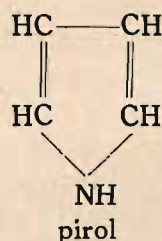
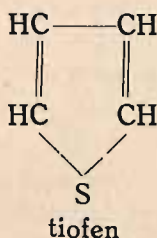
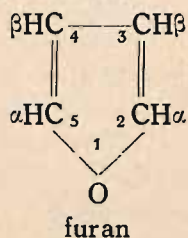


ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE.

Związki, których pierścień składa się z atomów węgla i z atomów innych pierwiastków nazywamy heterocyklicznymi. Heterocykle znane są od 3-członowych do 14-członowych; w ich skład może wchodzić jeden lub kilka atomów O, S, Se, N, P, As, Sb, Bi i Si. Największe znaczenie posiadają związki o pierścieniu 5 i 6-członowym, zawierające O, S i N.

ZWIĄZKI O PIERŚCIENIU PIĘCIOCZŁONOWYM.

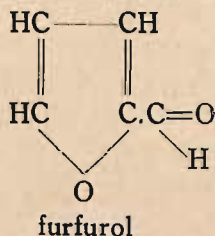
Naczelniemi związkami o pierścieniu pięcioczłonowym są; furan, tiofen i pirol.



One same, a także i liczne pochodne, wywodzące się z nich przez zamianę wodorów na rozmaite reszty, wykazują w swem zachowaniu się wiele podobieństwa do benzenu, posiadają zatem pewne cechy charakteru aromatycznego.

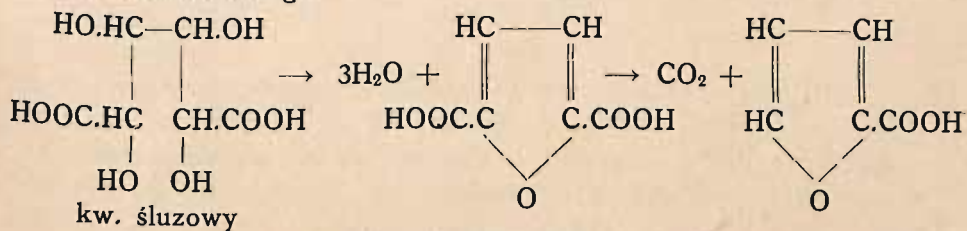
Gromada furanu.

Najłatwiej dostępnym związkiem z gromady furanu jest furfurol, produkt odwodnienia pentoz (patrz str. 196). Otrzymują go,



ogrzewając otręby z rozc. kwasem siarkowym: wówczas zawarte w nich pentozany hydrolizują się na pentozy, a te ulegają odwodnieniu. Furfurol jest to bezbarwna ciecz o przyjemnym zapachu, wrząca w temp. 162°. Z aniliną i kwasem octowym daje na zimno zabarwienie czerwone, ogrzewany z floroglucyną i kwasem solnym, powoduje powstawanie roztworu wiśniowo czerwonego. Powtarzając typowe reakcje aldehydów, furfurol wykazuje również podobieństwo do aldehydów aromatycznych, zwłaszcza do aldehydu benzoowego: tak, jak on reaguje z amonjakiem (porównaj str. 460), ulega pod wpływem KCN kondensacji furoinowej (porównaj kond. benzoinową str. 461), z ługiem potasowym połowa cząsteczek użytego furfurolu zostaje zredukowana na alkohol α -furylowy, połowa — utleniona na kwas α -furanokarboksylowy.

Kwas α -furanokarboksylowy czyli piroślu zowy można otrzymać i drogą inną, a mianowicie przez ogrzewanie kwasu śluzowego.

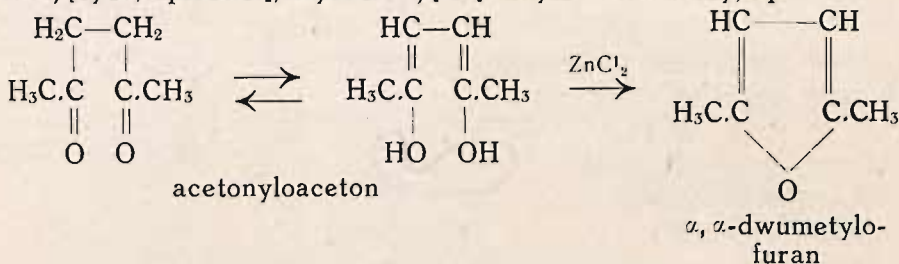


Kwas α -furanokarboksylowy, produkt krystaliczny, rozpuszczalny w gorącej wodzie, topnieje w temp. 133°. Posiada cechy związku nienasyconego: łatwo redukuje się katalitycznie, wiąże brom, utlenia się KMnO_4 ; wykazuje również i pewne reakcje aromatyczne, gdyż ulega nitrowaniu i sulfonowaniu.

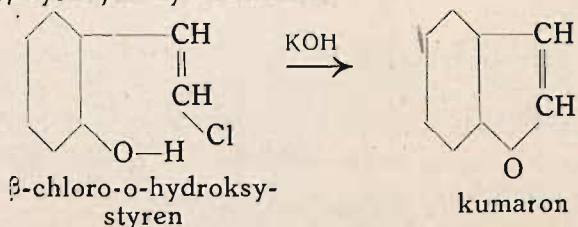
Kwas α -furanokarboksylowy, poddany ogrzewaniu do temp. 270°, traci CO_2 i przechodzi w furan. Ten związek, wraz z pewnymi swymi homologami, jak np. α -metylofuran czyli sylwan, znajduje się w smole, powstałej z destylacji rozkładowej drzewa. Jest to ruchliwa bezbarwna ciecz o swoistym zapachu, wrząca w temp. 32°. Furan więcej od innych połączeń tej gromady zbliża się do związków aromatycznych. Nawet w obecności niklu redukuje się trudno, dopiero w temp. około 200°; brom zastępuje w nim wodory α . Pod względem trwałości pierścienia tak sam furan, jak i jego pochodne znacznie ustępują benzenowi; pierścień ten ulega przerwaniu nie-

tylko skutkiem utleniania, lecz i hydrolizy. Pomiedzy pewnymi pochodnymi furanu i odpowiednimi związkami o łańcuchu otwartym znane są wzajemne przejścia; wybitnym tego przykładem jest tautomeria węglowodanów prostych, reagujących jak alifatyczne połączenia karbonylowe i jak pochodne uwodornionego furanu. W stosunku do alkaliów furan zachowuje się odpornie; pod wpływem kwasów ulega głębokiemu rozpadowi. W zetknięciu z furanem drzazga jodłowa, zwilżona kwasem solnym, zabarwia się na zielono.

Z alifatycznych γ -dwuketonów pod działaniem środków odwadniających, np. ZnCl_2 , wytwarzają się alkiylowane furany, np.:



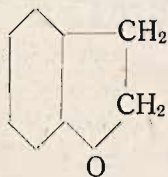
Związkiem, składającym się z dwóch pierścieni skondensowanych: furanowego i benzenowego jest kumaron, występujący w smole węglowej. Ze sposobów jego sztucznego otrzymywania najwięcej przejrzysta jest synteza nast.:



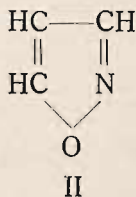
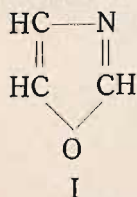
Kumaron jest to ciecz oleista o temp. wrz. 174° . Pod wpływem kwasu siarkowego daje żywicę kumaronową; produkt ten wytwarzają technicznie w celu zastępowania nim kalafonji. W temp. czerwonego żaru kumaron reaguje z węglowodorami aromatycznymi, tworząc związki o jeszcze więcej skondensowanych pierścieniach, np. z benzenem daje fenantren:



Kumaron łatwo poddaje się utlenianiu, również łatwo przyłącza dwa atomy wodoru, tworząc k u m a r a n:



Związki, których pierścień jest utworzony z trzech atomów węgla, jednego atomu tlenu i jednego atomu azotu, wykazują zasadnicze podobieństwo do połączeń furanowych; można je uważać za pochodne furanu, w którym grupa CH została zastąpiona przez atom azotu; wywodzą się one z dwóch związków podstawowych: oksyazolu (I) i izooksyazolu (II):



Pochodne tych dwóch połączeń posiadają charakter słabych zasad; większej roli nie odgrywają.

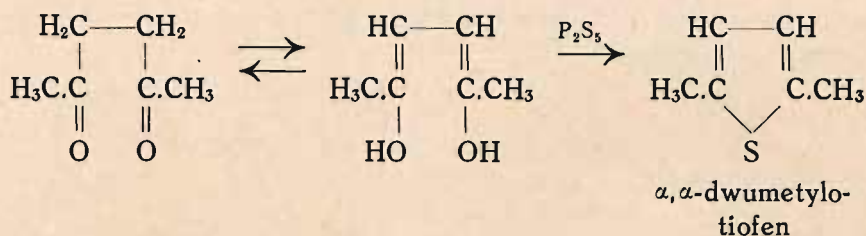
Gromada tiofenu.

Naczelny związek tej gromady, t i o f e n i pewne jego homologi, jak metylotiofeny (α i β) czyli tiotoleny, dwumetylotiofeny czyli tiokseny i inne, znajdują się w smołe węglowej. Niektóre oleje z łupków bitumicznych zawierają znaczne ilości homologów tiofenu. Sam tiofen stanowi nieodłączną domieszkę w benzenie handlowym (patrz str. 347). Całkowite jego wydzielenie z benzenu handlowego może być dokonane przez ogrzewanie z roztworem octanu rtęci; z solą tą tiofen daje związek krystaliczny, z którego kwas solny regeneruje go. Sztucznie wytwarza się tiofen przez ogrzewanie z siarką etylenu lub acetyleny, a także przez destylację bursztynianu sodowego lub kwasu śluzowego z trójsiarczkiem fosforu. Jego homologi oraz inne pochodne powstają z wielu związków organicznych, gdy je ogrzewać z siarką.

