

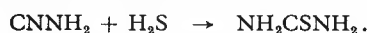
alkena iz nekih frakcija nafte. Iz zasićenih otopina u prisutnosti ovih ugljikovodika urea kristalizira uklapajući ih pri tom u slobodne kristalne prostore. Kada se kompleksi odijele i dovedu u kontakt s vodom, urea se otopi a ugljikovodici izdvoje.

Urea se upotrebljava i kao gnojivo, kao dodatak krmi za preživače i kao lijek u veterinarskoj medicini.

Dimetilol-urea $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$ nastaje reakcijom uree i formaldehida. Uz pH manji od 7, otopine dimetilol-uree postaju najprije viskozne i konačno se kondenziraju u smolastu masu.

Upotrebljava se za izradu ljepila, impregnacije za tekstil, za ukrućivanje drveta, proteina, škroba i polivinilalkohola, također kao intermedijer za neke organske sinteze.

Tiourea (tiokarbamid) NH_2CSNH_2 je po kemijskom vladanju vrlo slična urei. Dobiva se iz sumporovodika i cijanamida u vodenoj otopini:



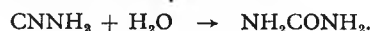
Nema većeg industrijskog značenja. Upotrebljava se u industriji svile za otežavanje, za neke specijalne agronomске svrhe i kao intermedijer za neke organske sinteze.

Cijanamid CNNH_2 je amid cijanove kiseline. Dolazi u obliku bezbojnih iglica t. t. 45...46°. Dobiva se djelovanjem kiseline na kalcijev cijanamid.

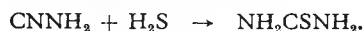
Stajanjem se kristalni cijanamid pomalo polimerizira u dicianidamid:



S alkalijama se hidrolizira u ureu:



Sa sumporovodikom daje tiourea:



S amonijevim solima daje gvanidinske soli:



Proizvodi se tako da se kalcijev cijanamid razmulji s vodom i cijanamid iz njega oslobodi djelovanjem sumporne kiseline ili ugljičnog dioksida. Služi kao intermedijer za dobivanje dicianidamida.

Kalcijev cijanamid, CaCN_2 , bazna je kemikalija industrije cijanamida. Čisti kalcijev cijanamid je bezbojna kristalna tvar sa t. t. 1300°. S vodom se hidrolizira dajući niz produkata, među kojima su kalcijev hidrocijanamid $\text{Ca}(\text{HCN}_2)_2$, urea i dicianidamid. S kiselinama daje slobodni cijanamid:



Na visokim temperaturama daje s ugljikom kalcijev cijanid:



Prva tvornica cijanamida podignuta je 1901 u Njemačkoj. Postupak po kojem je ova tvornica radila, tj. fiksiranje dušika s pomoću kalcijeva karbida, razradili su u periodu između 1895 i 1899 Frank i Caro. Dobiveni kalcijev cijanamid konvertirao se u cijanid, a ovaj je služio za ekstrakciju zlata i srebra iz ruda. Oko 1900 otkrivena je vrijednost kalcijeva cijanamida kao gnojiva. Od 1906, kada je Frank usavršio tehnološki postupak, počinje proizvodnja kalcijeva cijanamida naglo rasti i doseže maksimum za vrijeme Prvoga svjetskog rata, kad je cijanamid služio za dobivanje amonijaka, dušične kiseline, amonijeva nitrata i uree.

Neposredno poslije 1918 počinje sintetski amonijak istiskivati kalcijev cijanamid iz mnogih područja primjene, no uza sve to kalcijev cijanamid se troši u znatnim količinama u poljoprivredi kao gnojivo, zatim za uklanjanje lišća i uništavanje korova. Oko 30% od ukupne proizvodnje kalcijeva cijanamida troši se kao sirovina za kalcijev cijanid i preko slobodnog cijanamida za dicianidamid, melamin, gvanidinske soli i tiourea.

Kalcijev se cijanamid proizvodi tako da se dušik prevodi preko fino izmljevena kalcijeva karbida zagrijana na 1000...1100°. Reakcija je vrlo egzotermna,



pa se sama podržava. Tehnički kalcijev cijanamid sadrži 21...22% vezanog dušika i nešto karbida. P. F.-L.

AMINI, organski spojevi koji se odvođe od amonijaka tako da mu se jedan, dva ili sva tri vodikova atoma zamijene jednovalentnim ugljikovodičnim radikalima. Prema broju tako zamijenjenih atoma vodika u amonijaku razlikuju se *primarni*, *sekundarni* i *tercijarni amini*: RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$ i $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$, gdje R, R' i R'' mogu biti zasićeni ili nezasićeni, alifatski, aromatski, aliciklički ili heterociklički radikali. U sekundarnim i tercijarnim aminima ti radikali mogu biti jednaki (*jednostavni amini* R_2NH i R_3N) ili različiti (*miješani amini*). U jednoj molekuli može biti i više amino-grupa ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ ili $\equiv\text{N}$,aminska grupa NH naziva se i *imino-grupa*), pa imamo tada *di-amine* itd. Uz amino-grupu mogu u molekuli biti i druge grupe, te postoje aminokiseline, aminoalkoholi, aminofenoli itd.

