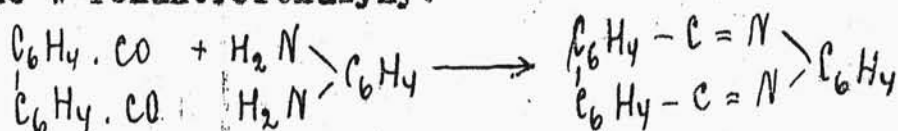


Nie jest lotny z parą wodną, jak chinony, z hydroksylaminą tworzy jednak monoksym, reagujący tautomerycznie:



Łatwo ulega kondensacji z ortodwuaminami, przechodząc w fenantrofenazyny:



Istnieją też węglowodory o bardziej skondensowanych pierścieniach, jak piren, chrysen, picen, reten; chrysen składa się z 4 pierścieni benzolowych, picen - z 2 pierścieni naftalinowych.

## Z w i ą z k i h e t e r o c y k l i c z n e .

Cechą wspólną rozpatrywanych dotychczas związków pierścieniowych było to, iż posiadały one jednakowe pierścienie węglowe; stąd noszą one nazwę związków homocyklicznych /homo - podobne do siebie/.

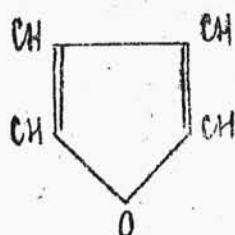
Poniżej rozpatrywane będą związki, w których pierścieniu prócz węgla są i inne pierwiastki.

Związki tej grupy noszą nazwę związków heterocyklicznych /heteros - różny/.

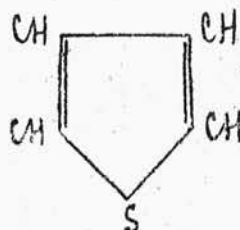
Zależnie od ilości pierwiastków, tworzących

pierścień, istnieją pierścienie trój-, cztero, pięcio-  
sześć i wieloczłonkowe.

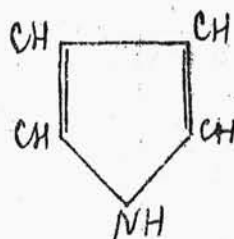
### Pierścienie 5-członkowe.



furfuran



tiofen

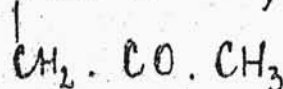
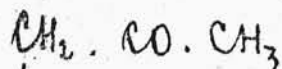


pyrrol

Własności tych 3 przedstawicieli pięcioczłon-  
owych związków heterocyklicznych, jak i ich pochod-  
nych /w szczególności tiofenu/, są bardzo podobne  
do własności benzolu, względnie jego pochodnych.

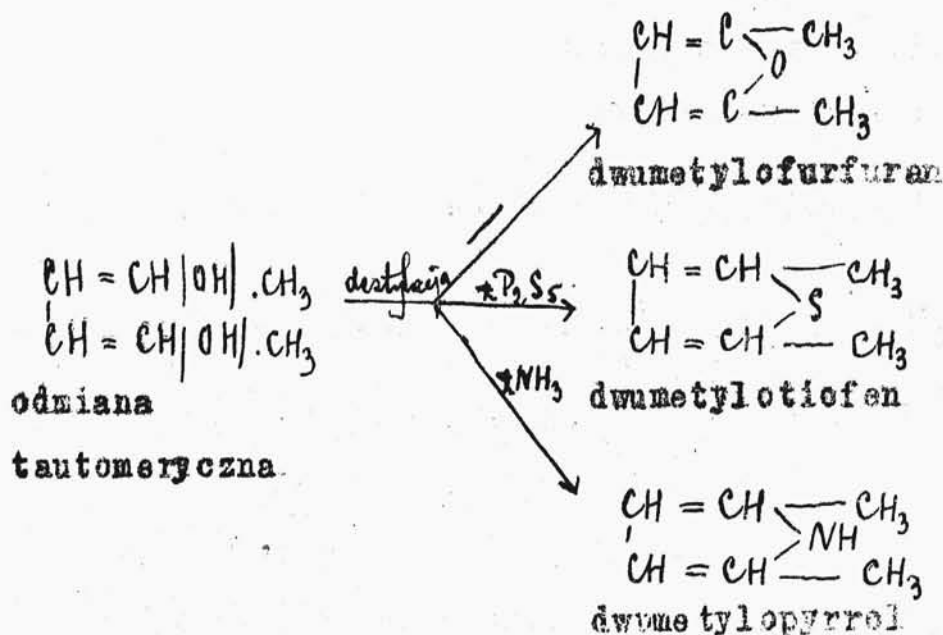
Furfuran, tiofen i pyrrol otrzymują się z dwu-  
ketonów, które reagują w postaci odnów tetr-  
merycznych i zamykają pierścień przez odzwoze-

nienie  $H_2O$  za pomocą destylacji, dając furfuran; i  
a) działaniem  $P_2S_5$  zastępują tlen siarką (tiofen), -  
b) działaniem  $NH_3$  zastępują tlen grupą  $NH$ :

