšího substituentu do polohy ortho- a para-

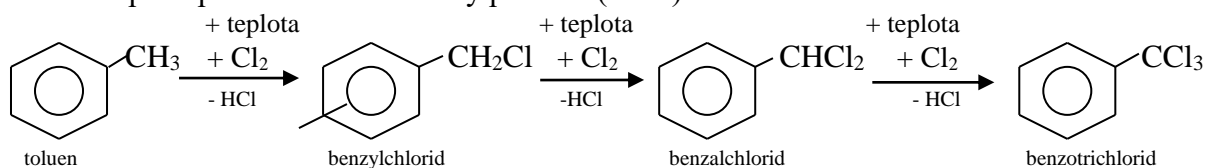
Je-li SUBST skupina -NO₂, -SO₃H, -COH (aldehydická), -COOH (karboxylová), -C≡N, zv. substituenty II. řádu, řídí vstup dalšího substituentu do polohy meta-

Např. halogenace toluenu probíhá při teplotě asi 30°C a přítomností kat. FeCl₃. Substituce probíhá na jádře, neboť již přítomná skupina -CH₃ (substituent I. řádu) řídí substituci do polohy *ortho* a *para*. Vznikají tak současně dva deriváty – *o*- a *p*-chlortoluen, které se oddělí destilací.



b) substituce na postranním řetězci probíhá radikálovým mechanismem při zvýšené teplotě a bez katalyzátorů.

Např. při chloraci toluenu za zvýšené teploty (asi 100°C), při slunečním světle a bez kat. dochází k postupné chloraci a vzniklý produkt (směs) se čistí frakční destilací.



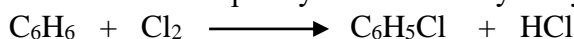
Podobným způsobem probíhají halogenace (chlorace, bromace) benzenu, ethylbenzenu, také naftalenu (vzniká 1-chlornaftalen a 1,4-dichlornaftalen).

Nižší aromatické halogenderiváty se používají jako kvalitní organická rozpouštědla a spolu s ostatními jako výchozí suroviny k výrobě ostatních derivátů, zejména hydroxyderivátů (aromatických alkoholů a fenolů).

Významnou vlastností arylhalogenidů je tvorba Grignardových sloučenin (viz. Alifatické halogenderiváty).

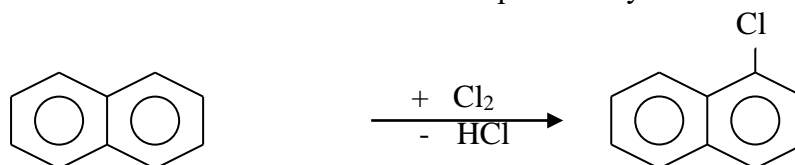
Mezi důležitější arylhalohenderiváty patří např.:

chlorbenzen /fenylchlorid/ - vzniká katalytickou chlorací benzenu. Je dobrým rozpouštědlem a surovinou pro výrobu fenolu /hydroxybenzenu/.



benzotrichlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CCl}_3$ - v průmyslu se získává chlorací toluenu v postranním při teplotě 100 – 145°C. Používá dále k výrobě kyseliny benzoové, která vzniká hydrolyzou.

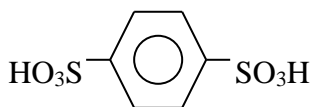
1-chlornaftalen - vzniká chlorováním naftalenu za přít. katalyzátoru. Používal se jako zvláčňovadlo.



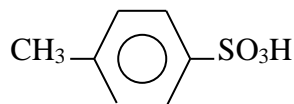
Některé chlorované aromatické uhlovodíky se dříve používaly jako prostředky k hubení hmyzu (insekticidy) nebo jako změkčovadla umělých hmot, složky nátěrových hmot a barev, při výrobě fotografických papírů a podobně. K těm prvním patří např. derivát 1,1 difenylethanu známý pod názvem **DDT** (přesně p, p'-dichlor-1,1-difeny-2,2,2-trichlorethan) a **hexachlorcyklohexan** neboli **gammexan** $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Ke druhé skupině patří tzv. látky **PCB** - polychlorované bifenyly. Jejich používání vzhledem k zjištěným karcinogenním účinkům, značné biologické kumulaci v lidském organismu a velmi dlouhé době odbourávání se dnes už silně omezuje.

SULFONOVÉ KYSELINY (aromatické)

- jsou odvozeny od aromatických uhlovodíků náhradou jednoho nebo více atomů vodíku sulfoskupinou - SO_3H . Názvy tvoříme od základní sloučeniny příponou - *sulfonová kyselina*, např. *benzen-1,4-disulfonová kys.*

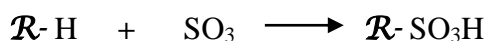


nebo *4-methylbenzen-1-sulfonová kyselina*

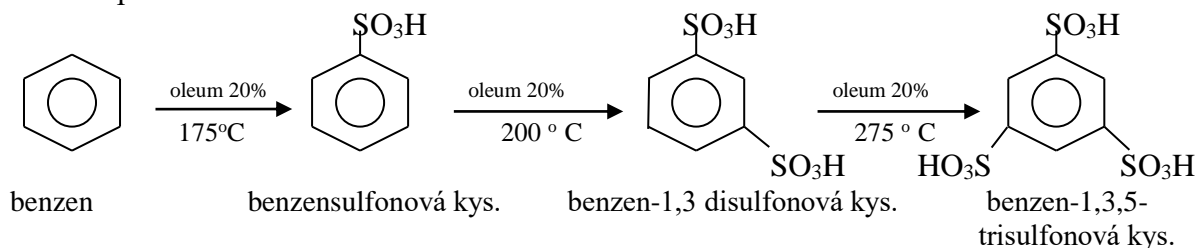


Aromatické sulfonové kyseliny připravujeme:

1. **sulfonací**, tj. působením kyseliny sírové (70 – 100% nebo olea) na aromatický uhlovodík (elektrofilní substituce na jádře). Výsledek sulfonace je závislý na teplotě a koncentraci kyseliny sírové.