Nesupstituirani amini se rijetko nalaze u prirodi: metilamina ima u nekim biljkama, neki alifatski a. nastaju pri bakteriološkoj razgradnji proteina. Mnogi supstituirani a. imaju važnu ulogu u živim organizmima. Aromatski a. nalaze se u katranu kamenog ugljena.

Mnogi su a. važni međuprodukti u kemijskoj industriji. Alifatski a. od metilamina do amilamina služe kao intermedijeri u fabricaciji herbicida i fungicida, tekstilnih pomoćnih sredstava i lijekova. Viši alifatski a. upotrebljavaju se u novije vrijeme za izlučivanje ruda urana i drugih rijetkih metala. I aminoalkoholi, naročito monoetanolamini, dietanolamini i trietanolamini, nalaze sve širu primjenu za sintezu tekstilnih pomoćnih sredstava i kao apsorpcijska sredstva za uklanjanje kiselih komponenata (H_2S , SO_2 , CO_2) iz plinskih smjesa. Daleko veće značenje imaju aromatski amini: oni i njihovi derivati tvore jednu od baza industrije sintetskih boja i služe kao sirovina i za različite druge sinteze.

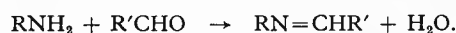
Nomenklatura. Amini se mogu nazivati na više načina: 1. uobičajenim (trivijalnim) imenima; 2. dodavanjem nastavka *-amin* (odn. diamin, triamin itd.) a) imenu radikala vezanog s dušikom, ili b) imenu ugljikovodika iz kojeg se izvodi amin zamjenom vodika amino-grupom; 3. s pomoću prefiksa *amino-* (odn. diamin-, triamin- itd.) ispred imena osnovnog ugljikovodika.

Za jednostavne sekundarne i tercijarne amine upotrebljavaju se imena prema 2a ili 2b s prefiksom di-, odn. tri- ispred imena radikala. Miješani a. smatraju se ili derivatima amonijaka, pa im se daje ime prema 2a uz navođenje svih radikala kojima su vodici amonijaka zamijenjeni, ili se odvođe od jednostavnog amina s najvećim radikalom zamjenom vodika njegove amino-grupe drugim radikalima: ta supstitucija na dušiku označuje se slovom N. Aminokiseline, amino-alkoholi itd. nazivaju se s pomoću prefiksa amino- ili nastavka -amin ispred, odn. iza imena odgovarajućeg spoja bez amino-grupe, ili se označuju kao supstituirani amini. Primjeri: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: anilin (prema 1), fenilamin (2a), aminobenzen (prema 3); $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$: putrescin (prema 1), tetrametilendiamin (prema 2a), 1,4-butandiamin (prema 2b), 1,4-diaminobutan (prema 3); $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$: metilfenilamin, N-metilanilin, N-metilaminobenzen; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: aminoetanol, etanolamin, hidroksietilamin.

Kemijska svojstva. Amini su bazične tvari; alifatski a. su jače, a aromatski slabije baze od amonijaka. Analogno amonijaku, s kiselinama daju soli, i to primarne, npr. $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ ili $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$ (metilamonijumklorid ili metilamin-hidroklorid), sekundarne, npr. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ dimetilamonijumklorid ili dimetilamin-hidroklorid, tercijarne, npr. $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ trimetilamonijumklorid ili trimetilaminhidroklorid, i konačno kvaternarne soli, npr. $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ tetrametilamonijumklorid. A. se često upotrebljavaju u obliku soli, a stvaranje nekih soli služi za identifikaciju amina. Primarni i sekundarni a., naročito iz aromatskog niza, daju s alkalnim metalima i soli tipa RNHk i R_2NK .

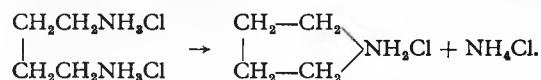
Kemijska svojstva tercijarnih amina znatno se razlikuju od svojstava primarnih i sekundarnih amina, jer oni na dušikovu atomu nemaju vodika.

Primarni i sekundarni a. daju s kloridima ili anhidridima kiseline N-supstituirane amide; sa sulfonilkloridima sulfonamide. S aldehidima i (teže) s ketonima primarni i sekundarni a. daju različite produkte, od kojih su najpoznatiji tzv. Schiffove baze:



U alkalnom se mediju amini mogu oksidirati u niz produkata.