Związki tiofenowe wykazują większe podobieństwo do karbo-cyklicznych połączeń aromatycznych, niż furan i jego pochodne; jednakże pierścień tiofenowy jest mniej trwały niż benzenowy. Cechą charakterystyczną tiofenu jest jego znaczna analogia z benzenem tak we własnościach fizycznych, jak i w wielu reakcjach chemicznych.

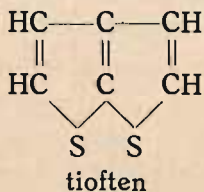
Tiofen jest to ciecz z wyglądu podobna do benzenu i podobnie do niego pachnąca; wrze w temp. 84°. Pod działaniem chloru łatwo następuje stopniowa wymiana wodorów tiofenu, natomiast nitrowanie przebiega z trudem, dając w rezultacie α -nitrotiofen; z kwasem siarkowym wytwarza się kwas α -tiofenosulfonowy.

Alkylowane tiofeny powstają z γ -dwuketonów, gdy poddawać je działaniu P_2S_5 (porównaj str. 544):



Ze związków o pierścieniach skondensowanych wymienimy tioften i tionaften.

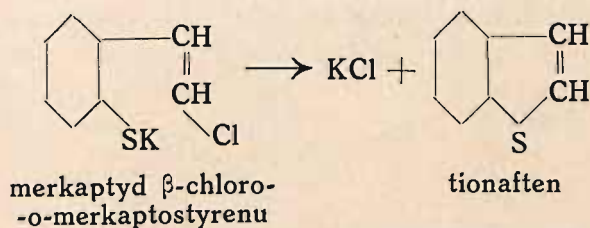
T i o f t e n powstaje obok tiofenu podczas ogrzewania z siarką



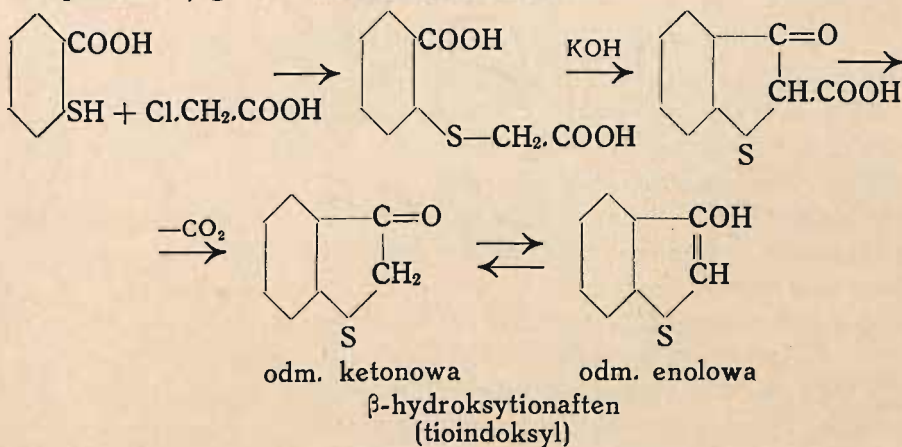
acetyleny; lepiej otrzymywać go drogą destylacji kwasu cytrynowego lub trójkarballylowego z trójsiarczkiem fosforu.

Tioften topnieje w temp. 133°, wrze w temp. 224 — 226°; posiada pewne cechy, zbliżające go do naftalenu.

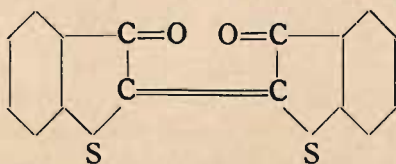
T i o n a f t e n odpowiada w swej budowie kumaronowi i otrzymuje się podobnie:



Tionaften topnieje w temp. 30 — 31°, wrze w temp. 220 — 221°. Ważną jego pochodną jest β -hydroksytionaften, gdyż stanowi produkt wyjściowy do fabrykacji szeregu cennych barwników. Jednym ze sposobów jego otrzymywania jest nast.:

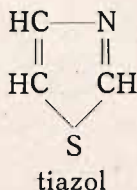


β -Hydroksytionaften utlenia się tlenem powietrza na czerwony barwnik, zwany **tioindygiem**, o budowie:



Ze związkami karbonyłowymi wchodzi β -hydroksytionaften, dzięki ruchliwości wodorów grupy CH_2 , w reakcję, dając również piękne barwniki.

T i a z o l a m i nazywamy związki, pochodzące od tiazolu, analogu oksyazolu. Zarówno sam tiazol (temp. wrz. 117°), jak i jego



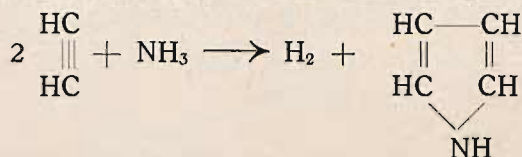
nomologi, aczkolwiek posiadają odczyn obojętny, dają sole z kwasami mineralnymi. Odznaczają się trwałością, są odporne w stosunku do działania środków redukujących i kwasu azotowego.

Gromada pirolu.

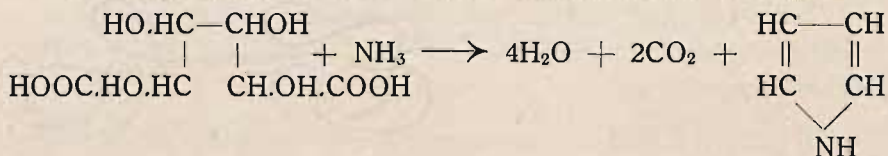
W porównaniu z omówionymi poprzednio pięcioczłonowymi związkami heterocyklicznymi połączenia o pierścieniu, złożonym z czterech atomów węgla i jednego atomu azotu, odgrywają rolę znacznie wybitniejszą. Pierścienie takie wchodzą w skład białek, jak np. hemoglobiny, oraz chlorofilu, pewnej liczby alkaloidów i innych. Daleko już posunięte i znajdujące się wciąż na warsztacie pracy chemicznej studia na temi związkami, przyczyniły się w bardzo znacznej mierze bezpośrednio i pośrednio do poznania połączeń, należących w szerokim pojęciu do gromady pirolu.

Podstawowy związek p i r o l znajduje się w oleju (olej Dippe l a), powstającym z rozkładowej destylacji kości, skąd go zazwyczaj otrzymują; jest też w smołe węglowej. Z szeregu sposobów syntetycznego otrzymywania pirolu podamy nast.:

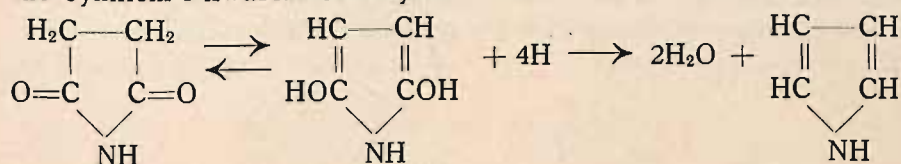
Z acetylenu i amonjaku w temp. czerwonego żaru:



Z kwasu śluzowego i amonjaku, ogrzewanych do temp. 200°:

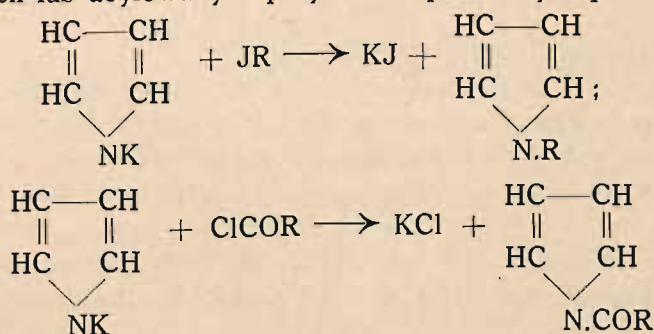


Z iminy kwasu bursztynowego przez jej redukcję katalityczną, lub cynkiem i kwasem octowym:

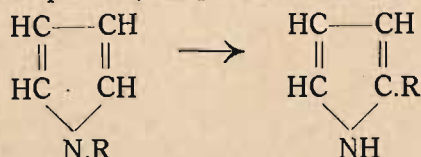


Świeże preparaty pirolu mają wygląd bezbarwnej cieczy o swoistym zapachu, wrzącej w temp. 130°, w wodzie źle rozpuszczalnej, dobrze w alkoholu i w eterze. Pod działaniem powietrza ciecz ta brunatnieje i z biegiem czasu żywicowacieje; podobnie działają na nią stężone kwasy. Drzazga jodłowa, zwilżona kwasem solnym, zabarwia się w parze pirolu na czerwono.

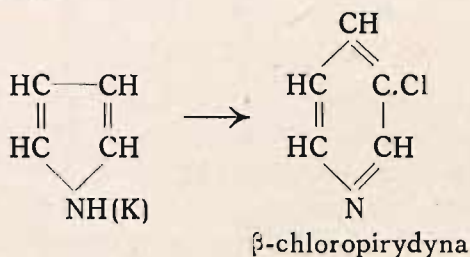
Obecna w pirolu grupa iminowa nadaje mu zaledwie bardzo słaby charakter zasadowy; wodór tej grupy może być podstawiony potasem. Sól potasowa łatwo hydrolizuje się pod wpływem wody, dając pirol. Jest ona produktem wyjściowym do otrzymywania alkylowanych lub acylowanych przy azocie pochodnych pirolu:



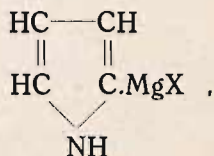
Te ostatnie związki, podobnie do analogicznych pochodnych aniliny, ulegają w wyższych temp. takiemu przegrupowaniu, że reszta przy azocie i wodór przy węglu α zamieniają się miejscami, a więc w ten sposób powstają α pochodne pirolu:



Zarówno sól potasowa, ogrzewana z chloroformem, jak i sam pirol, poddany w wyższej temp. działaniu chloroformu i alkoholanu sodowego, ulegają przejściu w β -chloropirydynę, związek o pierścieniu sześciocłonowym:

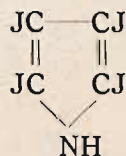


Pirol i jego pochodne, mające wolną grupę NH, reagują ze związkami magnezoorganicznymi, tworząc połączenia typu:

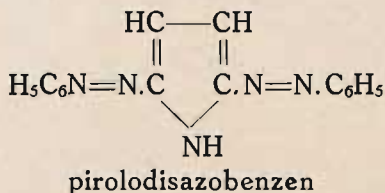
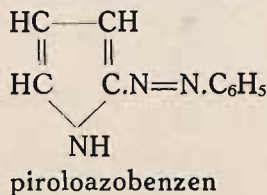


podatne do syntez Grignardowskich.