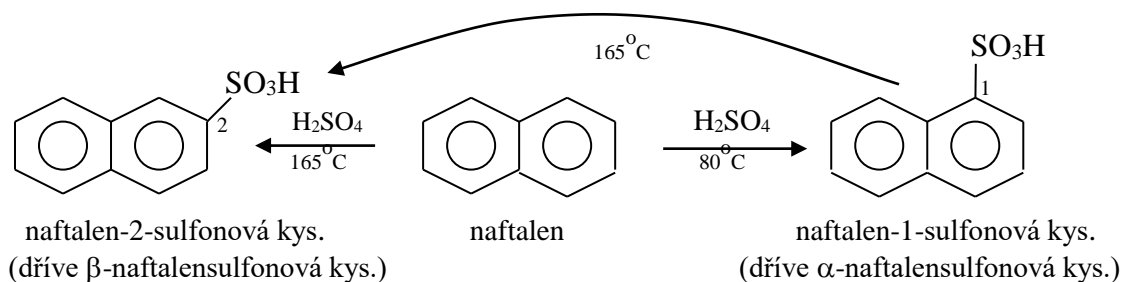


Např. sulfonace benzenu probíhá s rostoucí teplotou a konc. kyseliny sírové až do 3. stupně



Sulfonace toluenu, příp. dalších homologů benzenu, stejně jako sulfonace derivátů arenů probíhá podle obecných pravidel tj. poloha sulfoskupiny na jádře závisí na povaze substituentu na benzenovém jádře. Např. sulfonací toluenu vzniká postupně 2-methylbensulfonová kys. a 4-methylbensulfonová kys., dále 4-methylbenzen-1,3-disulfonová kys. a 6-methylbenzen-1,3,4-trisulfonová kys. Sulfonací nitrobenzenu vzniká 3-nitrosulfonová kys. (dříve nitrobenzen-m-sulfonová, která redukcí poskytuje kys. 3-aminosulfonová čili bys. metanilová), nitrací chlorbenzenu vzniká jako hlavní produkt 4-chlorbensulfonová kys.

Při sulfonaci naftalenu se sulfoskupina váže do polohy 1 nebo 2 v závislosti na teplotě

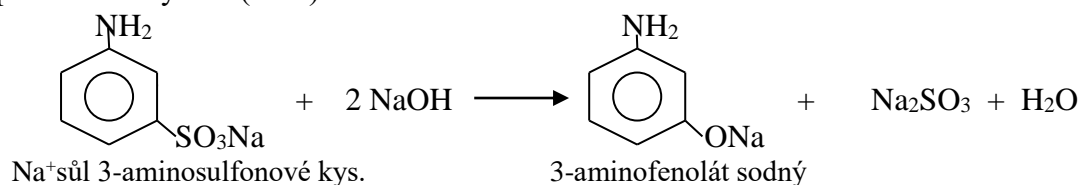


Další sulfonací naftalen-1-sulfonová kys. vznikají 1,5-, 1,6-, 1,7-disulfonové kyseliny. Konečným produktem sulfonace naftalenu je 1,3,5,7-tetrasulfonová kys.

Vlastnosti aromatických sulfonových kyselin jsou podobné jako kyselin alifatických (rozpuštěnost kyselin i jejich solí). Kromě toho

- tavením Na^+ solí aromatických sulfonových kyselin s NaOH vznikají fenoláty, které účinkem CO_2 a vody se mění na volný fenol. Této vlastnosti využíváme v praxi např. při výrobě fenolu z benzensulfonanu sodného nebo 2-naftolu, který se získává tavením naftalen-2-sulfonanu sodného (viz kap. fenoly),

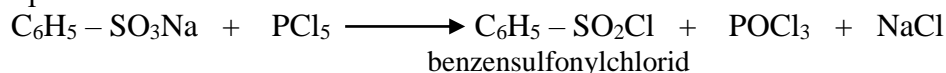
- obdobně tavením některých derivátů sulfonových kyselin s NaOH vznikají příslušné hydroxyderiváty. Např. alkalickým tavením kys. 3-aminosulfonové vzniká nejdříve Na^+ -sůl této kyseliny, dále 3-aminofenolát sodný a v H^+ prostředí 3-aminofenol (používá se k výrobě kyseliny p-aminosalicylové (PAS)).



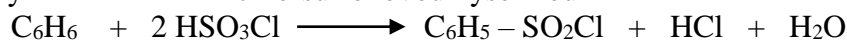
- sulfonové kyseliny tvoří (podobně jako karboxylové kyseliny) deriváty, z nichž nejznámější a nejpoužívanější jsou *chloridy sulfonových kyselin* neboli **sulfonylchloridy** $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ a *amidy sulfonových kyselin* neboli **sulfonamidy** $\text{R-SO}_2\text{NH}_2$.

sulfonylchloridy $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ – lze získat reakcí

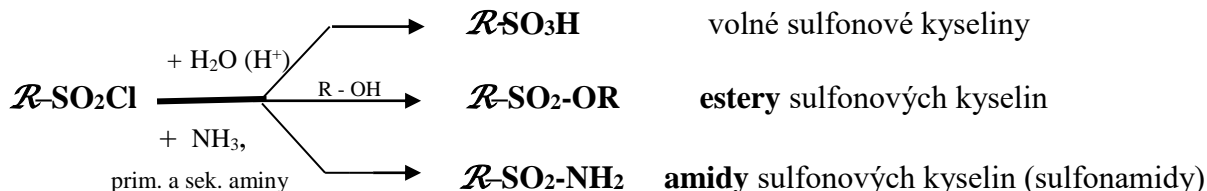
- a) Na⁺solí arensulfonových kyselin s PCl₅ (obdoba přípravy chloridů karboxylových kyselin), např.