Neki alifatski diamini lako prelaze u heterocikličke spojeve kada im se zagrijavaju dikloridi:



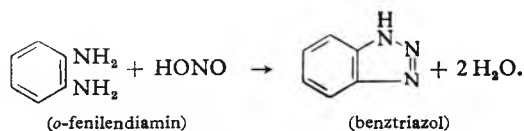
Aromatski a. pri obradi sa smjesom dušikaste kiseline i mineralnih kiselina daju vrlo reaktivne diazonijum-soli:



a sekundarni nitrozamine:

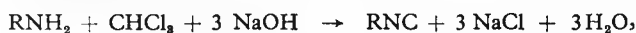


Orto-diamini pak daju 1,2,3-triazole, npr.



Identificiranje. Tercijarni se a. mogu odijeliti iz smjese amina time što se primarni i sekundarni a. prevedu u amide, a nepromijenjeni tercijarni a. odijele destilacijom ili ekstrakcijom.

S kloroformom u alkalnoj alkoholnoj otopini daju primarni a. izocijanide:



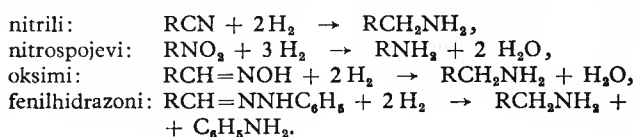
kod kojih se već i vrlo male količine prepoznaju po neugodnu vonju. Ovom reakcijom, u kombinaciji s onom prije navedenom, omogućeno je razlikovanje svih triju tipova amina.

S benzensulfonilchloridom nastaju iz primarnih amina sulfonamidi opće formule $\text{RNHSO}_2\text{R}'$, koji su topljivi u alkalijama, a iz sekundarnih sulfonamidi $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{R}'$, koji su u alkalijama netopljivi. Tercijarni a. ne reagiraju s ovim reagensom. S dušikastom kiselinom reagiraju alifatski primarni amini tako da se iz njih kvantitativno oslobađa dušik. Sekundarni alifatski i aromatski a. daju nitrozamine, dok većina tercijarnih amina ne reagira.

Metode dobivanja. Za industrijsko dobivanje nižih alifatskih monoamina najznačajnije je alkiliranje amonijaka alkoholima, a za dobivanje viših amina, alkilhalogenidima. Reakcija amonijaka s organskim tvarima uz postanak amino-grupa naziva se amonolizom, postupak dobivanja amina alkilacijom amonijaka naziva se stoga i *aminacija amonolizom*.

Alkiliranje amonijaka alkoholima (amonoliza alkohola) provodi se u parnoj fazi preko katalizatora za dehidrataciju, a alkiliranje alkilhalogenidima može se provoditi i u tekućoj fazi. Alkiliranje teče postepeno, tj. najprije se dobije primarni, zatim sekundarni i konačno tercijarni amin. S alkilhalogenidima se reakcija nastavlja do kvaternarnih soli. Sintaza se može provesti i polazeći od primarnih ili sekundarnih amina, što je prikladno za dobivanje miješanih amina.

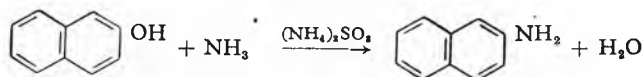
Redukcija različitih tipova organskih dušičnih spojeva dovodi do primarnih amina uz sekundarne i tercijarne amine kao nus-produnkte:



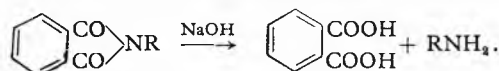
Ovaj proces dobivanja amina naziva se *aminacija redukcijom*. Redukcija se provodi ili vodikom uz katalizatore ili nekim drugim reducirajućim sredstvima.

Aromatski a. se uglavnom dobivaju redukcijom nitrospojeva. Polinitrospojevi se mogu reducirati potpuno u poliamine ili parcijalno u nitroamine.

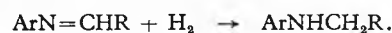
Zamjena hidroksilne grupe na aromatskoj jezgri amino-grupom (amonoliza aromatskih hidroksispojveva) može se provesti s pomoću amonijaka uz amonijev sulfid pod pritiskom. Taj način je prikladan za dobivanje naftilamina:



Čisti primarni a. mogu se dobiti hidrolizom alkilftalimida:



N-supstituirani aromatski amini mogu se dobiti redukcijom Schiffovih baza:



ALIFATSKI AMINI

Metilamini, CH_3NH_2 (t. k. $-6,32^\circ$, d_4^{20} 0,662), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (t. k. $6,88^\circ$, d_4^{20} 0,654) i $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (t. k. $2,87^\circ$, d_4^{20} 0,632) su na sobnoj temperaturi plinovi vrlo intenzivna, tipična mirisa. Lako su topljivi u vodi i nižim alkoholima.

