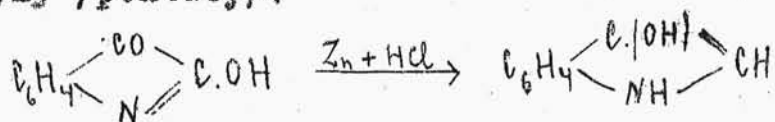
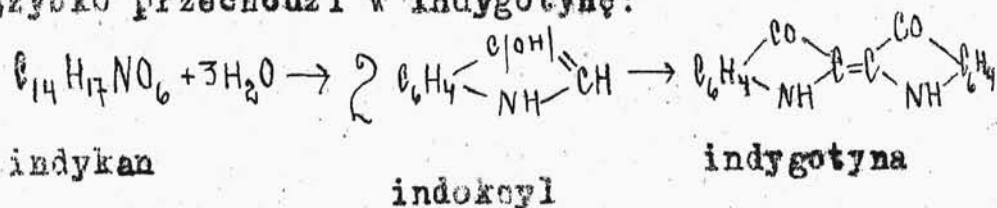


O k s y i n d o l otrzymuje się przez redukcję izatyny /p.niżej/:

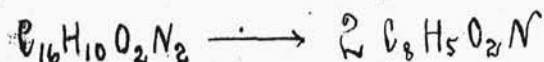


Najważniejszym związkiem tej grupy jest i n d y - g o t y n a /błękit indygowy/, stanowiący główną część składową barwnika, znanego jeszcze w starożytności u ludów wschodnich - indyga. W Europie zaczęto go stosować w początkach 16-go wieku; do niedawna korzystano wyłącznie z produktu naturalnego, otrzymywanego z roślin *Indigofera tinctoria* /Jawa, Indje, Chiny/ i *Isatis tinctoria* /Francja, Węgry/, - i dopiero w ostatnich latach zastąpiono produkt naturalny indygiem syntetycznym, otrzymywanym w przemyśle na wielką skalę. W wymienionych roślinach występuje indygotyna w postaci glikozydu, zwanego i n d y k a n e m, który pod wpływem enzymów rozkłada się na glukozę i indoksył /oksyindol/, a ten pod wpływem tlenu powietrza szybko przechodzi w indygotynę:

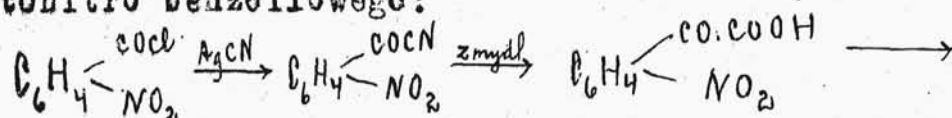


Indygotyna stanowi około 80 % indyga; pozostałość są to zanieczyszczenia /klej indygowy/, nadające indygu często, zabarwienie brunatno-czerwone.

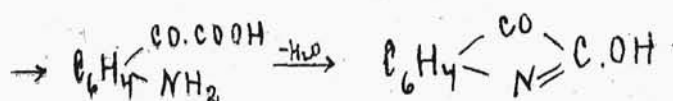
Przez utlenienie  $\text{KNO}_3$  otrzymuje się i z a t y nę:



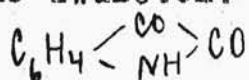
którą można też otrzymać syntetycznie z chlorku orto-nitro benzoilowego:



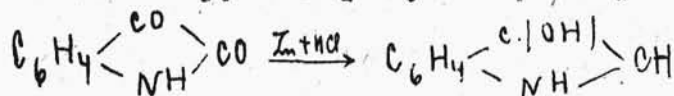
kw.orto-nitro-benzoilomrówkowy.