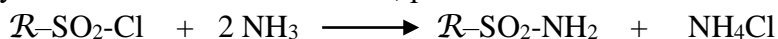
- b) aromatických uhlovodíků s chlorsulfonovou kyselinou



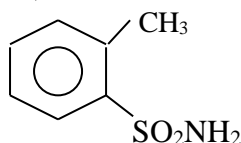
Sulfonylchloridy jsou reaktivní látky a jsou výchozími látkami pro další syntézy (viz schéma)



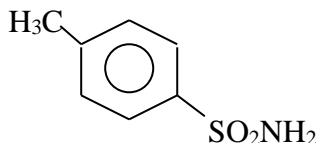
sulfonamidy $\text{R-SO}_2\text{NH}_2$ – jsou krystalické látky rozpustné ve vodě, lze je získat reakcí ze sulfonylchloridů reakcí s amoniakem, primárními nebo sekundárními aminy



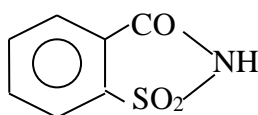
Některé sulfonamidy mají bakteriocidní účinky, uplatnily se ve 2. světové válce jako antibakteriální farmaceutické látky (léčiva). Dnes jsou nahrazeny účinnějšími antibiotiky. Ojediněle se používají i dnes. Mezi známé sulfonamidy patří tzv. *sulfanilamid* (amid kyseliny sulfanilové). Jiné mají použití při syntézách složitějších organických látek. Např. 2-methylbensulfonamid se používá k výrobě umělého sladidla *sacharinu* (imid kys. 2-sulfobenzoové), z 4-methylbensulfonamidu se připravují účinkem alkalických chlornanů chlorsulfonamidy známé jako bělicí, desinfekční a odmořovací prostředky (např. chloramin T, dichloramin T).



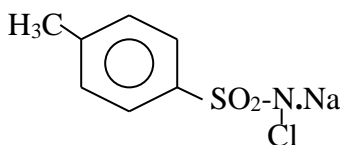
2-methylbensulfonamid



4-methylbensulfonamid



imid kys. 2-sulfobenzoové



Na⁺sůl 4-methylbensulfomonochloramidu (chloramin T)

Mezi významnější aromatické sulfonové kyseliny a od nich odvozené sloučeniny řadíme:

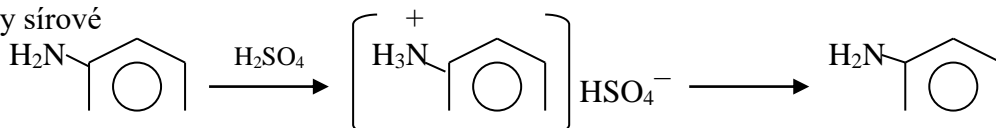
benzensulfonová kyselina $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ – vyrábí se v obrovských množstvích jako sodná sůl kyseliny a dále se zpracovává na syntetický fenol.

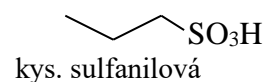
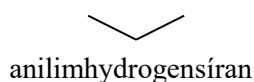
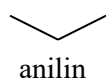
benzen-1,3-disulfonová kyselina – se používá k výrobě resorcinolu (1,3-benzendiolu),

4-methylbensulfonová – je polotovarem v barvářství

2-methylbensulfonová – samotná nemá použití. Její chlorid a amid slouží k výrobě sacharinu.

sulfanilová kyselina (4-aminobenzensulfonová kys.) – se vyrábí zahříváním směsi anilínu a kyseliny sírové

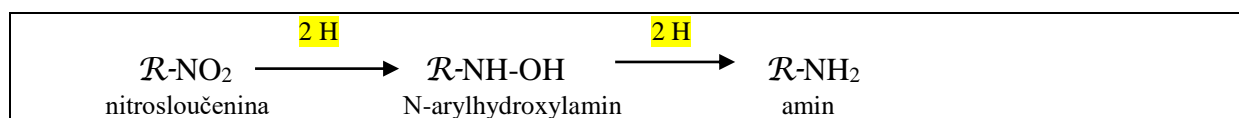
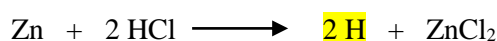




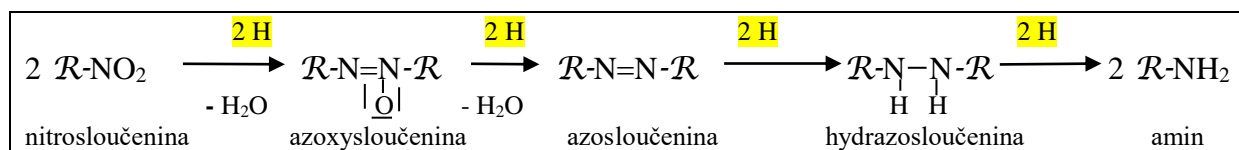
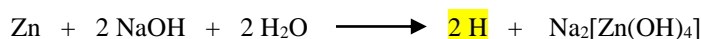
NITRODERIVÁTY aromatických uhlovodíků (R-NO₂)

Aromatické nitrosloúčeniny jsou na rozdíl od alifatických mnohem známější a důležitější. mají v průmyslu větší použití a uplatnění. Mezi základní chemické reakce, které se uplatňují pro další zpracování, jsou redukce. Aromatické nitroderiváty se redukují přes různé meziprodukty až na aromatické aminy. Rychlost redukce, charakter meziproduktů i výtěžek produktu je závislý na podmínkách, zejména na prostředí a povaze red. č.