Metilamini se dobivaju reakcijom amonijaka s metanolom uz dehidrirajuće katalizatore, na temperaturama $300\text{--}500^\circ$. Reakcioni produkt je smjesa svih triju metilamina. Odjeljivanje pojedinih spojeva vrši se rektifikacijom pod različitim pritiscima ili selektivnom apsorpcijom monometilamina i dimetilamina u vodi.

Monometilamin služi za fabricaciju poznatog emulgatora Igepona i fotografskog razvijaca Metola. On je sirovina za mnoge sintetske lijekove i boje. S etilenoksidom daje metildietanolamin, koji je također sirovina u farmaceutskoj industriji i apsorbens za sumporovodik.

Dimetilamin se najviše troši za uklanjanje dlaka pri preradi kože i u obliku soli dimetilditiokarbaminske kiseline kao akcelerator za vulkaniziranje gume i kao fungicid. U obliku soli fosforne kiseline služi kao insekticid. S etilenoksidom daje *N*-dimetiletanolamin, koji je sirovina za neke lijekove i anestetičke. S metilformijatom ili ugljičnim monoksidom daje *N,N*-dimetilformamid, koji se primjenjuje kao otapalo za poliakrilonitrile, za odjeljivanje butadiena od drugih ugljikovodika, za ekstrakciju mazivih ulja i za čišćenje acetilena.

Trimetilamin služi uglavnom za dobivanje visokomolekularnih kvaternarnih soli, koje su površinski aktivne tvari.

Etilamini, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (t. k. $16,55^\circ$, d_4^{20} 0,706), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (t. k. 55° , d_4^{20} 0,711) i $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (t. k. $89,5^\circ$, d_4^{20} 0,728) su tekućine karakteristična mirisa. Topljivi su u organskim otapalima i u vodi. Sintaza etilaminâ analogna je sintezi metilaminâ, osim što se etanol može zamijeniti etileterom.

Dietilamin se upotrebljava za fabricaciju sredstava koja ubrzavaju vulkanizaciju gume. Dietilamini i trietilamini upotrebljavaju se u fabricaciji površinski aktivnih tvari, lijekova i dr.

Propilamini, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ (t. k. $31,9$ i $48,7^\circ$, d_4^{20} 0,694 i 0,719), $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (t. k. $31,9 \dots 110,7^\circ$, d_4^{20} 0,694 \dots 0,738) i $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ (t. k. $156,5^\circ$, d_4^{20} 0,757). Dobivaju se analogno kao metilamini i etilamini. Industrijski se upotrebljavaju: *izopropilamin* u emulzionim sredstvima, *diizopropilamin* kao katalizator za reakciju cijanovodika s alkenoksidima. Nitriti diizopropilamina su inhibitori korozije. *N*-propilamini nalaze istu primjenu kao i ostali niži alkilamini. Tri-*n*-propilamin inhibira autooksidaciju furfurala za vrijeme uskladištenja.

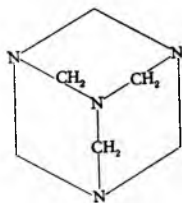
Butilamini, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (t. k. između 44 i 78° , d_4^{20} između $0,700$ i $0,739$), $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ (t. k. $132\text{--}159^\circ$, d_4^{20} $0,742\text{--}0,783$) i $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ (t. k. $191\text{--}216^\circ$, d_4^{20} $0,771\text{--}0,778$) su tekućine djelomično topljive u vodi. Dobivaju se iz amonijaka i butilalkohola analogno kao prije navedeni alkilamini. Služe za fabricaciju butiluree kojom se mogu modificirati ureaformaldehidne smole. Soli butilamina i masnih kiselina su sredstva za flotaciju, za emuliranje mineralnih ulja i za aktivaciju akceleratora vulkanizacije. Soli dibutilamina i tributilamina i fosforne kiseline su inhibitori korozije.

Amilamini, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ (t. k. $76\text{--}103^\circ$), $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ (t. k. $172\text{--}180^\circ$) i $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$ (t. k. $230\text{--}245^\circ$). Primarni amilamini su topljivi u vodi, sekundarni i tercijarni su netopljivi. Dobivaju se reakcijom između amilklorida i amonijaka u alkoholnoj oto-

pini. Monoamilamini i diamilamini su intermedijeri za boje; s masnim kiselinama daju sapune koji su dobri emulgatori. Sol diamilamina i fosforne kiseline je inhibitor korozije. Triamilamin je inhibitor korozije i insekticid.