Związek ten może reagować również w postaci tautomerycznej, jako dwukoton:



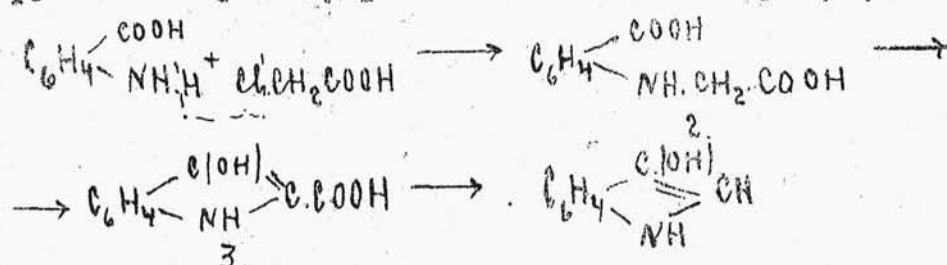
Przez redukcję otrzymuje się oksyindol /indoksyl/:



Usiłowania, mające na celu otrzymanie syntetycznego indyga, sprowadzały się do otrzymania syntetycznego indoksylu, co udało się po raz pierwszy w 1890 roku Haumanowi. Wyszedł on z aniliny i działając nań kwasem jednochlorooctowym otrzymał kw.anilinowo-octowy, który przez topienie z KOH przeszedł w indoksyl:

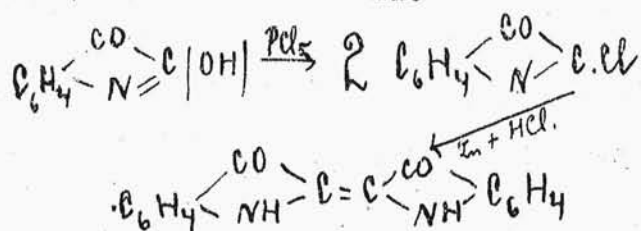


/antranilinoctowy//2/, który przez topienie z KOH bez dostępu powietrza lub przez ogrzanie z bezwodnikiem octowym daje pochodną indoksyłu, - kw.indoksylokarbonowy /3/, który przez odszczepienie grupy karboksylowej przechodzi w indoksył /4/:

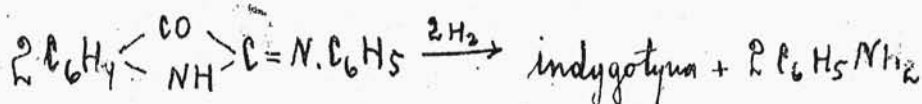


Łatwość otrzymywania kw.antranilowego z naftaliny powyżej opisaną metodą należy zawdzięczać katalitycznemu działaniu rtęci przy utlenianiu naftaliny na bezwodnik kw.ftalowego; działanie to wykryte zupełnie przypadkowo; jeden z chemików, pracujący nad powyższą reakcją utlenienia, stłukł termometr, zanurzony w naczynię z naftalinem; po ukończonej reakcji wydajność okazała się o wiele większą, aniżeli w reakcjach poprzednich.

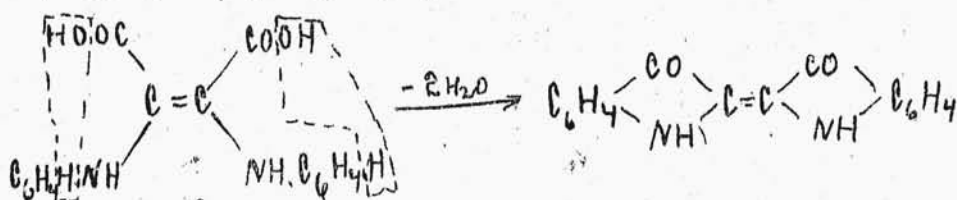
Synteza indyga z izatyny polega na przeprowadzeniu tejże w chloroizatynę, którą poddaje się redukcji:



Zamiast izatyny można też użyć izatyno-*C*-anil



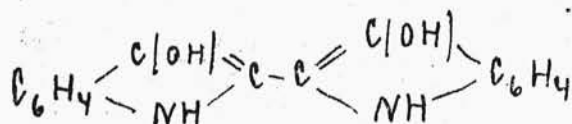
Ciekawą jest synteza indyga z 2-anilidu kw. maleinowego, albowiem w produkcji wyjściowym już jest wiązanie podobne do tego, jakie posiada indygo; stapia się go z KOH:



Błękit indygowy jest to ciemno-niebieski proszek. W wodzie, alkoholu, eterze, alkaliach i rozcieńczonych kwasach nie rozpuszcza się.