a) *kyselé prostředí* – red. činidlem je zinek, železo nebo cín vždy v kyselině chlorovodíkové. Reakce probíhá přes nitrososloúčeniny, arylhydroxylaminu až na aromatické aminy



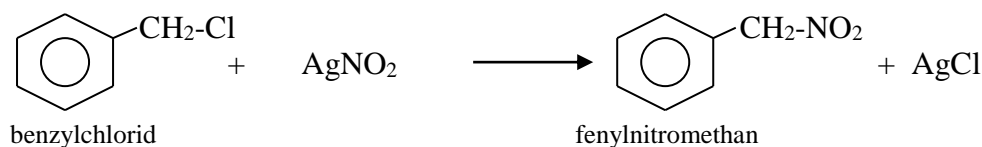
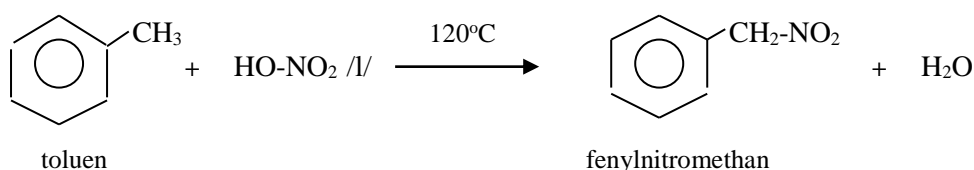
b) *zásadité prostředí* – red. činidlem je Zn v prostředí NaOH nebo roztok Na₂S. Reakce probíhá azoxysloúčeniny, azosloúčeniny, hydrazosloúčeniny (deriváty hydrazinu) až na aromatický amin, avšak výtěžek konečného produktu (aromatického aminu) je mnohem menší než při redukci v kys. prostředí.



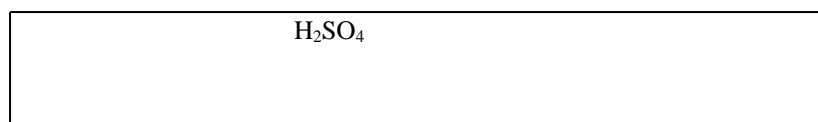
Příprava aromatických nitrosloúčenin

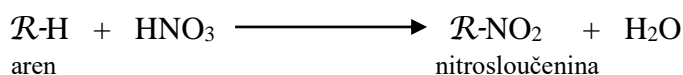
Aromatické nitrosloúčeniny lze připravit:

1) *nitrací zř. HNO₃* pole Konovalova nebo reakcí s AgNO₂ (viz alifatické nitroderiváty), kdy dochází k substituci na postranním řetězci, jak je uvedeno v příkladech níže.

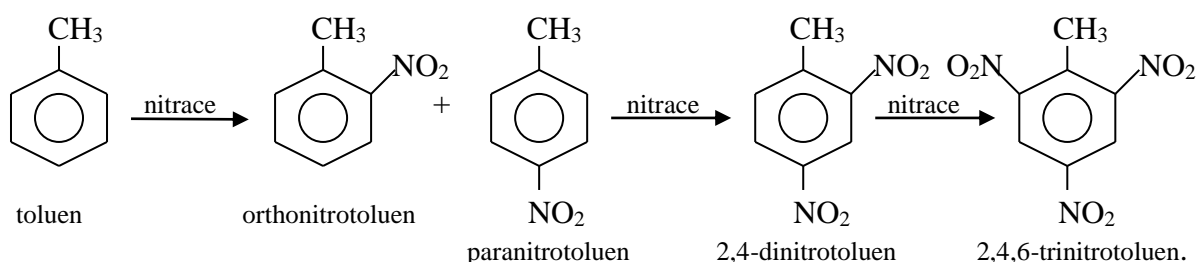
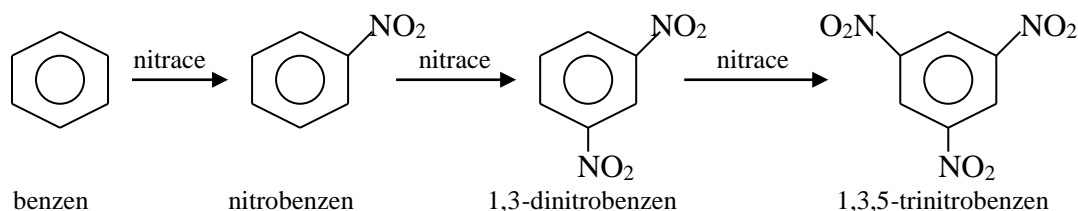


2) *nitrací arenů* nitrační směsí (směs kys. dusičné a sírové). Tento způsob se provádí průmyslově.

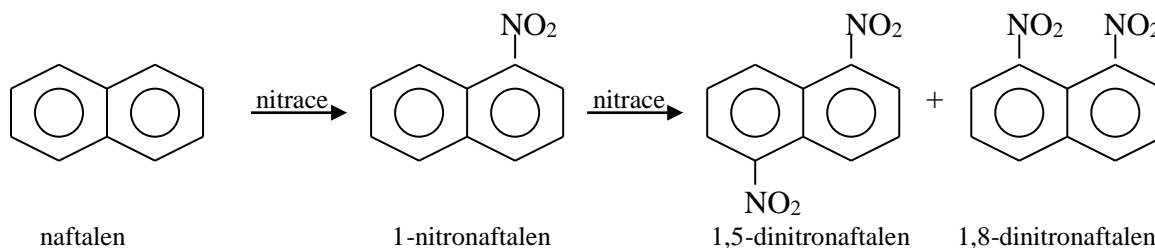




Při nitraci benzenu a toluenu vznikají postupně a v závislosti na koncentraci nitrační směsi všechny tři izomery. Při nitraci benzenu s rostoucí teplotou vznikají nitrobenzen, o- a p-dinitrobenzeny a poslední 1,3,5 trinitrobenzen. Toluen nitrací poskytuje nejprve hlavně o-a p-nitrotoluen (celkem asi 96%, zbytek je m-nitrotoluen), dále 2,4-dinitrotoluen a 2,4,6-trinitrotoluen.