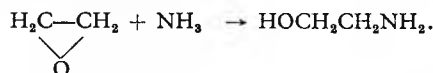
Heksametilendiamin, 1,6-heksandiamin, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, tvori poput svile sjajne listiće topljive u vodi i alkoholu, dobiva se tehnički iz adipinske kiseline preko njezina amida i nitrila; važna je sirovina za proizvodnju sintetskog vlakna Nylon.

Heksametilentetramin (heksamin, urotropin) je bezbojna kristalna tvar. Lako se otapa u vodi, metanolu i etanolu. U prisutnosti kiselina se hidrolizira dajući formaldehid i amonijak. Nastaje kad se vodena otopina amonijaka pomiješa u stehiometrijskom omjeru s vodenom otopinom formaldehida. Industrijski se najviše upotrebljava umjesto formaldehida pri fabricaciji fenolfomaldehidnih smola i za insolubiliziranje proteina. Manje se količine troše kao lijek i kao tabletirano gorivo.



Heksametilentetramin

Aminoalkoholi (hidroksiamini, alkamini, alkanolamini) sadrže i amino-grupu i hidroksilnu grupu. Najznačajniji aminoalkoholi su *monoetanolamin* $HOCH_2CH_2NH_2$, *dietanolamin* $(HOCH_2CH_2)_2NH$ i *trietanolamin* $(HOCH_2CH_2)_3N$. To su viskozne tekućine s visokom tačkom ključanja, topljive u vodi i alkoholu. Industrijski se dobivaju reakcijom etilenoksida s amonijakom:



Reakcija se nastavlja dajući monoetanolamine, dietanolamine i trietanolamine.

Etanolamini se upotrebljavaju za sintezu sapuna, emulgatora, lijekova i boja. Kao blage alkalije služe za neutralizaciju i za čišćenje plinova od kiselih komponenata.

Mnogi alkaloidi su aminoalkoholi ili derivati aminoalkohola. Kokain je benzoat jednog tercijarnog aminoalkohola. Novokain je *p*-aminobenzoat dietilaminoetanol. I neke druge prirodne fiziološki aktivne tvari su derivati aminoalkohola.

AROMATSKI AMINI

Aromatski a., pored toga što nalaze u tehnici upotrebu i za druge svrhe, proizvode se u velikim količinama naročito kao najvažniji međuprodukti za proizvodnju sintetskih boja. Aromatski su a. najvažnije komponente za najveću grupu sintetskih bojila, azoboje, koje nastaju diazotiranjem amina i kopuliranjem s fenolima ili s drugim aminima. Ali i za trifenilmetanska i kinoniminska bojila, kao i za mnoga redukciona bojila, amini su najvažniji polazni produkti. Golemoj raznolikosti bojila odgovara velik broj amina, nesupstituiranih i supstituiranih, koji se industrijski proizvode kao intermedijeri za boje. Na ovom se mjestu mogu navesti samo najvažniji.

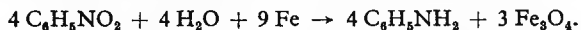
Anilin $C_6H_5NH_2$ (fenilamin, aminobenzen; t. k. 184° , d_4^{20} 1,022) bezbojna tekućina koja stajanjem posmeđi. Ima jak karakterističan miris i toksičan je. Prvi ga je dobio Unverdorben 1826 pri suhoj destilaciji indiga, i odatle mu ime (španj. anil *indigo*). Runge je 1834 izolirao anilin iz katrana kamenog ugljena. Sintetski anilin je prvi dobio Zinin 1842 redukcijom nitrobenzena. Fabricacija anilina je počela 1857.

Kao najjednostavniji aromatski amin, anilin pokazuje reakcije aminogrupe i aromatske jezgre. S kiselinama daje adicione produkte — soli i amide (anilide). Anilin i njegovi derivati lako se diazotiraju i reagiraju s aromatskim azospojevima dajući azoboje. S alkalnim i zemnoalkalnim metalima anilin daje metalne anilide. Oksidacija anilina različitim oksidacionim sredstvima dovodi do velikog broja različitih spojeva. Redukcijom se iz njega dobiva uglavnom cikloheksilamin.

Anilin se može supstituirati ili u aminogrupi ili u aromatskoj jezgri, ili i u jednoj i u drugoj. Alkiliranje dušikova atoma u anilin može se provesti alkilsulfatima, alkilhalidima ili alkoholima uz kiselinu. Noviji način alkiliranja je katalitička hidrogenacija

smjese anilina i nekog aldehida. Metode N-ariliranja anilina analogne su metodama alkiliranja.