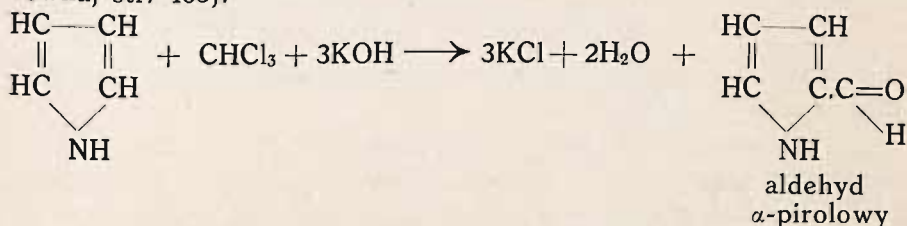
Analogicznie do furanu i tiofenu spostrzegamy w pirolu wyraźnie zaznaczony charakter aromatyczny. Chlorowce zastępują stopniowo wodory pirolu; czterojodopirol, znany pod nazwą jodołu,



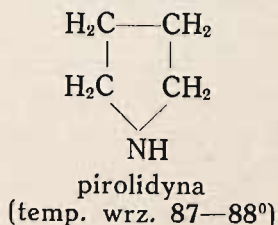
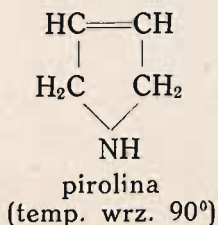
jest środkiem dezynfekcyjnym, łagodniejszym od jodoformu. Kwas azotowy w warunkach odpowiednich nitruje pirol. Z solami dwu-azonowemi sprzęga się on, tworząc barwniki azowe lub disazowe:



W porównaniu bliższem ze związkami aromatycznymi reakcje pirolu przypominają najwięcej fenol, np.: pod działaniem chloroformu i ługu potasowego powstaje z pirolu aldehyd α -pirolowy (porównaj str. 463):



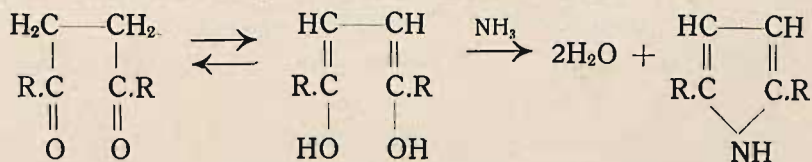
Redukcja pirolu, nawet katalityczna, zachodzi dosyć opornie; w pierwszym etapie tworzy się p i r o l i n a, której przypisują przeważnie wzór niżej podany, w drugim — pirolidyna.



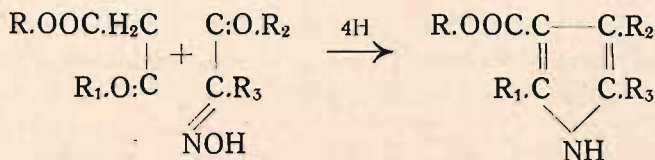
Związki te reagują zasadowo i nie posiadają charakteru aromatycznego. Dają pochodne o rozmaitych funkcjach chemicznych. Do pochodnych pirolidyny należą np., prolina i hydroksyprolina, aminokwasy, wydobyte z białek (patrz str. 247).

Pochodne pirolu, wyprowadzane przez zastąpienie jego wodorów, znajdujących się przy węglach, resztami organicznymi otrzymują się przeważnie:

1. Z γ -dwuketonów i amonjaku, a więc podobnie do wytwarzania takich samych pochodnych furanu i tiofenu:



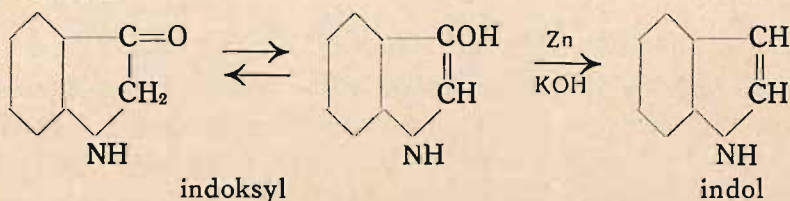
2. Z równocząsteczkowej mieszaniny estrów β -ketonokwasów i izonitrozoketonów, poddanej redukcji:



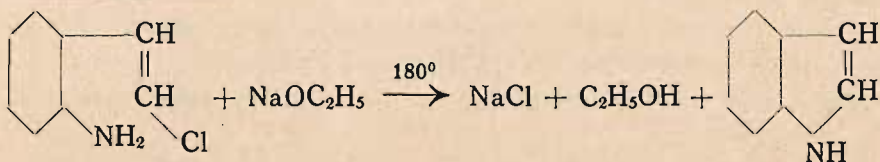
Reakcja powyższa jest jedną z najogólniejszych syntez pochodnych pirolu tej kategorii.

Pewne homologi pirolu towarzyszą mu w oleju kostnym; przez redukcję w odpowiednich warunkach heminy, a także i filocyjaniny, pochodnej chlorofilu, otrzymuje się jednakowa jakościowo mieszanina metyloetylopirolów.

Ważną pochodną pirolu i jednocześnie protoplastą gromady związków jest *b e n z o p i r o l* czyli *i n d o l*. Spotyka się on w państwie roślinnym, jak np., w olejku z kwiatów jaśminu i pomarańczy, znajduje się w smołe węglowej, istnieje również w państwie zwierzęcym, występując wraz z kilkoma swemi pochodniami w kale, jako produkt rozkładu białek. Syntetycznie można otrzymywać indol drogą redukcji jego łatwiej dostępnych pochodnych tlenowych, głównie indoksylu:

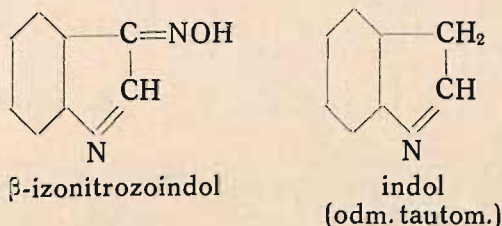


Synteza, mająca analogię z otrzymywaniem kumaronu i tio-naftenu jest nast.:

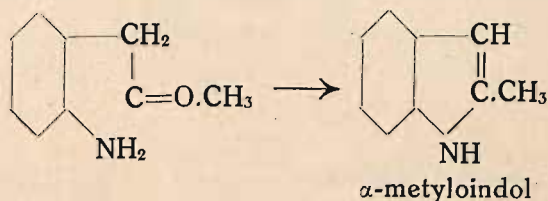


Indol — błyszczące kryształki blaszkowate — topn. w temp. 52°, wrze w temp. 254°. Jest lotny z parą wodną. Zwykły indol posiada zapach przykry; bardzo starannie oczyszczony i w odpowiednio znacznem rozcieńczeniu pachnie przyjemnie, dzięki czemu ma za-

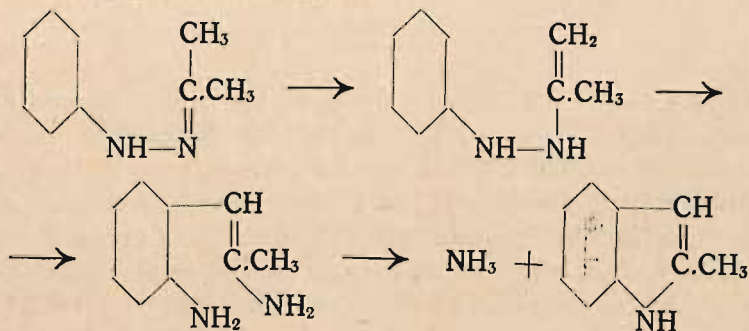
stosowanie w perfumerji. Pod względem chemicznym indol wykazuje wiele podobieństwa do pirolu. Na podstawie rezultatów działania na indol pewnych odczynników, jak np., HNO_2 , z którym wytwarza się β -izonitrozoindol, należy wnosić, że może on reagować według wzoru tautomerycznego, podanego niżej.