Nitrací naftalenu (probíhá snadněji než nitrace benzenu a toluenu) vzniká 1-nitronaftalen, další nitrací pak 1,5- a 1,8-dinitronaftalen, příp. směs trinitro- a tetranitronaftalenů.



Mezi důležitější aromatické nitrosloúčeniny patří:

nitrobenzen $C_6H_5NO_2$ – zv. Mirbanův olej. Používá se na výrobu benzenaminu (též fenyloaminu) čili *anilínu*. Je to světle žlutá kapalina olejovitá kapalina, vonící po hořkých mandlích.

2,4 dinitrotoluen $C_6H_4CH_3(NO_2)_2$ – se používá k výrobě 2-methyl-benzen 1,3-diaminu (starší název 2,4-diaminotoluen), který se používá k výrobě barviv.

2,4,6-trinitrotoluen $C_6H_3CH_3(NO_2)_3$ – zv. tritol nebo TNT, je pevná látka, používá se jako bezpečná výbušnina.

1-nitronaftalen $C_{10}H_7NO_2$ – pevná, žlutá, krystalická látka, která se používá k výrobě 1-naftylaminu,

o- a p-nitrofenol $C_6H_4(OH)(NO_2)$ – vznikají snadno nitrací fenolu 10% HNO_3 při teplotě $35^\circ C$. Jejich redukcí lze získat příslušné aminy.

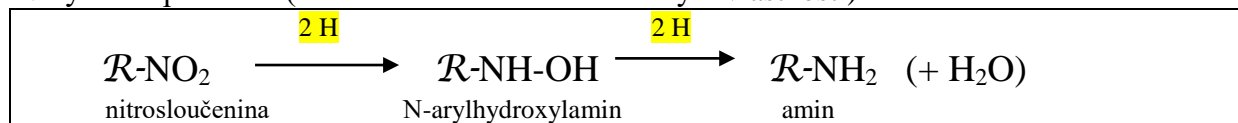
Aromatické aminy $\mathcal{R}\text{-NH}_2$ (arylaminy)

Aromatické aminy se rovněž dělí na primární, sekundární a terciární. Mají slabší zásaditý charakter než aminy alifatické (acidifikační účinek benzenového jádra), proto s kyselinami

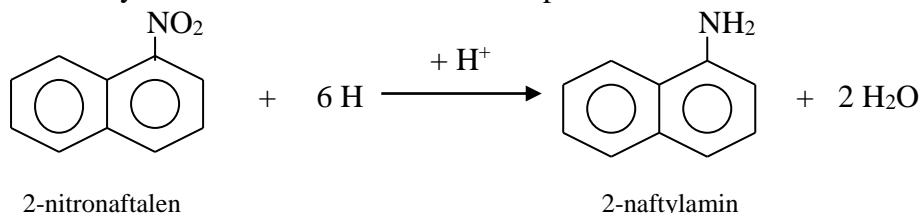
reagují pouze primární aromatické aminy. Jejich rozpustnost ve vodě je omezená a s rostoucí molekulovou hmotností klesá.

Příprava aromatických aminů:

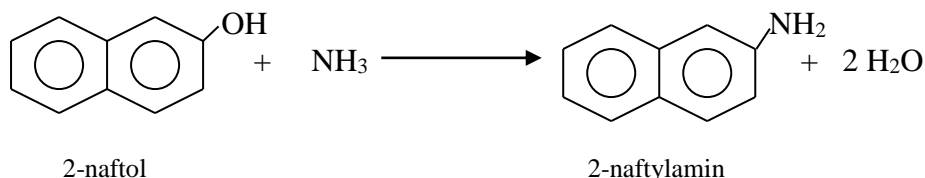
1. Nejdůležitější metodou je redukce příslušných aromatických nitrosloúčenin vodíkem v kyselém prostředí (viz aromatické nitrosloúčeniny – vlastnosti)



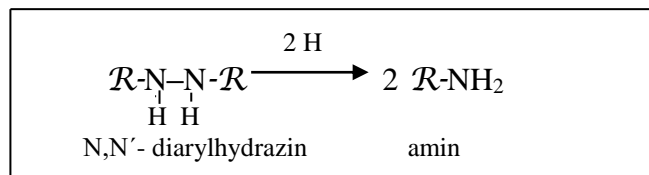
např.: přípravu 1-naftylaminu z 1-nitronaftalenu lze zapsat rovnicí



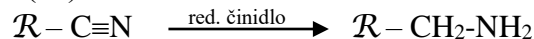
2. Jinou metodou je příprava aromatických aminů z příslušných hydroxyderivátů působením amoniaku (aminace fenolů) používána tam, kde redukce nitroderivátů není možná. Např. příprava 2-naftylaminu z 2-naftolu za katalytického účinku NaHSO₃.



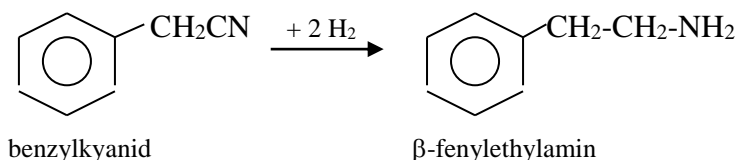
3. V malém množství vznikají aromatické aminy také redukcí hydrazosloúčenin (N,N'-diarylhydrazinů) v zásaditém prostředí. Výtěžek je malý, proto se tato metoda průmyslově nepoužívá.