Fabricacija i upotreba anilina. Anilin se uglavnom dobiva redukcijom nitrobenzena ili aminiranjem klorbenzena amonijakom. Redukcija se provodi s pomoću željezne piljevine, vode i nekog katalizatora (HCl ili $FeCl_2$) u emajliranim kotlovima s miješalima. Nitrobenzen i željezo se unose naizmjenice. Reakcija se odvija prema jednadžbi:



Anilin se iz reakcione smjese odijeli destilacijom s vodenom parom i zatim pročisti rektifikacijom. Anilin se može dobiti i katalitičkom redukcijom nitrobenzena u plinskoj fazi. Aminiranje klorbenzena provodi se sa 4...5 molova amonijaka na 1 mol klorbenzena i 0,1...0,2 mola katalizatora u autoklavu na $150\text{--}520^\circ$ i pod 30...100 atmosfera. Nakon završetka reakcije smjesa se obradi lužinom i iz nje izdestilira anilin, koji se dalje čisti rektifikacijom.

Anilin se upotrebljava za sintezu boja, lijekova, smola, kemikalija koje služe pri preradi gume, eksploziva, parfema i kao organsko otapalo. Među važnim intermedijerima koji se dobivaju iz anilina nalazi se: dimetilaniilin, tiokarbanilid, difenilamin, sulfanilna kiselina, feniletanolamin, acetanilid, fenilhidrazin i hidrokino.

Od soli anilina u vrlo velikim se količinama proizvodi anilinhidroklorid, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, *anilinska sol*, bijeli, u vodi lako topljivi listići koji se na vlažnom zraku raskvasuju i bojadisu zelenkasto. Dobiva se miješanjem anilina i solne kiseline a služi u bojadisarstvu jer, oksidiran na pamučnom vlaknu, daje anilinsko crnilo.

C-derivati anilina

Toluidini $CH_3C_6H_4NH_2$ (monoaminotolueni, aminometilbenzeni). *o*-Toluidin i *m*-toluidin su uljaste tekućine, *p*-toluidin sjajni igličasti kristali t. t. $42,8^\circ$, svima je t. k. oko 200° . Proizvode se redukcijom odgovarajućih nitrospojeva. Intermedijeri su za proizvodnju boja i služe za proizvodnju drugih intermedijera, naročito *N*-alkilderivata, klorotoluidina i nitrotoluidina.

Ksilidini $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$ (monoaminoksileni, aminodimetilbenzeni), bezbojne su tekućine t. k. $215\text{--}226^\circ$, na zraku brzo pocrne. Smjesa pet izomera, tehnički ili sirovi ksilidin, dobiva se nitriranjem tehničkog ksilola i redukcijom nastalih nitrospojeva. Dodatkom ledene octene kiseline sirovom ksilidinu ispada iz njega kao acetat najvažniji ksilidin (asimetrički) *m*-ksilidin, 4-amino-1,3-dimetilbenzen, koji se u USA za vrijeme Drugoga svjetskog rata proizvodio u golemim količinama za proizvodnju visokooktanskog avionskog benzina. Tehnički ksilidin, kao i čisti ksilidini koji se iz njega izoliraju (naročito još *p*-ksilidin, 2-amino-1,4-dimetilbenzen), služe za proizvodnju boja i intermedijera, nadalje kao akceleratori vulkanizacije, antioksidansi, površinski aktivne tvari i za konzerviranje drveta. *o*-Ksilidin (4-amino-1,2-dimetilbenzen) je polazna tvar za sintezu riboflavina (vitamina B_2).

Aminofenoli imaju opće karakteristike fenola, no kako sadržavaju i aminogrupu, amfoterni su, tj. pokazuju u isto vrijeme svojstva i slabih baza i slabih kiselina. Lako se oksidiraju i stoga oni sami, kao i njihovi *N*-alkilderivati, služe kao fotografski razvijajući i kao boje za kosu i krzno. Aminofenoli i njihovi *C*-supstituirani derivati (naročito kloroderivati i nitroderivati) služe kao intermedijeri za sintezu boja i fotografskih kemikalija.

Nesupstituirani i *C*-supstituirani aminofenoli najčešće se dobivaju redukcijom odgovarajućih nitrofenola. *N*-alkilaminofenoli i *N,N*-dialkilaminofenoli dobivaju se iz mono- i dialkilanilinsulfonske kiseline taljenjem s natrijevim hidroksidom.

Od aminofenola najveći industrijski značaj ima *p*-aminofenol. To su listići t. t. 184° , kojima se alkalna vodena otopina na zraku brzo bojadiše ljubičasto. Djelotvorna je sastojina poznatih fotografskih razvijачa (Rodinal, Agfa), dragocjena komponenta sintetskih boja i sredstava za bojenje kose i krzna. *N*-metil-*p*-aminofenolsulfat je poznati razvijач Metol (Agfa), odnosno Satrapol (Schering). *N,N*-dimetil-*m*-aminofenol (t. t. 122°) važan je kao intermedijer za proizvodnju rodaminskih i rozaminskih boja.