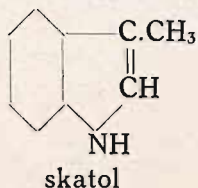
Alkyl i aryloindole, z których drogami zwykłemi mogą być wytwarzane pochodne innych funkcji, bywają otrzymywane głównie: Podobnie do indolu, z odpowiednich orto pochodnych aniliny:



Z fenylohydrazonów aldehydów lub ketonów przez ich ogrzewanie z ZnCl_2 . Zachodzące tu procesy tłumaczą, zakładając, że wchodzi w reakcję odmiana tautomeryczna fenylohydrazonu, która następnie ulega izomeryzacji, podobnej do przegrupowania benzydynowego; z wytworzonego w ten sposób produktu wydziela się NH_3 i pierścień pirolowy zostaje zamknięty:

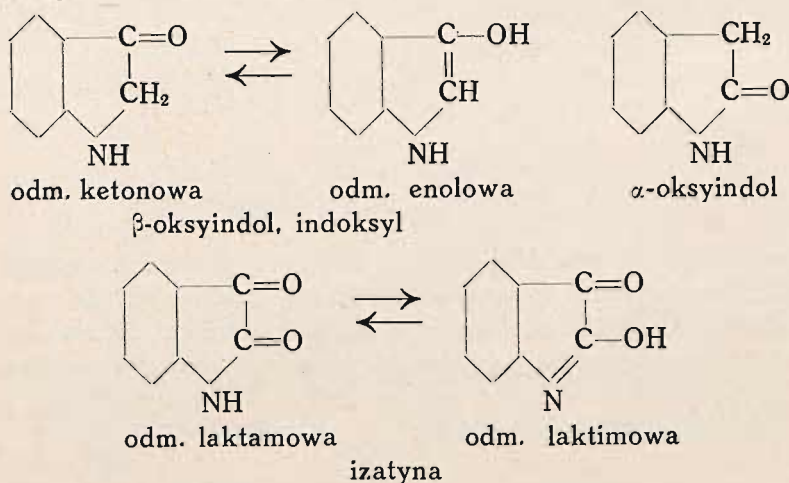


Otrzymany w przykładzie powyższy α -metyloindol topn. w temp. 60° , wrze w temp. 268° ; β -metyloindol skatol, topn. w temp. 95° , wrz. w temp. 268° , jest składnikiem



odchodów ludzkich, a wytwarza się w kiszkaach z tryptofanu (patrz str. 247), również pochodnej indolu, wskutek procesów gnilnych, zachodzących z udziałem bakterij.

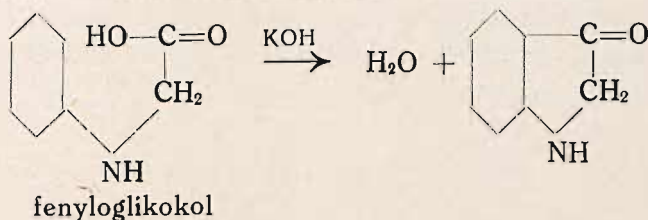
Najwybitniejszymi przedstawicielami tlenowych pochodnych indolu są:



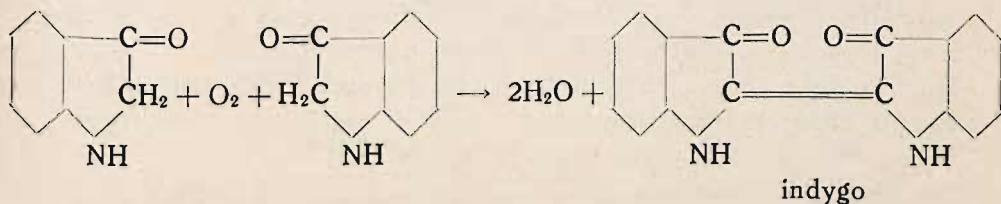
β -O k s y i n d o l

czyli i n d o k s y l w postaci glikozydu indykanu, $C_8H_6ON.C_6H_{11}O_6$, hydrolizującego się łatwo tak pod wpływem pewnych enzymów, jak i rozcieńczonych kwasów, występuje w roślinach rodzaju Indigofera; jest w moczu zwierząt trawożernych, jako siarczan indoksylopotasowy, $C_8H_6ON.SO_4K$. Z szeregu sposobów sztucznego wytwarzania indoksyłu zanotujemy w tem miejscu metodę pierwszą co do czasu (H e u m a n n, 1890), a polegającą na

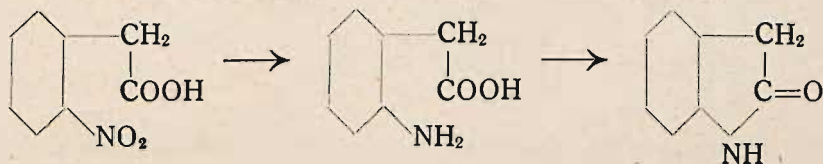
stapianiu fenyloglikokolu z KOH, wskutek czego następuje wydzielanie się H_2O i powstawanie indoksylu:



Indoksyl, substancja krystaliczna barwy jasnożółtej o zapachu przykrym, topn. w temp. 85° , nie destyluje się pod ciś. zwyk. bez rozkładu. W swych reakcjach wykazuje zarówno istnienie hydroksylu (z FeCl_3 barwi się na czerwono), jak i obecność grupy CH_2 , co daje dowody jego tautometrii. Indoksyl cechuje się łatwością, z jaką, zwłaszcza w środowisku alkalicznym, ulega utlenieniu. Przemiana ta posiada pierwszorzędne znaczenie praktyczne, gdyż jej wynikiem jest tworzenie się jednego z najcenniejszych barwników — indyga, z którym bliżej zapoznamy się w rozdziale o barwnikach.



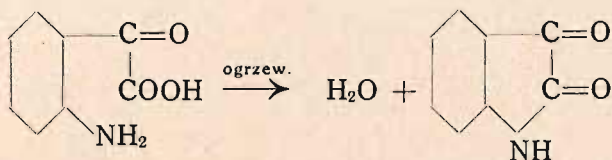
α -Oksyindol (temp. topn. 120°), znany tylko w jednej odmianie, jest laktamem (patrz str. 240) kwasu o-aminofenylooctowego. Tworzy się przez redukcję kwasu o-nitrofenylooctowego:



Rozpuszczalność α -oksyindolu i w kwasach i w alkaliach świadczy o dwoistym jego charakterze zasadowym i kwasowym.

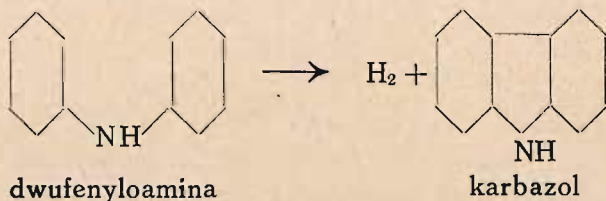
Iza tyna jest produktem utlenienia indyga i oksyindolu. Jej wytwarzanie się z kwasu o-aminofenyloglioksalowego, inaczej iza-

tynowego, wyjaśniając budowę, wskazuje, że jest ona laktamem lub laktimem tego kwasu:



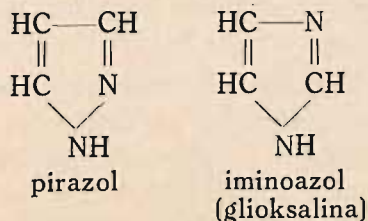
Pomarańczowe kryształki izatyny, źle rozpuszczalne w zimnej wodzie i w eterze, dobrze we wrzącym alkoholu, topnieją w temp. 200°. Obecność tlenu karbonylowego (przy węglu β) udowodniają reakcje ketonowe, jak łączenie się izatyny z NaHSO_3 , powstawanie fenylohydrazonu i oksymu. Jako odmiana laktimowa, posiadająca grupę OH (przy węglu α), daje izatyna eter metylowy oraz jednochlorrek izatyny. W chwili roztwarzania się w alkaliach powstaje sól iminowa izatyny (metal przy azocie), nadająca roztworowi barwę ciemnoczerwoną z odcieniem fioletowym; sól ta dosyć szybko przechodzi w sól tlenową (enolan), co pociąga za sobą zmianę koloru roztworu na żółty. Ogrzewanie z alkalijskimi powoduje hydrolizę izatyny na kwas izatynowy. Drogą redukcji można ją przeprowadzić w α -oksyindol i dalej w indol. Z tiofenem w obecności stęż. H_2SO_4 tworzy granatowy barwnik, indofeninę (patrz str. 347); reaguje z wieloma związkami, dając barwniki, nazywane indygoidami.

Związek, składający się z dwóch pierścieni benzenowych skondensowanych z cyklem pirolowym, znajdujący się w smołe węglowej, a otrzymywany przez ogrzewanie do temp. czerwonego żaru dwufenyloaminy, nosi nazwę k a r b a z o l u.



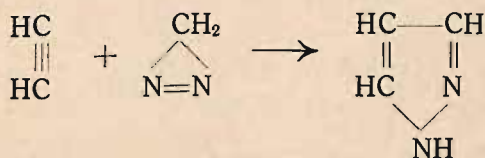
Karbazol topnieje w temp. 238°, wrze w temp. 335°. Stosują go w technice jako produkt wyjściowy do wyrobu pewnych pięknych barwników siarkowych.

Pięcioczłonowe związki heterocykliczne, zawierające w pierścieniu dwa atomy azotu, można wyprowadzać z pirolu przez zamianę w nim grupy CH na N. Zamianie może ulec grupa CH, sąsiadująca z NH lub następna, a więc przejdziemy do dwóch izomerów:

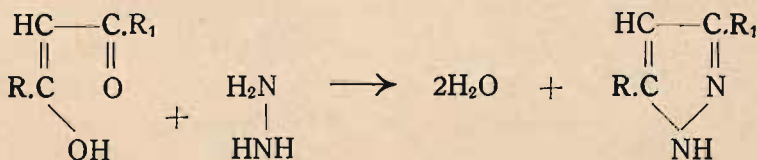


Związki pierwszego typu stanowią grupę dobrze i szczegółowo opracowaną. Połączenia pirazolowe, z pirazolem na czele otrzymują się:

Przez współdziałanie dwuazometanu i jego odpowiednich pochodnych ze związkami acetylenowemi:



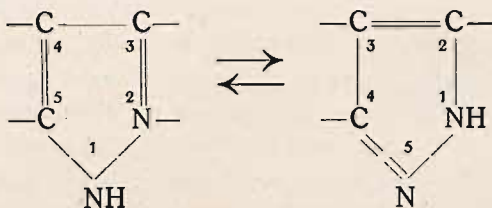
Przez współdziałanie hydrazyny i jej pochodnych z β -dwuketonami, aldehydoketonami, ketonokwasami:



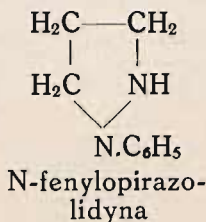
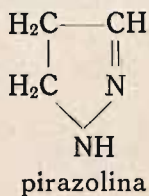
Zasadnicze cechy tej gromady związków rozpatrzymy na przykładzie p i r a z o l u. Jest to produkt stały krystaliczny o temp. topn. 70° , wrzenia 185° , odporny w stosunku do środków utleniających. Jego grupa iminowa, której wodór zastępują metale, nadaje mu charakter słabej zasady drugorzędnej i pozwala na przyłączanie jodków alkylów. Pierścień pirazolowy posiada znaczną trwałość

i wybitnie wyrażone cechy aromatyczne, ujawniające się w zdolności do zastępowania wodorów przez chlorowce, które wiążą się z węglami pierścienia bardzo trwale, w reakcjach sulfonowania i nitrowania, w tworzeniu się związków dwuazonowych z pochodnych aminowych, w fenolowym charakterze jego ezo wodorotlenowych pochodnych i t. p., słowem cechy te bardzo zbliżają pirazol do benzenu.