4. Redukcí nitrilů $\mathcal{R}\text{-C}\equiv\text{N}$ působením LiAlH₄ v etheru nebo tlakovou katalytickou hydrogenací (Ni)

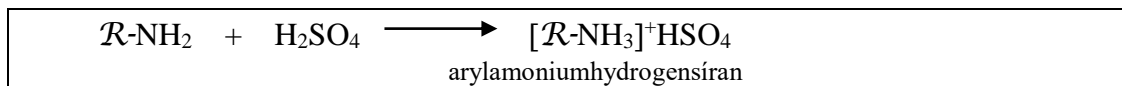


Např.: redukci benzylycyanidu vzniká β-fenylethylamin

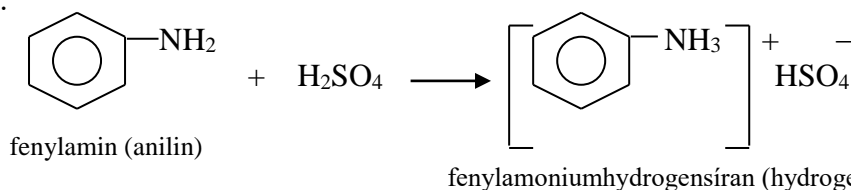


Reakce aromatických aminů (uvedeme pouze reakce primárních aromatických aminů):

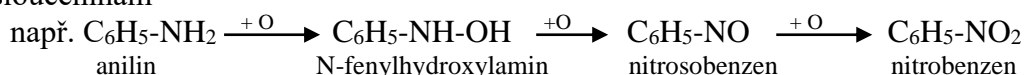
a) primární aromatické aminy reagují s kyselinami (HCl, H₂SO₄) na příslušné soli (chloridy, sírany), které na rozdíl od samotných aminů jsou rozpustné ve vodě.



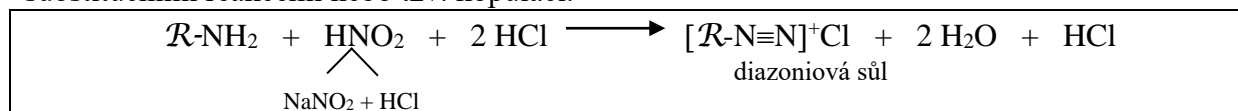
např.



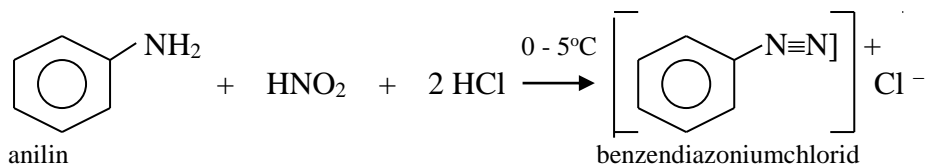
b) *oxidace* primárních aromatických aminů s aminoskupinou na terciárním uhlíku (např. anilín) vede zpět přes N-arylhydroxylamin a nitrosoderivát až k odpovídajícím nitrosloučeninám



c) *reakce primárních aminů s kyselinou dusitou* – reakce probíhá jinak než u alifatických aminů. Jedná se o tzv. diazotaci. Diazotace je reakce primárních aminů s kyselinou dusitou (používáme NaNO₂ a HCl) v nadbytku kyseliny chlorovodíkové nebo sírové při teplotě 0-5°C za vzniku tzv. *diazoniových solí* [$\mathcal{R}-\text{N}\equiv\text{N}$]⁺Cl⁻ (obsahují diazoniovou skupinu -N≡N). Ty jsou velmi nestálé a musí se proto ihned dále zpracovávat, např. redukcí, hydrolyzou, substitučními reakcemi nebo tzv. kopulací.

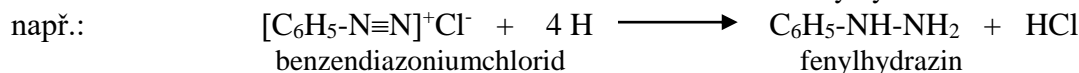
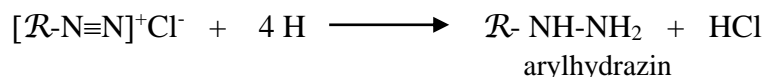


např.

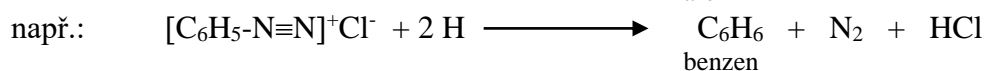
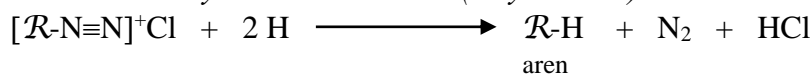


Zpracování diazoniových solí (dále benzenové jádro bude uváděn zápisem C₆H₅-)

- *redukcí vodíkem*

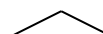
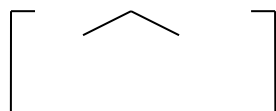
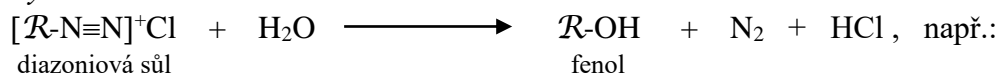


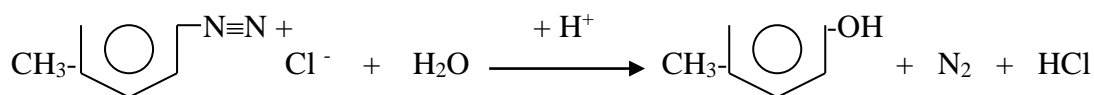
- *redukcí cínatanem sodným nebo alkoholem (amylalkohol)*



Tato reakce se používá k odstranění diazoskupiny - N≡N a její náhradě vodíkovým atomem. Využívá se při přípravě 1,3,5-tribrombenzenu, který nelze připravit přímou bromací. Postupuje se proto tak, že reakcí anilínu s bromem se snadno připraví 2,4,6-tribromanilín, diazotací připravíme příslušnou diazoniovou sůl a její následnou redukcí získáme požadovaný 1,3,5-tribrombenzen.