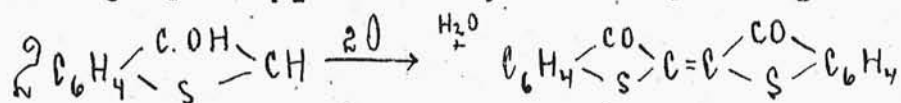
W praktyce przeprowadza się go przez redukcję /Zn, glukoza, hydrosiarczyn sodu/ w łatwo rozpuszczalną bezbarwną b i e l i n d y g o

w a :



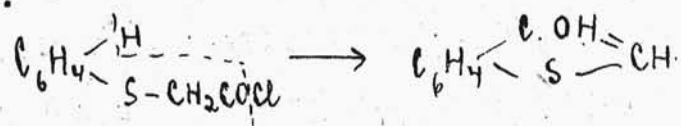
która na powietrzu łatwo utlenia się na błękit indygowy. Barbowanie włókien odbywa się w ten sposób, że wełnę lub bawełnę nasycą się roztworem bieli indygowej, poczem wystawia się na działanie powietrza; barwnik powstaje przez utlenienie bezpośrednie na włóknie. Przez redukcję również daje się bezbarwnik z włókien usunąć, raczej przeprowadzić w biel indygową.

T i o i n d y g o , otrzymane w 1906 r. przez Friedlündera, zawiera 2 atomy siarki na miejscu 2 grup NH. W technice otrzymuje się przez utlenienie tioindyksylu: /powietrze, żelazocyjanek potasu/:



Tioindoksyl /  $\beta$  -oksytioindol/ otrzymuje się:

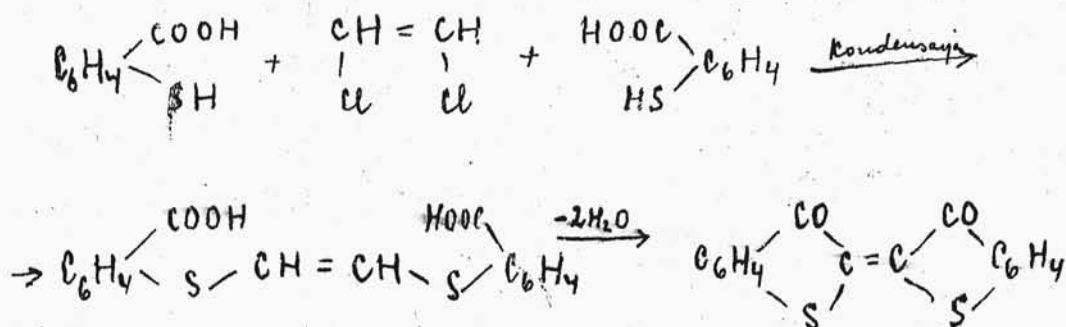
1/ z chlorku fenylotioglikolowego kw. przez działanie  $\text{AlCl}_3$  :



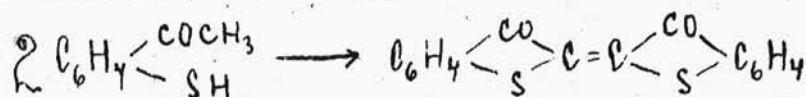
2/ z kwasu metylotiosalicylowego przez topienie z żu-  
giem:



3/ z acetyleno - bis-tiosalicylowego kwasu zapomo-  
cą kwaśnych środków kondensujących, np. kw. chloro-  
sulfonowego:



Technicznie ważną dla otrzymania cennych alkilo-  
oksypochodnych indyga jest metoda, polegająca na  
utlenieniu orto-acetotiofenolu w alkalicznym roz-  
tworze tlenem powietrza:

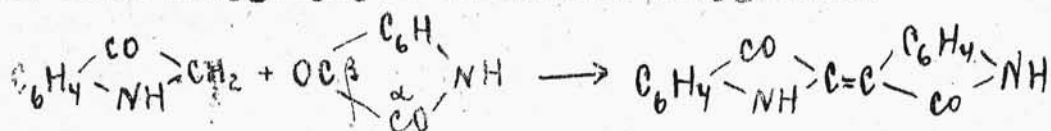


Zależnie od rodnika, zastępującego wodór w uży-  
tym, jako produkt wyjściowy, tiofenolu, otrzymuje  
się różne alkilooksypochodne tioindyga. Zauważono  
przytem, iż jeśli substytutent zajmuje pozycję para  
względem grupy CO, to powstały barwnik posiada od-  
cień żółty; jeśli substytutent zajmuje pozycję pa-  
ra względem S, to barwnik nabiera odcień niebie-  
ski.