Anisidini, $CH_3OC_6H_4NH_2$, metoksiderivati su anilina, monoaminoderivati anisola ili metileteri aminofenola. Dobivaju se re-

dukcijom nitrosojeva koji nastaju nitriranjem anisola $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ ili reakcijom nitroklorbenzena s metanolom. Dobivaju se redukcijom odgovarajućih nitransola. *o*-Anisidin je uljevita tekućina, *p*-anisidin je kristalna tvar, oba se upotrebljavaju kao intermedijeri za sinteze boja, lijekova i mirisa.

Fenetidini, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, etil-analozi su anisidina; monoaminoderivati fenetola $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$. Industrijski je zanimljiv naročito *p*-fenetidini, tekućina t. k. 254° , dobivena redukcijom *p*-nitrofenetola; važan je intermedijer za sintezu poznatog analgetika acetofenetidina (Fenacetina). Citrat i *N*-laktid derivat fenetidina su antipiretici i analgetici (Citrofen i Lactofenin).

Kloranilini, prvenstveno *o*-kloranilin $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ i 2,5-dikloranilin, upotrebljavaju se kao intermedijeri za azo boje. Prvi je tekućina t. k. 207° , drugi čvrsta tvar t. t. 50° . Dobivaju se redukcijom odgovarajućih nitrosojeva.

Nitroanilini (nitrilanilini). Najvažniji je *p*-nitranilin, svijetložute iglice t. t. 146° , dobiva se iz *p*-nitroklorbenzena i amonijaka, služi za proizvodnju mnogih boja, *p*-fenilendiamina, umjetnih sladila. *m*-Nitroanilin, žute iglice t. t. 114° , dobiva se redukcijom *m*-dinitrobenzola otopinom natrijeva polisulfida, služi također kao intermedijer za azo boje i za proizvodnju *m*-fenilendiamina. Od dinitroanilina tehničko značenje ima 2,4-dinitranilin, dobiven iz 2,4-dinitroklorbenzola i amonijaka, kao intermedijer za boje.

Anilinsulfonske kiseline. Najvažnija je *sulfanilna kiselina*, *p*-aminobenzensulfonska kiselina, $\text{p-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, monoklinske pločice; dobiva se grijanjem smjese anilina i sumporne kiseline (anilinsulfata) u pečima sličnim krušnicama na 200° . Služi kao intermedijer za proizvodnju azo boja. Za iste svrhe služi i *metanilna kiselina*, *m*-aminobenzensulfonska kiselina, dobivena u obliku dugih iglica iz nitrobenzena sulfonacijom i redukcijom nastale *m*-nitrobenzensulfonske kiseline. Njezini *N*-alkilid derivati, dimetil- i dietilanilin-*m*-sulfonske kiseline, dobivene sulfoniranjem odgovarajućih dialkilanilina, služe za proizvodnju dialkil-*m*-aminofenola, koji su važni intermedijeri za sintetske boje.

N-alkilid derivati i *N*-arilid derivati anilina

***N*-metilanilini** su uljaste tekućine slabo topljive u vodi, a topljive u organskim otapalima. Tehnički je važniji *dimetilanilin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, t. k. $192,5^\circ$; dobiva se grijanjem anilina, metanola i sumporne kiseline u čeličnim autoklavima na $205\text{--}230^\circ$. Dragocjen je intermedijer za proizvodnju mnogih boja, eksploziva, za sintezu vanilina, lijekova, ubrzivača vulkanizacije, kao sredstvo za alkilaciju i otapalo. Grije li se smjesa anilina, metanola i kiseline na nižu temperaturu (150°), nastaje uz dimetilanilin i *monometilanilin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$; aciliranjem monometilanilina i odestiliranjem nepromijenjenog dimetilanilina mogu se obje tvari razdvojiti.

***N*-dietilanilini** su po fizikalnim svojstvima, načinu proizvodnje i načinu upotrebe vrlo nalik na metil-aniline.

Etilbenzilnilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, *N*-etil-*N*-fenilbenzilamin, gusta je uljasta tekućina visoke tačke ključanja. Dobiva se obradom etilanilina benzilchloridom u alkalnoj otopini. Intermedijer je za sinteze nekih boja.

Difenilamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$, bijela kristalna tvar cvijetna mirisa, na svjetlu potamni, netopljiva je u vodi, dosta topljiva u organskim otapalima. Proizvodi se grijanjem anilinhidroklorida s malim viškom anilina pod pritiskom na $210\text{--}240^\circ$. Služi kao intermedijer za boje, kao stabilizator za nitrocelulozu i celuloid, za proizvodnju insekticida fenotiazina (tiodifenilamina) $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{S}$.