- *hydrolyzou 40 – 50% H₂SO₄*



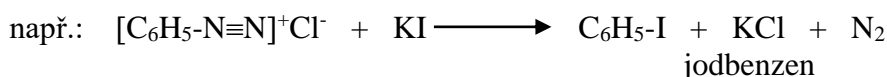
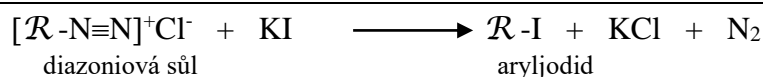


4-methylbenzondiazoniumchlorid

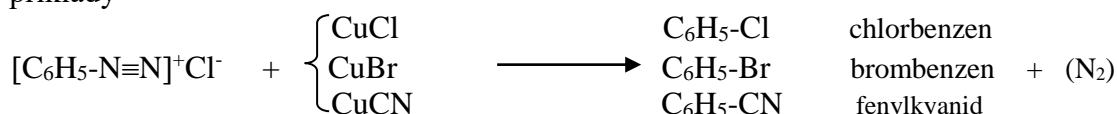
4-methylbenzen-1-ol (p-kresol)

Těchto reakcí se používá při výrobě některých fenolů, např. 4-methylbenzen-1-olu ze 4-methylbenzenaminu.

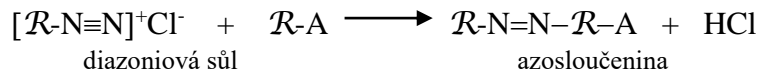
- *substitučními reakcemi zv. Sandmeyerovy reakce, např. reakcí s KI*



jiné příklady

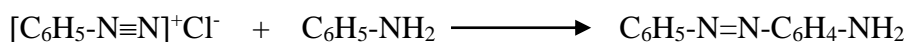


- *reakcemi kopulačními, tj. reakcemi s primárními aromatickými aminy, se sekundárními a terciárními alifaticko-aromatickými aminy v kyselém a s fenoly v zásaditém prostředí za vzniku azosloučenin (obsahují azoskupinu -N=N-). Azoskupina vstupuje do p-polohy (je-li obsazená tak do o-polohy) vzhledem k substituentu na aromatickém jádře aminoskupina u aminů nebo -OH skupina u fenolů. Obecně kopulaci lze znázornit touto rovnicí:*

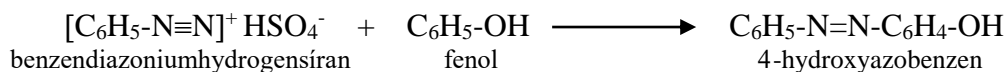


kde A = -NH₂ nebo -OH

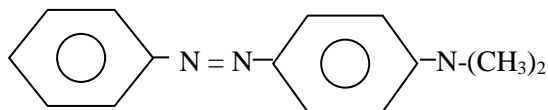
např.: kopulací benzondiazoniumchloridu s anilínem vzniká 4-aminoazobenzen zv. *anilínová žlut'*



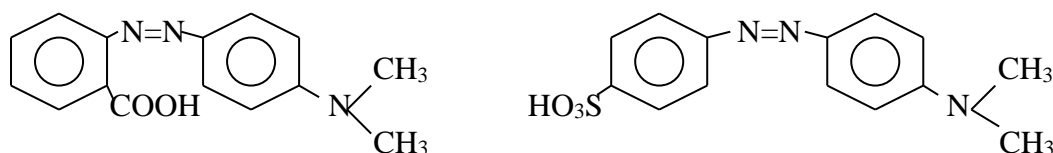
nebo kopulací benzondiazoniumhydrogensíranu s fenolem vzniká 4-hydroxyazobenzen



Podobnou reakcí s N,N-dimethylanilínem vzniká 4(dimetylamino)azobenzen čili tzv. dimethylová žlut'



Kopulačními reakcemi vznikají některá azobarviva, používaná jako acidobázické indikátory jako je methylčerven nebo methyloranž (vzorce viz níže).



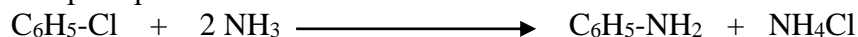
methylčerveň
4'-(dimethylamino)azobenzen-2-karbonová kys.

methyloranž
4'-(dimethylamino)azobenzen-4-sulfonová kys.

Aromatické aminy mají mnohem větší význam a použití než aminy alifatické. Od alifatických aminů se liší rovněž přípravou a výrobou.

Mezi nejdůležitější arylaminy patří:

fenylamin (benzenamin, anilín) $C_6H_5-NH_2$ – je jedovatá bezbarvá kapalina, která na světle mění zbarvení na červenohnědé až téměř černé. Čistit se dá predestilováním. Získává se hlavně redukcí nitrobenzenu železnými hoblinami v prostř. HCl. V malém množství také aminací chlorbenzenu při teplotách 200-210°C a tlaku asi 80 atm.



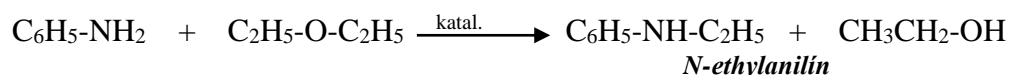
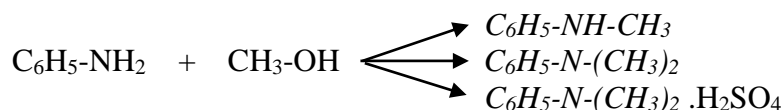
Používá se k výrobě anilinových barviv, léčiv, gumárenských chemikálií, fotografických vývojek apod.

o-, m-, p-tolylaminy (2-,3-,4-methylfenylaminy nebo-li o-,m-, p-toluidiny) $CH_3-C_6H_4-NH_2$ – se vyrábí redukcí příslušných nitrosloučenin (podobně jako anilín). Významné jsou hlavně o- a p- deriváty, používají se k výrobě azobarviv.