Podobne własności okazują chlorowe i alkilo-  
pochodne indyga.

Tioindygo i jego pochodne są bardziej trwałymi  
barwnikami na działanie słońca i mydła, niż indygo.  
Stosują się, analogicznie do indyga, po uprzednim  
przeprowadzeniu przez redukcję w łatwo w alkaljach  
rozpuszczalne leuko-tioindygo /biel tioindygowa/,  
która przechodzi na powietrzu w czerwone tioindygo-  
zwane też c z e r w i e n i ą i n d y g o w ą.

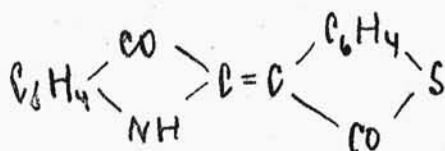
Przy kondensacji z izatyną indoksył reaguje w  
postaci tautomerycznej w ten sposób, iż grupa  $\text{CH}_2$   
indoksyłu łączy się z grupą  $\text{CO}$ , zajmującą w izaty-  
nie pozycję  $\beta$  względem grupy  $\text{NH}$ ; otrzymuje się w  
ten sposób czerwony barwnik t.zw. i n d y r u b i-  
n ą /indygopurpurynę/, która występuje w przyro-  
dzie obok indygotyny w roślinach Indigofera:



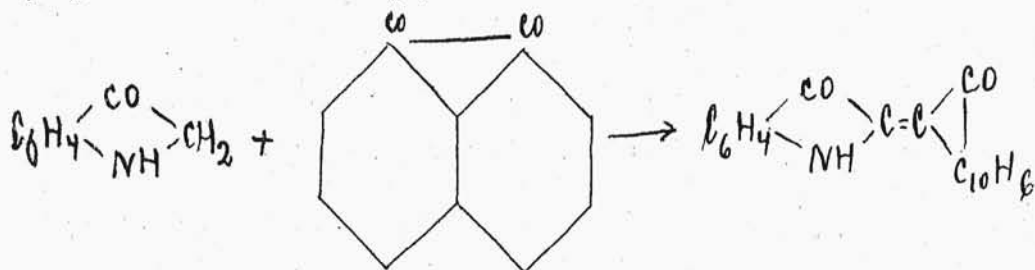
Z indoksyłu daje się otrzymać następujące barwni-  
ki:

1/ przez kondensację z tioizatyną kosztem grupy  
 $\text{CO}$  w pozycji  $\beta$  względem  $\text{S}$ :



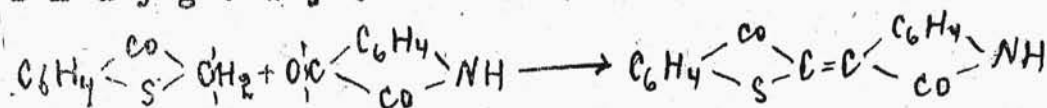


2/ przez kondensację z acenaftenchinonem:

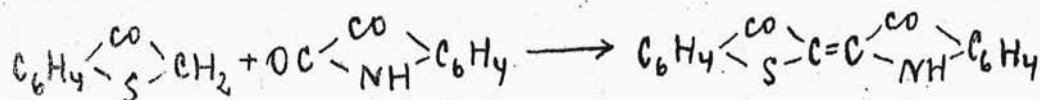


Z tioindoksyłu otrzymuje się:

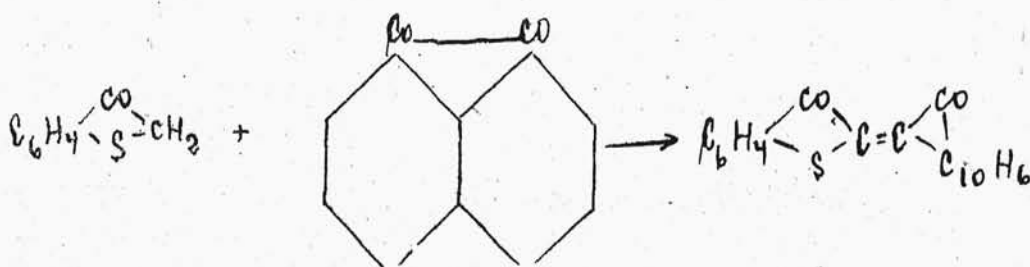
1/ przez kondensację z izatyną kosztem grupy CO w pozycji  $\beta$  - szkarłat tio-indygowy:



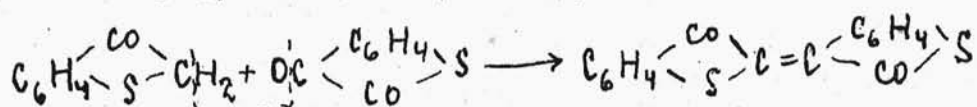
2/ przez kondensację z izatyną kosztem grupy CO w pozycji  $\alpha$  - fiolet Ciba:



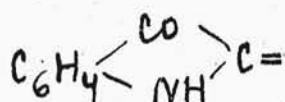
3/ przez kondensację z acenaftenchinonem - szkarłat Ciba G.



4/ Przez kondensację z tionaftenochinonem /tioizatyną/ - t i o i n d y r u b i n e :



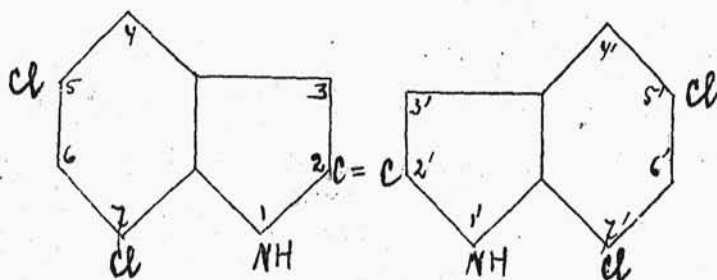
Barwniki te są znacznie trwalsze od samego indyga. Wszystkie one należą do grupy barwników indogenowych; wszystkie posiadają rodnik indogen:



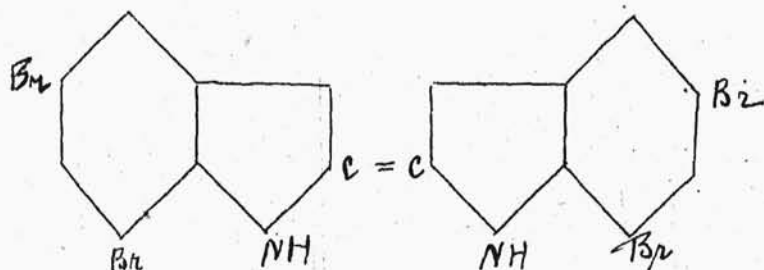
Indygo jest dwuindogenem.

Chlorowce pochodne indyga. Chlorowce działają na indygo w obecności wody utleniająco, wytwarzając oksypochodne; bez dostępu wody /np. w roztworze nitrobenzolu/ działają chlorująco, dając jedno lub wielopodstawione pochodne - które są cennymi barwnikami.

Indygo brylantowe /jest to czterochloroindygo, z podstawionymi wodorami w pozycjach 5, 7, 5', 7' .



Analogicznym co do budowy jest błękit  
G i b a :

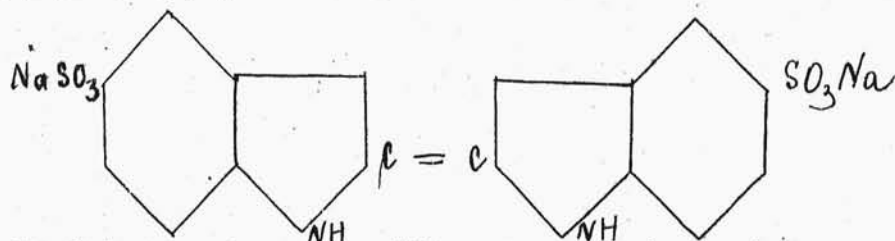


Dwubromo - 6,6 - indygo, ciemnofioletowy barwnik, jest identyczny ze znaną w starożytności purpurą, otrzymywaną z wydzielin mięczaków purpurowośnych rodzaju *Murex brandaris*.