W studjach nad związkami pirazolowemi stwierdzono fakt, że pirazole podstawione w pozycji 3 są identyczne z pochodniami o takim samym podstawniku w położeniu 5, jeżeli jednocześnie nie jest zastąpiony wodór grupy NH. Zjawisko to zostało wytłumaczone przez założenie istnienia tautomerji, wywołanej tem, że atom wodoru może łatwo zmieniać swe miejsce, wędrując od jednego do drugiego atomu N, a to pociąga za sobą również zmianę miejsc wiązań podwójnych:

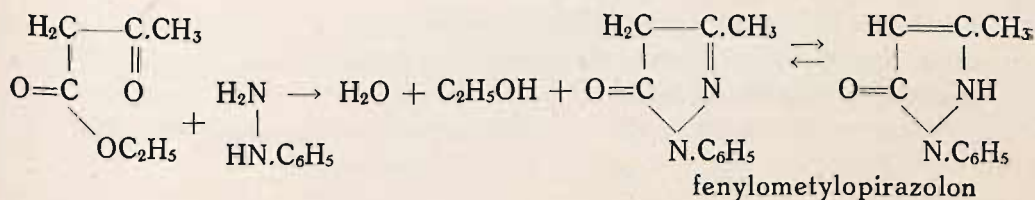


Pirazol redukuje się na pirazolinę; pewne jego pochodne dają również produkty dalszej redukcji — pirazolidyny:

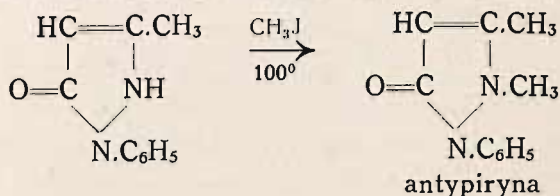


Związki, należące do obydwu tych kategorii, są mniej trwałe niż pirazol, a silniej niż on zasadowe.

Pośród pochodnych pirazoliny napotykamy ważne związki o charakterze ketonów — pirazolon y, otrzymywane przez współdziałanie jedno lub dwupodstawionych (symetrycznie) hydrazyn z estrem kwasu acetylooctowego:



Związek powyższy, ogrzewany pod ciś. zwiększ. z CH_3J daje fenylo-dwumetylopirazolon czyli antypirynę.

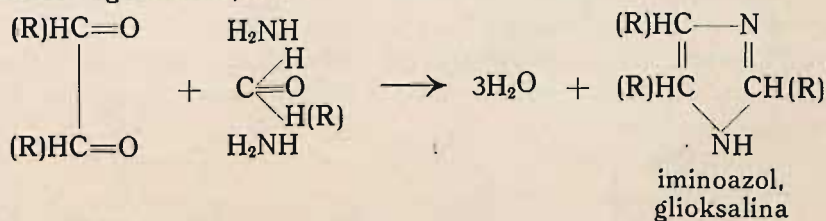


Ten sam pirazolon tworzy się z sym. metylofenylohydrazyny i estru acetylooctowego.

Antypiryna (K n o r r, 1884), produkt krystaliczny topn. w temp. 113° , dobrze rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu, daje z kwasem azotawym pochodną nitrozo koloru zielonego, z chlorkiem żelazowym powstaje zabarwienie czerwone. Antypiryna jest znanym środkiem przeciwgorączkowym.

Pirazolony służą również do fabrykacji pewnych barwników.

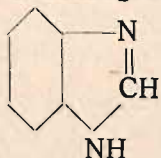
Izomeryczne z pirazolami iminoazole albo glioksaliny są spotykane w przyrodzie i mogą być także otrzymywane sztucznie. Przedstawiciel tej gromady powstaje z glioksalu, aldehydu mrówkowego i amonjaku:



Pochodne iminoazolu mogą być wytwarzane tą samą metodą, a więc z odpowiednich związków α -karbonylowych, aldehydów i amonjaku. W porównaniu z pirazolami przedstawiciele grupy imino-

azolów posiadają silniejszą zasadowość, a pierścień ich jest znacznie mniej trwały. Cykl iminoazolowy zawiera kwas moczowy, związki purynowe oraz pewne alkaloidy.

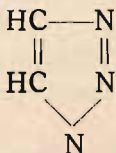
Benzoiminoazole czyli benzoglioksaliny wytwarzają się bardzo



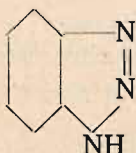
benzoglioksalina
(temp. topn. 170°)

łatwo z o-dwuamin aromatycznych i kwasów (patrz str. 438).

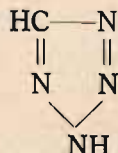
Jako przykłady związków o pierścieniu pięciocząłowym, zawierającym trzy i cztery atomy azotu, podamy: t r ó j a z o l, otrzymywany z acetylenu i kwasu azotowodorowego, b e n z o t r ó j a z o l, powstający z o-fenilenodwuaminy i kwasu azotawego, oraz t e t r a z o l, tworzący się z kwasu azotowodorowego i cyjanowodoru.



trójazol
(temp. topn. 23°)



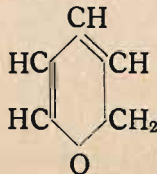
benzotrójazol
(temp. topn. 99°)



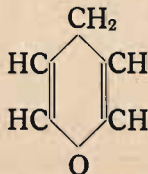
tetrazol
(temp. topn. 155°)

ZWIĄZKI O PIERŚCIENIU SZEŚCIOCZŁONOWYM.

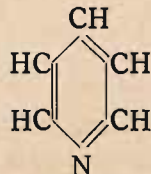
Do najważniejszych sześciocząłowych związków heterocyklicznych należą połączenia, zawierające w pierścieniu tlen albo azot. Pierwsze rozpatrujemy jako pochodne dwóch, nie otrzymanych dotychczas, związków podstawowych, α i γ -piranu, drugie — jako pochodne pirydyny.



α -piran



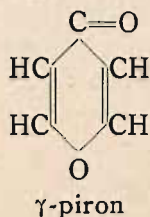
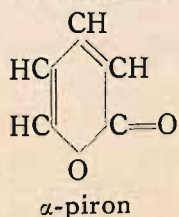
γ -piran



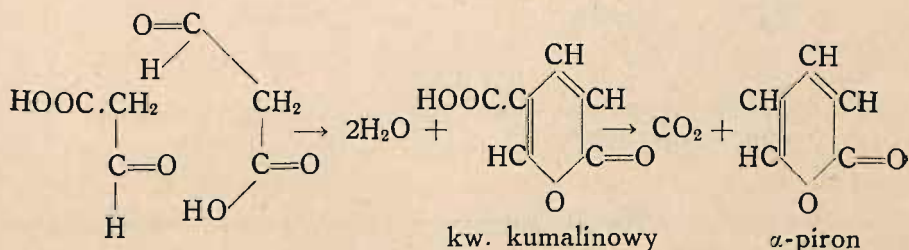
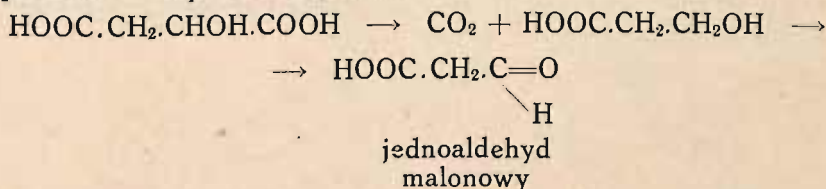
pirydyna

Gromada pironów.

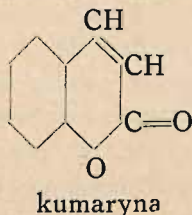
Zastępując we wzorach pironów grupę CH_2 przez $\text{C}=\text{O}$, przechodzimy do α i γ pironu; z których znowu wywodzą się pochodne.



α -Piron inaczej kumalina (temp. topn. 5° , temp. wrz. $206 - 209^\circ$) ciecz oleista, pachnąca podobnie do kumaryny, powstaje przez odjęcie CO_2 od kwasu kumalinowego. Ten wytwarzają, ogrzewając kwas jabłkowy z kwasem siarkowym. Proces odbywa się prawdopodobnie w myśl reakcyj nast.:



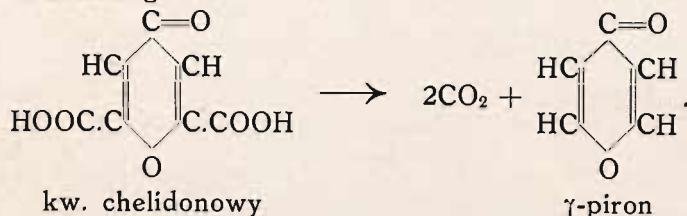
Do najważniejszych pochodnych α -pironu należy benzo- α -piron



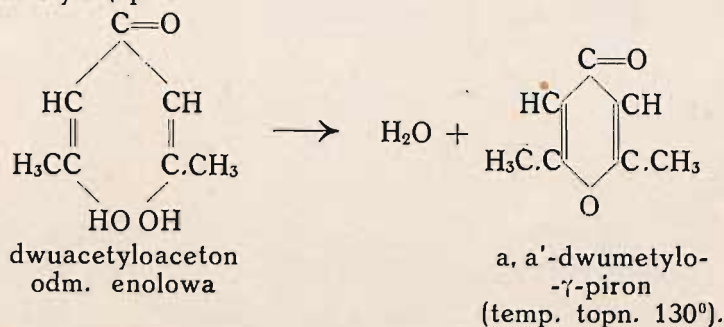
czyli kumaryna, omówiona już w dziale związków aromatycznych

(patrz str. 492) oraz kilka substancyj genetycznie z nią związanych, spotykanych w roślinach, a mających charakter fenolowy dzięki obecności grup OH przy pierścieniu benzenowym.