1-naftylamin $C_{10}H_7NH_2$ – je bílá krystalická látka. Získává se podobně jako anilín a má i stejné použití. (viz výše)

2-naftylamin $C_{10}H_7NH_2$ – se nepřipravuje redukcí 2-nitronaftalenu, protože ten je těžko přístupný. Získává se proto z 2-naftolu aminací za přítomnosti hydrogensířičitanu sodného (rovnice viz výše). Používal se na přípravu naftalen-2-sulfonové kyseliny a dále na výrobu barviv. 2-naftylamin je však karcinogenní, proto se od této výroby ustupuje a potřebné sulfonové kyseliny se získávají nepřímo jinými metodami.

N-methylanilín (fenylmethylamin) $C_6H_5-NH-CH_3$, *N-ethylanilín (fenylethylamin)* $C_6H_5-NH-CH_2-CH_3$ a *N,N-dimethylanilín (dimethylfenylamin)* $C_6H_5-N-(CH_3)_2$ – uvedené sloučeniny se připravují aminací anilíni reakcí s methanolem za přítomnosti H_2SO_4 (při výrobě N-ethylanilínu bez kys. sírové) a tepl. asi 200°C. Vzniklá směs se dělí destilací.



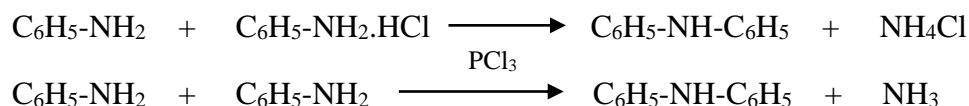
K methylaci, příp. ethylaci se dá použít rovněž dimethylether, příp. diethylether.

N-methylanilín se získává také kondensací chlorbenzenu s methylaminem za zvýšené teploty a tlaku. Výtěžek reakce je asi 96%.



Obě výše uvedené sloučeniny jsou pevné, krystalické, žlutě zbarvené látky. Používají se k výrobě azobarviv.

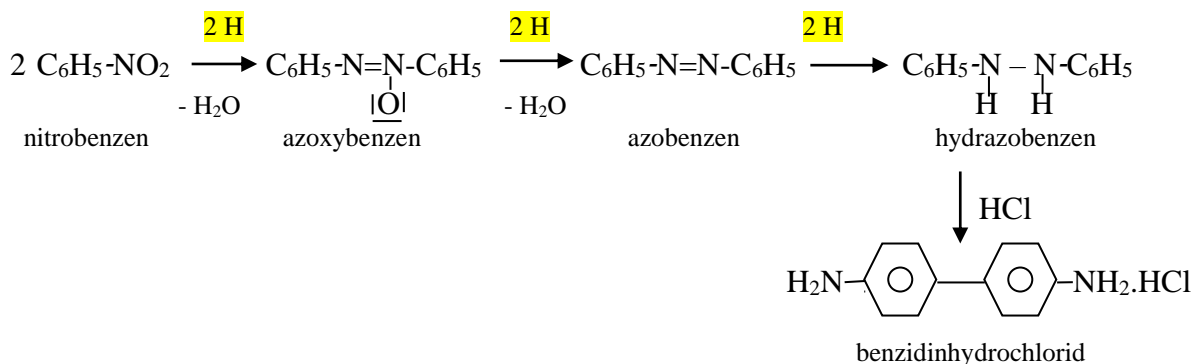
Difenylamin $C_6H_5-NH-C_6H_5$ – je pevná krystalická látka. Používá se k výrobě barviv a jako stabilizátor pro nitrocelulosové prachy. V analytické chemii se používá k důkazu dusičnanových a dusitanových aniontů. Získává se zahříváním anilínu s anilínhydrogenchloridem nebo zahříváním anilínu s chloridem fosforitým:



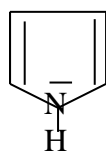
o-, *m*-, *p*-fenylendiaminy $C_6H_4(NH_2)_2$ – se připravují redukcí příslušných nitroderivátů (u *o*-fenylendiaminu redukcí 2-nitroanilínu). Všechny se používají k výrobě barviv, v textilním průmyslu k barvení kožešin apod.

benzidin (*bifenyl-4,4'-diamin*) $NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$ – je-li čistý je bezbarvý, pevný, krystalický. Používá se k výrobě azobarviv, je důležitým činidlem v analytické chemii pro důkaz CrO_4^{2-} ($Cr_2O_7^{2-}$).

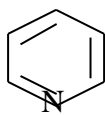
Benzidin se získává se z nitrobenzenu redukcí zinkem v alkalickém prostředí (viz. aromatické nitrosoučineniny) Vzniklý hydrazobenzen se v kyselém prostředí při teplotě asi 20°C přemění na benzidin (jde o tzv. benzidinový přesmyk).



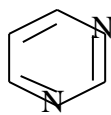
Mezi aminy řadíme i pěti- a šestičetné cyklické aromatické sloučeniny, kde jeden nebo více atomů dusíků je součástí cyklu. Jsou to tzv. *heterocyklické dusíkaté sloučeniny*, které spolu s kyslíkatými a sírnými heterocyklickými sloučeninami se probírají zvlášť. K dusíkatým heterocyklickým aminům patří např. pyrrol, pyridin, pyrimidin, purin a další.



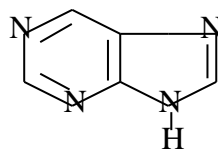
pyrrol



pyridin



pyrimidin



purin