#### Sulfonowe pochodne indyga.

Indygo rozpuszcza się w  $H_2SO_4$  z zielonym zabarwieniem; przez dłuższe ogrzewanie roztworu powstaje kwas indygo-jednosulfonowy. Kwasy wielosulfonowe otrzymuje się przez działanie silnie dymiącego  $H_2SO_4$ ; jedno i dwusulfonowe kwasy są w wodzie łatwo rozpuszczalne.

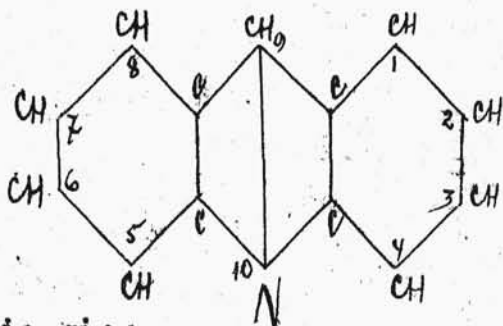
Karmin indygowy jest solą sodową indygo-2-u sulfonowego kwasu, w którym grupy sulfonowe zajmują pozycję para względem grupy NH:



Znajduje się w handlu w postaci pasty.

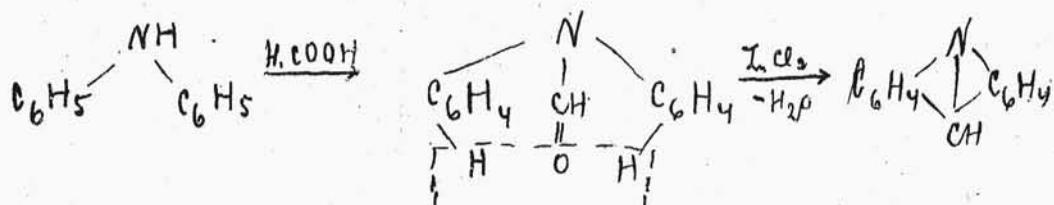
Związki o pierścieniach skondensowanych, zawierające 2 pierścienie benzolowe, połączone pierścieniem pirydynowym.

Akrydyna jest 2-benzopirydyną; można ją też uważać za antracen, w którym jedna grupa CH w środkowym pierścieniu zastąpiona jest przez azot:



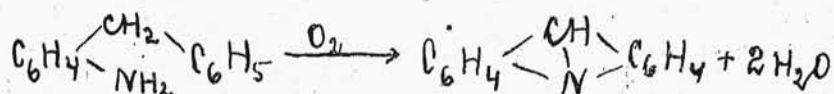
Otrzymuje się:

1/ Z acylowych pochodnych dwufenylaminy przez kondensację wobec  $ZnCl_2$  :

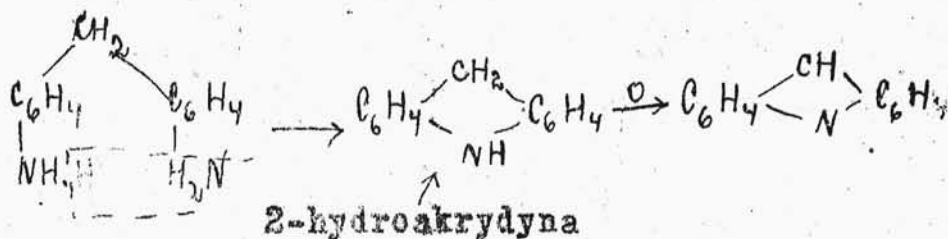


Z homologicznymi kw. tłuszczowymi, z kw. aromatycznymi i kwasami dwukarbonowymi powstają m o z o - p o c h o d n e , w których substituent zastępuje wodór w pozycji 9;

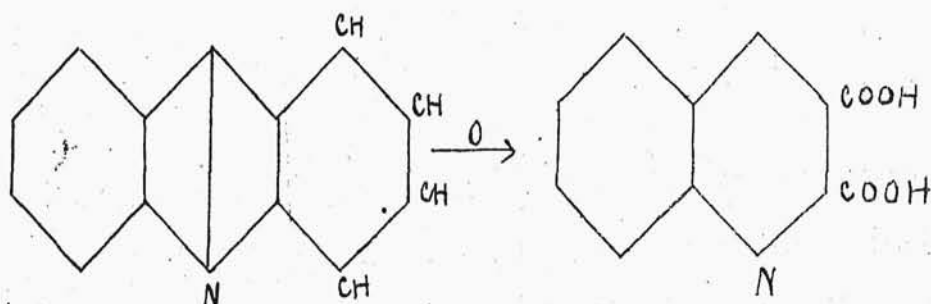
2/ przez utlenienie orto-aminodwufonylometanu:



3/ z orto-2 aminofenylometanu przez odszczerpienie  $\text{NH}_3$  :

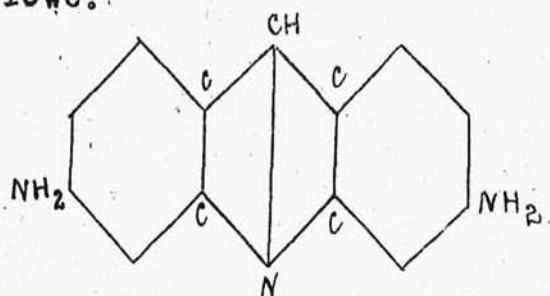


Procesy odbudowy, podobnie jak i powyższe-syn-tezy, potwierdzają fakt istnienia w akrydynie 2 pierścieni benzolowych i jednego pirydynowego; tak np. przez utlenienie akrydyny  $\text{KMnO}_4$  otrzymują się kwas akrydynowy /chinoline -  $\alpha, \beta$  - dwukarbo-nowy/



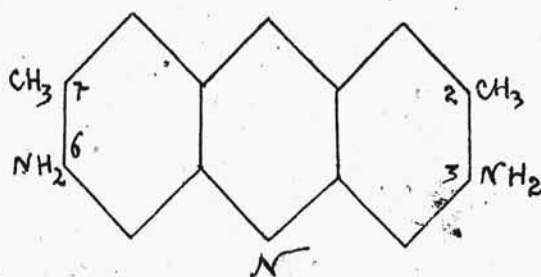
Akrydyna jest ciałem krystalicznym; roztwory /np. w eterzo/ posiadają niebieską fluorescencję, która jest cechą charakterystyczną ciał tej grupy. Jest słabszą zasadą niż pirydyna i chinolina; jest związkiem bardzo trwałym.

Pochodne akrydyny są barwnikami; grupy auxochromowe /NH<sub>2</sub>/ wprowadza się do pierścieni bocznych w pozycję para do O, łączącego 2 pierścienie benzolowe:

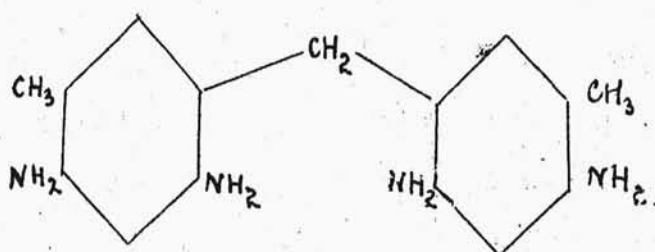


2-amino-3,6-akrydyna

Homologiem dwuamino-akrydyny jest 2,6-dwumetyloakrydyna /2,7-dwumetylo-3,6-dwuaminoakrydyna/.