γ -Piron (temp. topn. 82°, wrz. 315°) może być otrzymywany drogą syntetyczną, a także ze znajdującego się w państwie roślinnem kwasu chelidonowego :

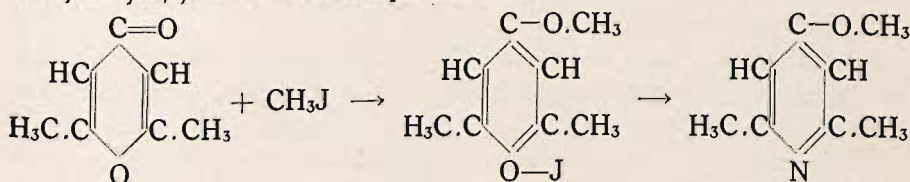


Chemia związków, należących do kategorii γ -pironów jest gruntownie opracowana; rolę materiału, służącego do badań odegrał głównie łatwo dostępny, dzięki syntezie z dwuacetyloacetonu, α, α' -dwumetylo- γ -piron.

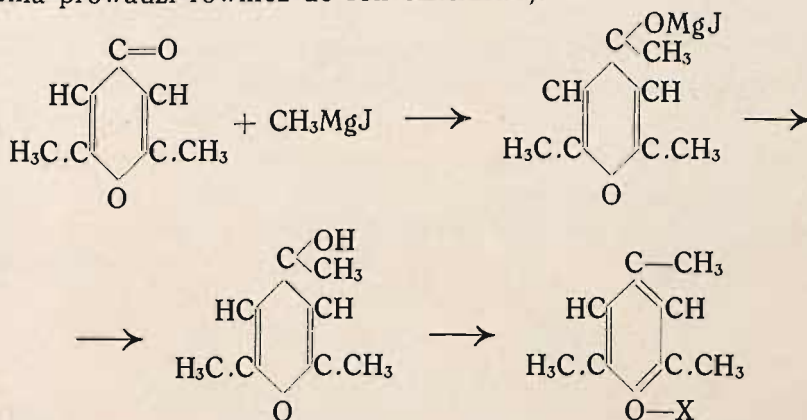


Pierścień γ -pironów ulega łatwo pod wpływem alkaliów rozpadowi hydrolitycznemu. Własnością, która wzbudziła w swoim czasie znaczne zainteresowanie, jest ich zdolność do przyłączania jodków alkylów oraz do dawania z kwasami chlorowcowodorowymi związków o charakterze soli. Zostało stwierdzone, że połączenia te wytwarzają się dzięki przejściu atomu tlenu, stanowiącego ogniwo pierścienia, z dwuwartościowego w czterowartościowy, są to zatem związki oksonowe (porównaj str. 79). Słuszność powyższego poglądu może być udowodniona na podstawie przykładu nast.: jeżeli na produkt przyłączenia jodku metylu do dwumetylopironu podziałać węglanem amonowym, to powstaje α, α' -dwumetylo- γ -metoksypirydy-

na; a więc w związku wyjściowym metyl jest złączony z tlenem karbonylowym, jod — z tlenem pierścienia:



Współdziałanie dwumetylopironu z jodkiem metylomagnezowym i dalszy rozkład wodą z kwasem powstałego produktu przyłączenia prowadzi również do soli oksonowej:

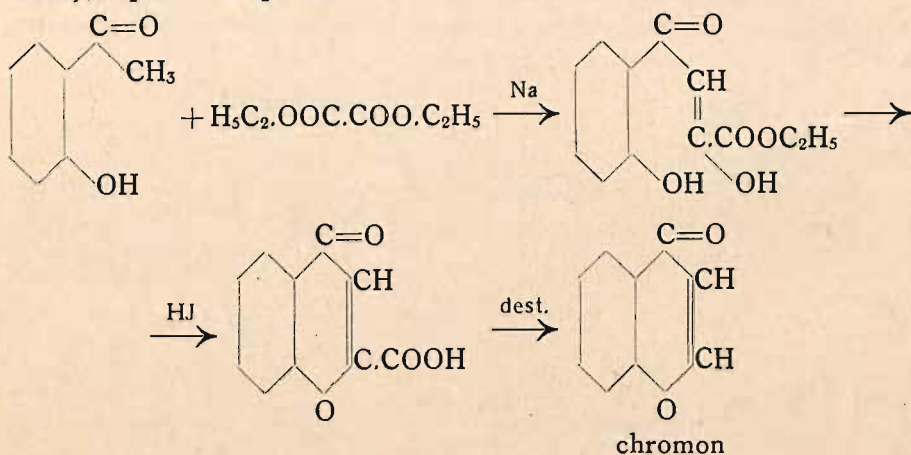


Nie jest to już pochodna pironu, lecz γ -piranu. Pewne podobne, znacznie jednak więcej złożone związki, zawierające pierścień piranowy skondensowany z benzenowym zostały wykryte w przyrodzie. Badania nad antocyjanami (Wilstätter), niebieskimi i czerwonymi barwnikami kwiatów i jagód, wykazały, że są one glikozydami, rozkładającymi się hydrolitycznie na monozy i pochodne wspomnianych γ -piranów; nazwano je antocyjanidynami. W bliskim z nimi pokrewieństwie są bezbarwne związki krystaliczne — katechiny, z których prawdopodobnie, wskutek dalszych procesów chemicznych, wytwarzają się garbniki naturalne.

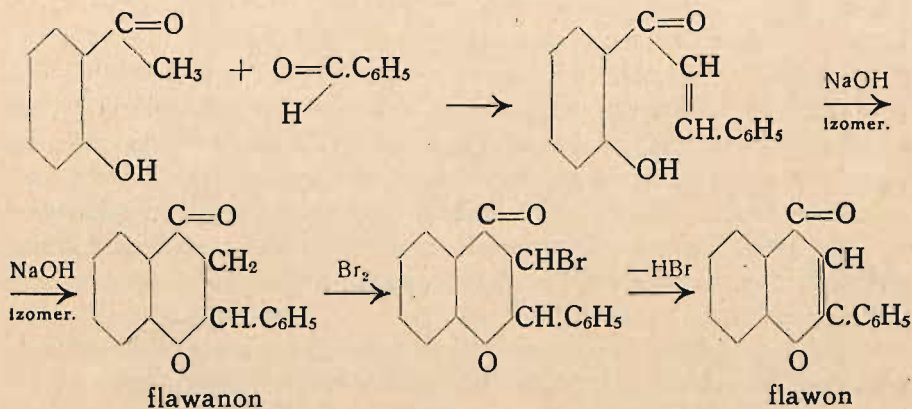
Z pochodnych γ -pironu zatrzymamy się jeszcze na benzo- γ -pironie czyli chromonie i dwubenzo- γ -pironie czyli ksantonie.

Otrzymywanie syntetyczne i opracowanie chromonu oraz połączeń z nim rodowo związanych zawdzięczamy K o s t a n e c k i e m u i jego szkole (1898 — 1907).

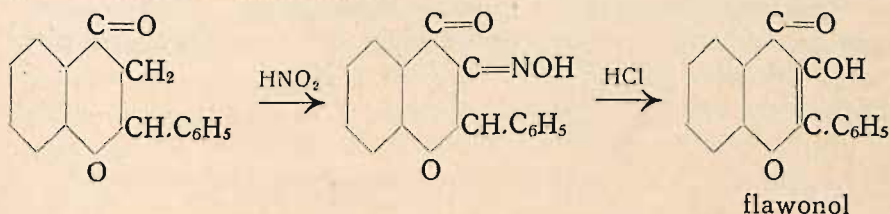
Działając sodem na mieszaninę o-hydroksyaceto-fenonu i szczawianu etylu, wywołujemy ich kondensację na ester kwasu o-hydroksybenzoylopirogronowego, który pod działaniem stęż. kwasu jodowodorowego daje kwas chromonokarboksylowy, a ten, tracąc podczas ogrzewania CO_2 , przechodzi w chromon, produkt stały krystaliczny, topn. w temp. 59° .



Jego pochodna fenylowa—flawon (temp. topn. 97°) powstaje z o-hydroksyaceto-fenonu i aldehydu benzoesowego w myśl reakcyj nast.:

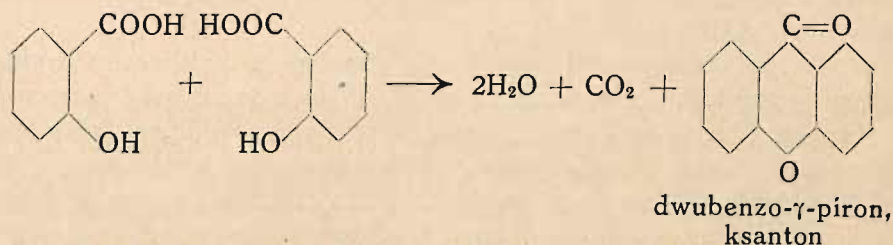


β -Hydroksyflawon czyli f l a w o n o l (temp. topn. 170°) tworzy się z flawonu w sposób nast.:

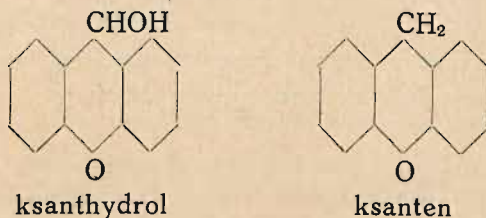


Flawon i flawonol są to związki macierzyste, których rozmaite pochodne hydroksylowe stanowią jedną z dosyć licznych pod względem przedstawicieli gromadę żółtych barwników, znajdujących się w roślinach.