Drugi aromatski amini

Fenilendiamini (diaminobenzeni), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, analozi su triju dihidroksibenzena. Orto- i para-grupe ovih diamina su dobra redukciona sredstva pa oni stoga služe kao antioksidansi, naročito u fabricaciji gume. Meta-spojevi se lako vežu s diazotiranim aminima dajući boje. Dobivaju se redukcijom odgovarajućih nitroanilina ili dinitrobenzena.

Naftilamini, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, dobivaju se, kao i ostali aromatski amini, redukcijom odgovarajućih nitronaftalina ili zamjenom hidroksilne grupe za aminogrupu s pomoću amonijaka ili amonijeva sulfata. Većina se članova ove grupe amina upotrebljava za

sintezu boja, a neki i za sinteze antioksidacionih sredstava. Obično se ne upotrebljavaju kao nesupstituirani amini nego u obliku mono-, di- i trisulfonskih kiselina. Iz nekih od navedenih kiselina i anilina ili toluidina dobiju se *N*-arilirane naftilaminsulfonske kiseline.

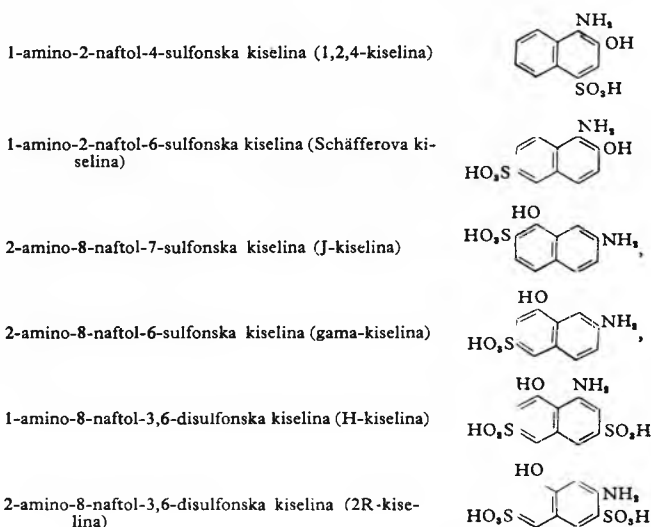
Diaminonaftaleni, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$, nemaju veće značenje za sintezu boja. Dihidroklorid 2-metil-1,4-naftalendiamina je vitamin K_8 .

Aminonaftoli (hidroksinaftilamini), $\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$, nesupstituirani nemaju industrijskog značenja, ali kao sulfokiseline predstavljaju najznačajnije intermedijere za boje.

Aminonaftoli se dobivaju: 1. taljenjem odgovarajućih naftilaminsulfonskih kiselina s alkalijama; 2. redukcijom odgovarajućih azonaftola, nitronaftola ili nitroazonaftola. Sulfonske kiseline se dobivaju bilo naknadnim sulfoniranjem aminonaftola, bilo redukcijom azo-, nitro- ili nitroazonaftolsulfonskih kiselina, bilo taljenjem naftilamindisulfonskih kiselina s alkalijским hidroksidom.

Aminonaftolsulfonske kiseline reagiraju s acilkloridima dajući odgovarajuće *N*-acil-derivate. S fozenom daju odgovarajuće supstituirane uree. U oba su slučaja važni intermedijeri za sinteze boja.

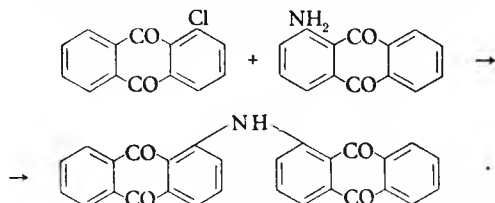
Među mnogobrojnim aminonaftolsulfonskim kiselinama ističu se znatnošću proizvodnje i brojem produkata koji se iz njih dobivaju ovi spojevi:



Aminoantrakini, aminoderivati antrakina $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, intenzivno su obojene tvari. Intermedijeri su za neke boje, a već jednostavni aminoantrakini su odlične boje za celulozni acetat. Dobivaju se: 1. aminiranjem kloroantrakina i antrakinonsulfonskih kiselina; 2. aminiranjem hidroksiantrakina; 3. redukcijom nitroantrakina.

Diantrakinonilamini (diantrakinonimini, diantrimidi) također su važna grupa intermedijera za boje, a već i sami su boje, iako ne naročito postoje.

Dobivaju se kondenzacijom aminoantrakina i kloroantrakina u prisutnosti bakra kao katalizatora, npr.



Za proizvodnju boja upotrebljivi su i triantrakinonilamini (triantrakinonimini, sa tri antrakinonila vezana dvjema iminogrupama).

LIT.: P. H. Groggins, Amination i. reduction; IRI, Amination by ammonolysis, u P. H. Groggins, Unit processes in organic synthesis, New York 1952. P. F.-L.