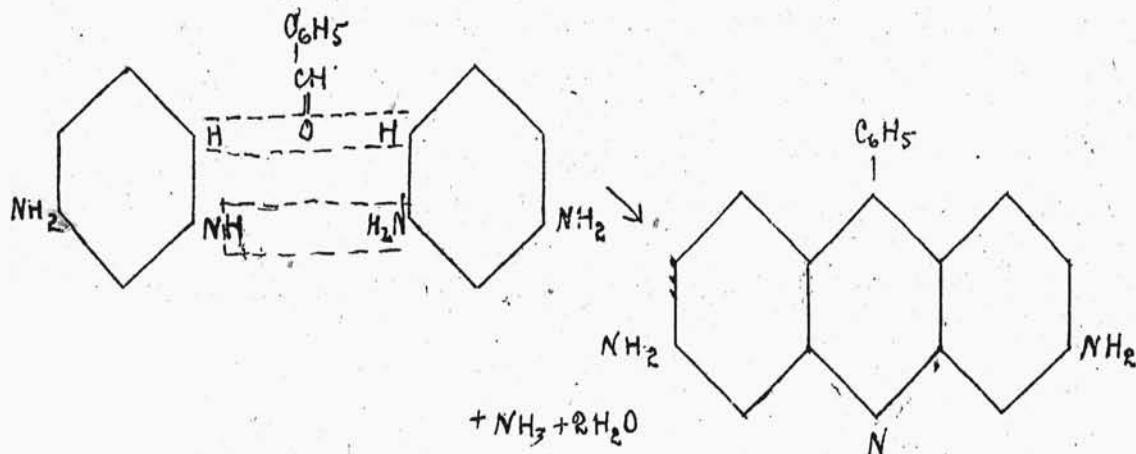


która otrzymuje się z 4-aminodwutolylometanu przez ogrzanie z HCl i utlenienie chlorkiem żelazowym:

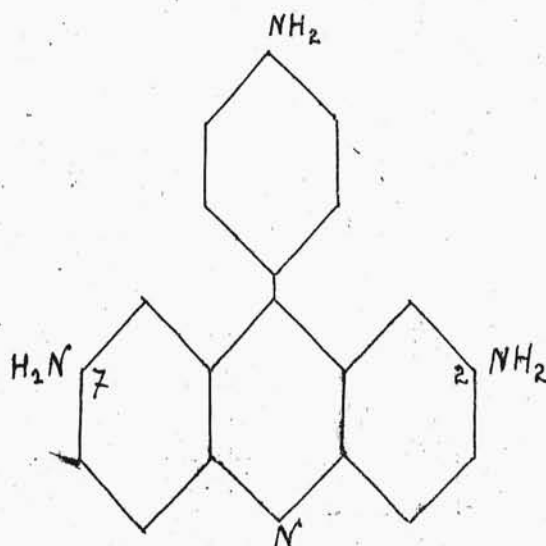


4-amino dwutolylometan

Benzoeflawina /mezo-fenilo-dwuamino 2,7 - diaminotolo-akrydyna/ otrzymuje się z aldehydu benzoowego i meta-fenyleno-dwuaminy:



Chryzaniina jest to mezo-para-aminofenilo - 2 aminoakrydyna;



### Alkaloidy .

Alkaloidy są to związki przeważnie pochodne pirydyny, chinoliny i izochinoliny lub też pochodne związków tłuszczowych, zawierające przynajmniej jeden atom N i posiadające wybitnie zasadowy charakter /stąd nazwa: alkaloidy - podobne do alkali/; są to zasady drugo- i trzeciorzędowe lub amonowe. Związki te występują głównie w roślinach dwuliściennych /w owocach nasion - niekiedy w kory drzewnej/ w połączeniu z kwasami organicznymi /jabłkowym, cytrynowym, chinowym, akonitowym i t.d./ Ekstrakcję dokonywa się wodą, zakwaszoną  $\text{HCl}$  lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Większość alkaloidów stanowi ciała stałe,



krystaliczne, zawierające tlen i nie są lotne; niektóre są ciekłe i te tlenu nie zawierają, są lotne. Wszystkie mają gorzki smak, nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast rozpuszczają się w alkoholu i eterze. Po światnie są optycznie czynne. Z roztworów strącają się tanina, kw. pikrynowym, kw. fosforomolibdenowym,  $PtO_4$ ; strącają je również sole podwójne, jak  $HgI_2KJ$ ,  $BiI_3$ ,  $KJ$ . Zawierają grupy octo-kwasowe i metoksyłowe; dają się też zmyć. Dla wykrycia alkaloidów posługują się, poza analizą elementarną i oznaczaniem stałych fizycznych / $t^0$  topnienia/ - szeregiem reakcji barwnych, jakie powstają pod wpływem wody chlorowej,  $HNO_3$  i  $H_2SO_4$ . Grupy metoksyłowe wykrywa się za pomocą  $HJ$ , przy czym powstaje  $CH_3J$ ; grupy wodorotlenowe wykrywa się za pomocą chlorku acetylenu lub bezwodnika octowego. Przez suchą destylację lub przez ogrzanie z pyłem cynkowym otrzymuje się pochodne pirydyny.

Podział alkaloidów:

- |                    |                  |
|--------------------|------------------|
| 1/ grupa pirydyny, | 4/ izochinoliny, |
| 2/ " pyrrolidyny,  | 5/ fenantrenu,   |
| 3/ " chinoliny,    | 6/ puryny.       |