D w u b e n z o - γ - p i r o n (temp. topn. 173—174°), z którego również wyprowadzamy kilka żółtych barwników roślinnych, wytwarza się z kwasu salicylowego przez jego ogrzewanie z bezwodnikiem octowym:

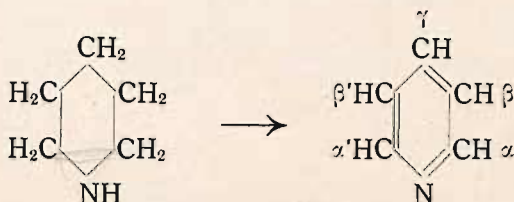


Poddany redukcji pyłem cynkowym w roztworze alkalicznym, ksanton przechodzi w alkohol — k s a n t h y d r o l; destylowany z pyłem cynkowym daje k s a n t e n.



Gromada pirydyny.

Pięciometylenoimina czyli piperydyna (patrz str. 234), ogrzewana z nitrobenzenem, ulegając odwodornieniu, przechodzi w pirydynę:



Powstawanie pirydyny w sposób powyższy jest cenne teoretycznie, gdyż uzasadnia jej wzór budowy; w praktyce natomiast otrzymujemy ten związek z oleju lekkiego smoły węglowej, gdzie się znajduje wraz z kilkoma homologami. Jest również w produktach destylacji rozkładowej drzewa, torfu, łupków bitumicznych i kości.

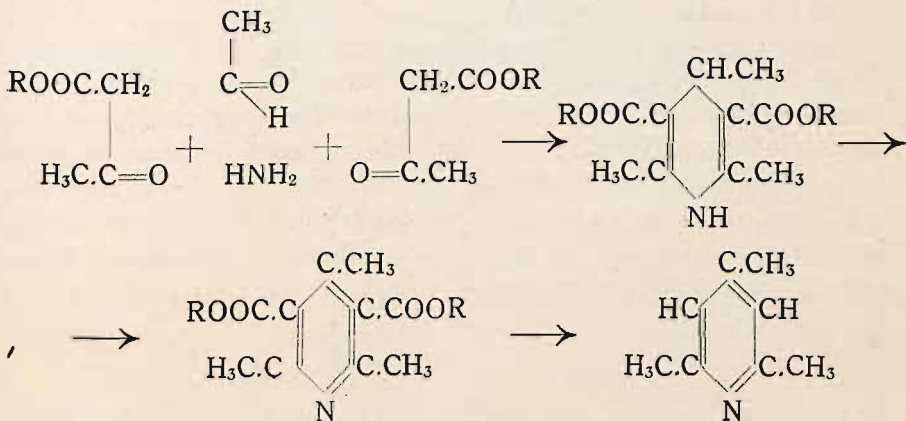
Pirydyna jest to ciecz bezbarwna o nieprzyjemnym zapachu, wrze w temp. 114,5°, rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie, alkoholu, eterze.

W jej własnościach chemicznych występują dwie cechy zasadnicze: podobieństwo do amin trzeciorzędnych i do związków aromatycznych. Z kwasami tworzy sole; łączy się z jodkami alkylów. Powstałe produkty, ogrzewane pod znacznym ciśnieniem, izomeryzują się analogicznie do pochodnych aniliny, pirolu i pirazolu, dając α i γ , lecz nie β , alkylopirydyny. W odpowiednich warunkach, znacznie trudniej, niż benzen, sulfonuje się pirydyna na kwas β -pirydynosulfonowy, nitruje się na β -nitropirydynę. Z niej przez redukcję przechodzimy do β -aminopirydyny, którą można dwuazonować. Pirydyna łatwo ulega redukcji na piperydynę.

Pirydyna znajduje zastosowanie jako dobry rozpuszczalnik wielu substancji, nie tylko organicznych, lecz i nieorganicznych, a także jako środek wiążący chlorowcowodory, wytwarzające się w pewnych reakcjach; pirydynę surową używają do skażania alkoholu.

Pirydyna, podobnie jak benzen, stoi na czele znacznej liczby pochodnych; pewne z nich omówimy poniżej, z innymi, znajdującymi się w państwie roślinnym, zapoznamy się w dziale alkaloidów.

Alkylpirydyny otrzymują się przeważnie drogą praktycznie użytecznej, teoretycznie zaś dosyć zawilej i dotychczas niezupełnie gruntownie w początkowych etapach swego przebiegu wyjaśnionej, syntezie. Polega ona na współdziałaniu estrów β -ketonokwasów z aldehydami i amoniakiem, z których wytwarza się pochodna uwodornionej przy azocie i w pozycji γ pirydyny; od niej kwas azotawy odejmuje te właśnie wodory; po zmydleniu estrów i usunięciu CO_2 otrzymują się odpowiednie alkylpirydyny, np.:

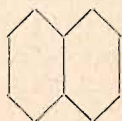


Pod względem własności chemicznych alkylpirydyny odpowiadają pirydynie; wodory grup CH_3 , stojących w pozycji α lub, γ są ruchliwe, jak świadczy o tem np., reakcja takich pochodnych z aldehydami, identyczna w swej istocie z kondensacją aldolową. Łańcuchy boczne utleniane, pozostawiają przy pierścieniu pirydynowym grupy kwasowe, dając kwasy pirydynokarboksylowe.

Pewne alkylpirydyny, jak np., trzy izomeryczne (α , β i γ) metylpirydyny, nazywane pikolinami, znajdują się w smole węglowej, inne, jak α i β -etylpirydyny znaleziono w produktach rozkładu pewnych alkaloidów (atropiny, chininy). Dwumetylpirydyny noszą nazwę lutydyn, trójmetylpirydyny — kolidyn.

Podobnie jak w poprzednio omówionych układach heterocyklicznych spotkaliśmy związki skondensowane z benzenem, tak i tu znamy dwie benzopirydyny — chinolinę i izochinolinę oraz dwubenzopirydynę — akrydynę. Pierwsze dwie odpowiadają naftalenowi, w którym jedna grupa CH , w pozycji 1 lub 2, została zamieniona

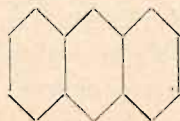
na azot, trzecia — antracenowi z atomem azotu zamiast grupy CH w pierścieniu środkowym.



chinolina

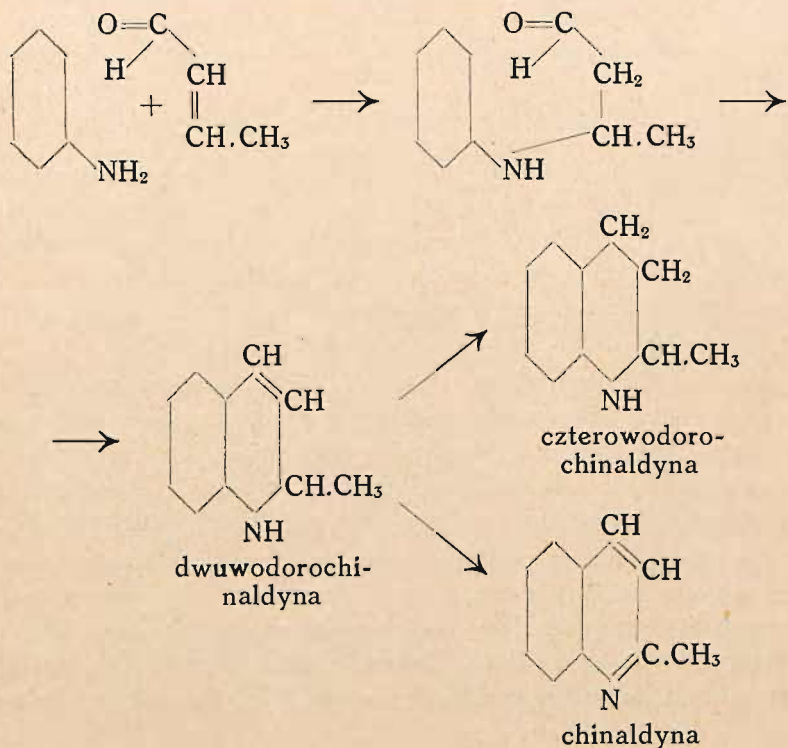


izochinolina

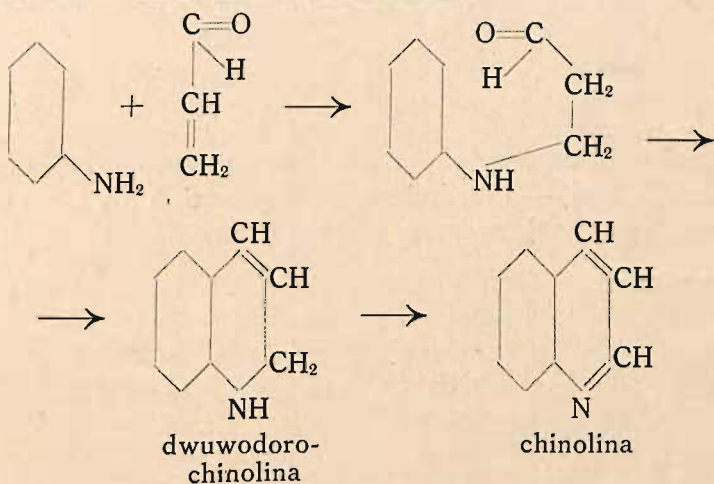


akrydyna

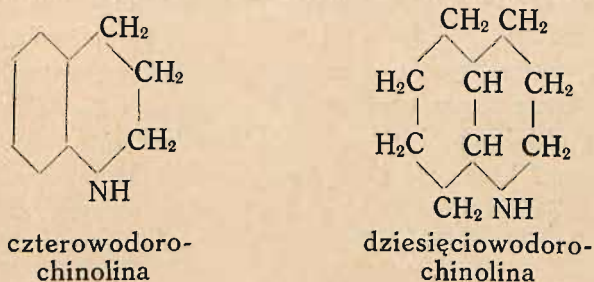
Chinolina oraz α -metylochinolina czyli chinaldyna i γ -metylochinolina czyli lepidyna znajdują się w smole węglowej i w oleju kostnym. Z kilku metod sztucznego otrzymywania homologów chinoliny przytoczymy jako przykład syntezę chinaldyny z aniliny i paraldehydu, ogrzewanych ze stęż. kwasem solnym. Użyty paraldehyd w warunkach powyższych depolimeryzuje się, przechodzi w aldol, a następnie w aldehyd krotonowy, który kondensuje się z aniliną na dwuwodorochinaldynę, ta zmienia się w połowie na czterowodorochinaldynę, w połowie na chinaldynę:



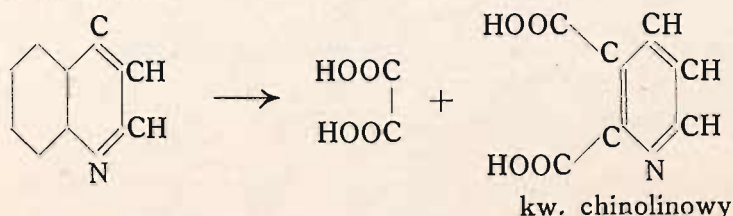
Synteza powyższa ma znaczenie ogólniejsze, gdyż przebiega analogicznie z homologami aniliny i innymi aldehydami. Jako specjalny przypadek tej samej metody, prowadzący do wytworzenia się chinoliny, należy uważać syntezę Skraupa (1881): bierze w niej udział anilina, gliceryna, przechodząca w warunkach reakcji w akroleinę, stęż. kwas siarkowy, oraz nitrobenzen, który odwodornia, powstającą dwuwodorochinolinę na chinolinę:



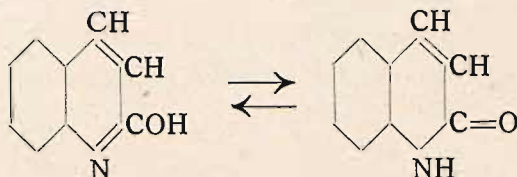
Chinolina, substancja ciekła o swoistym zapachu, wrze w temp. 237° ; w wodzie prawie nierozpuszczalna, dobrze natomiast w alkoholu i w eterze. Posiada własności słabej zasady. Wodór in statu nascendi redukuje w niej pierścień pirydynowy, tworząc czterowodorochinolinę, ciecz silnie zasadową; dalsza redukcja katalityczna dotyka już pierścienia benzenowego, czego rezultatem jest dziesięciowodorochinolina, produkt stały (temp. topn. 48°) silnie zasadowy:



Nadmanganian potasowy atakuje pierścień benzenowy — powstaje kwas szczawiowy i kwas pirydyno- α,β -dwukarboksylowy czyli chinolinowy.

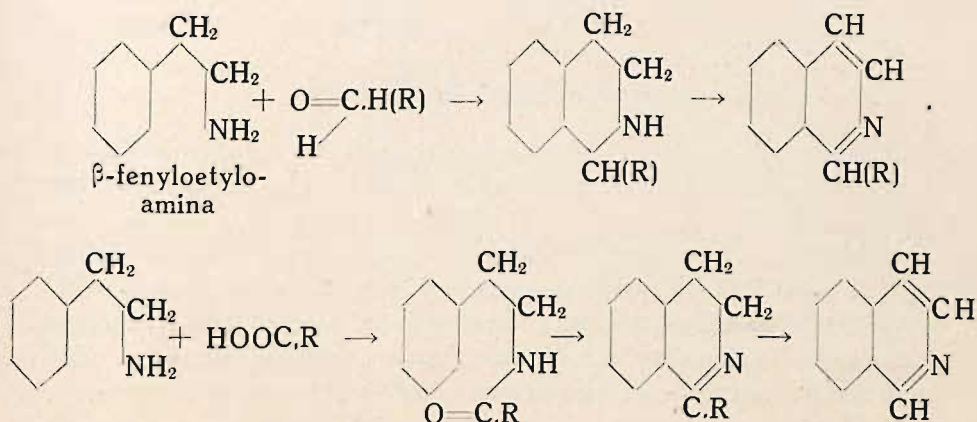


Utlenianie chinoliny wapnem bielącym prowadzi do jej pochodnej wodorotlenowej — α -hydroksychinoliny czyli k a r b o s t y r y l u (temp. topn. 199°), związku tautomerycznego:

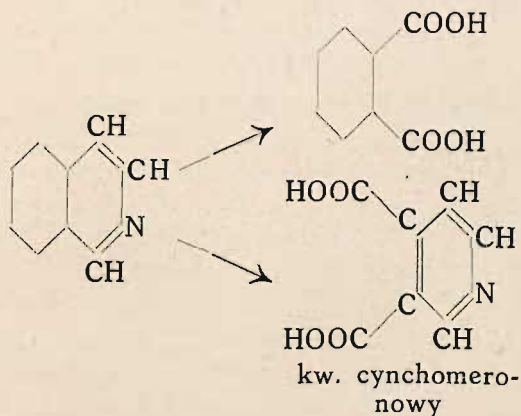


Pierścień chinolinowy odgrywa ważną rolę jako szkielet pewnych alkaloidów; tak chinolina, jak i początkowe jej homologi służą do wytwarzania związków o charakterze barwników, mających zastosowanie w fotografii barwnej.

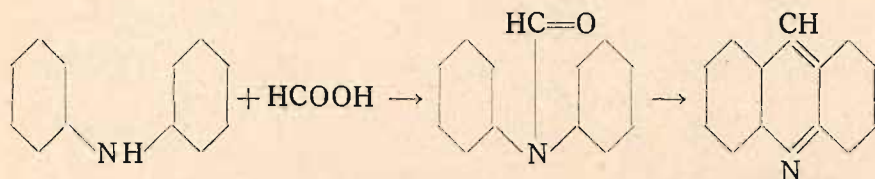
Pomiędzy i z o c h i n o l i n ą i chinoliną panuje duże podobieństwo; istniejące różnice są uwarunkowane niejednakową pozycją azotu. Izochinolina występuje w nieznacznych ilościach w smole węglowej. Pierścień izochinolinowy spotykamy w znacznej liczbie alkaloidów. Związkiem wyjściowym do otrzymywania izochinoliny, jej homologów i pochodnych uwodornionych jest przeważnie β -fenyloetyloamina. Można skorzystać z niej do tego celu dwojako: albo kondensując ją z aldehydami z pomocą kwasu solnego, albo, łącząc ją z odpowiednimi kwasami i, wytworzoną pochodną poddawać odwadniającemu działaniu P_2O_5 , wskutek czego zamyka się pierścień. W obydwóch przypadkach powstają, uwodornione izochinoliny, które następnie należy utlenić:



Izochinolina, topn. w temp. 24°, wrząca w temp. 241°, wykazuje w porównaniu z chinoliną nieco większą zasadowość, energicznie łączy się z jodkami alkylów, z mniejszą odpornością ulega sulfonowaniu. Utleniona nadmanganianem potasowym daje dwa kwasy: ftalowy i cynchomeronowy:



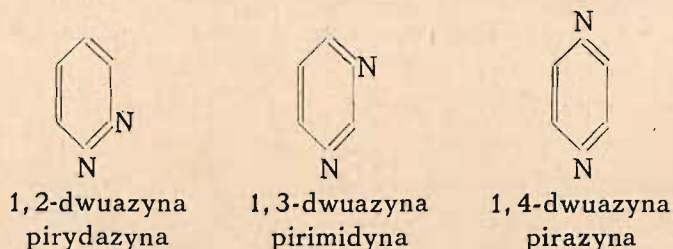
Akrydyna, podobnie jak i karbazol, odznacza się trwałością swego szkieletu. Towarzyszy ona antracenowi w smole węglowej. Do sztucznego wytwarzania akrydyny znamy kilka sposobów. Jeden z nich polega na ogrzewaniu dwufenyloaminy i kwasu mrówkowego z chlorkiem cynku:



Akrydyna, bezbarwny produkt krystaliczny, topn. w temp. 107°, wrz. w 346°, wykazuje w roztworach zarówno sama, jak i wiele jej pochodnych, silną niebieską fluorescencję. Jest słabszą zasadą od chinoliny i izochinoliny. Daje sole łatwo wodą rozkładalne. Dla barwników, zwanych akrydynowemi, jest ona związkiem macierzystym, lecz nie produktem wyjściowym do ich fabrykacji.

Sześciocłonowe związki heterocykliczne, w których pierścień wchodzi więcej niż jeden atom azotu, nazywają się *azynami*.

Znamy trzy izomeryczne dwuazyny: 1,2; 1,3 i 1,4:



1,2-Dwuazyny większej roli nie odgrywają; natomiast pomiędzy pochodniami 1,3-dwuazyny, czyli *pirimidyny* spotykamy związki o ważnem znaczeniu fizjologicznem. Do nich bowiem należą takie produkty rozpadu nukleoproteidów, jak uracyl, cytozyna, tymina (patrz str. 252), a także puryna i wraz z nią wszystkie związki o takim samym szkielecie. Z pochodnych 1,4-dwuazyn czyli *pirazyn* przypomnimy chinoksaliny (patrz str. 437), piperazynę (patrz str. 235) oraz dwuketopiperazynę (patrz str. 239 i 248) i zaznaczymy, że pierścień 1,4-dwuazynowy jako łącznik pomiędzy cyklami aromatycznymi, wchodzi w skład pewnych grup barwników.

Jako przykład pochodnych 1,3,5-trójazyny może służyć kwas cyjanurowy i izocyjanurowy (patrz str. 272).