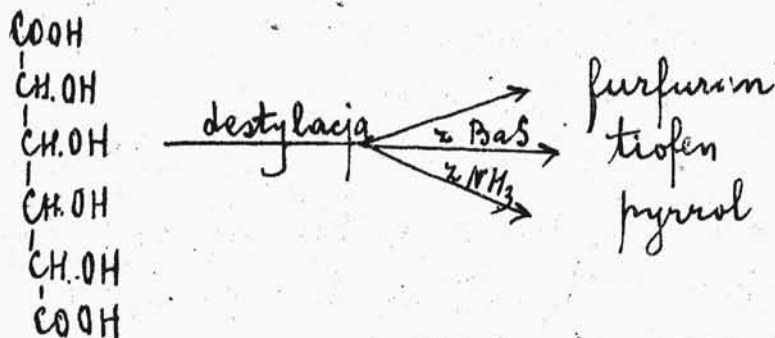


acetonilaceton.



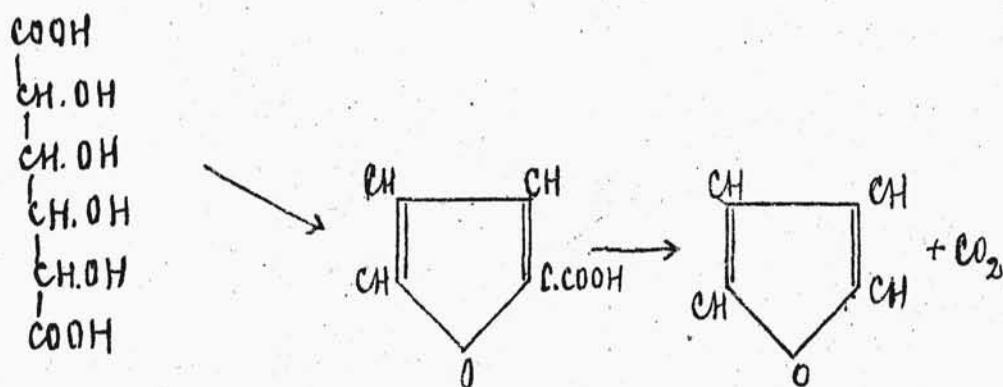


Związki te można też otrzymać przez destylację kwasu śluzowego w analogiczny sposób, jak z dwuketonów:



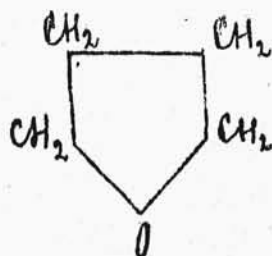
Furfuran otrzymuje się przez destylację kwasu śluzowego, przychem początkowo powstaje kwas pyrośluzowy, czyli furfurano-karbonowy o

wzorze ogólnym  $C_4H_3O^x/COOH$ , w którym tlen  $x/$  nie jest składnikiem ani grupy OH, ani grupy COOH, gdyż pod wpływem metalicznego sodu nie wydziela się  $H_2O$ , ani też grupy CO, albowiem z hydroksylaminą nie daje oksymu; jest to tlen tlenku. Przy dalszym ogrzewaniu kwas pyrośluzowy wydziela  $CO_2$  i przechodzi w furfuran:

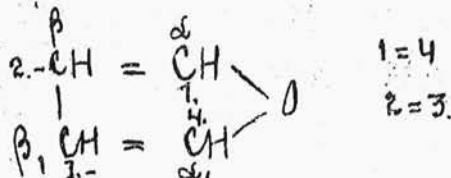


Jest to ciecz, nierozpuszczalna w wodzie; posiada zapach chloroformu; pary jego barwią drzazgę seosową, zwilżoną  $HCl$ , na zielono.

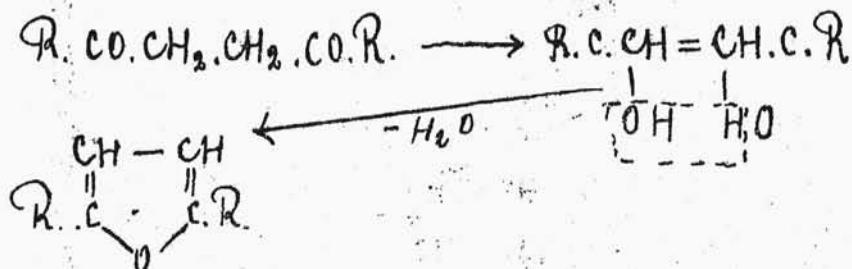
Przy przepuszczaniu par furfuranu z  $H$  nad drobno sproszkowanym  $Ni$ , ogrzanym do  $170^{\circ}$ , następuje redukcja, przyczem powstaje c z t e r o - h y - d r o f u r f u r a n :



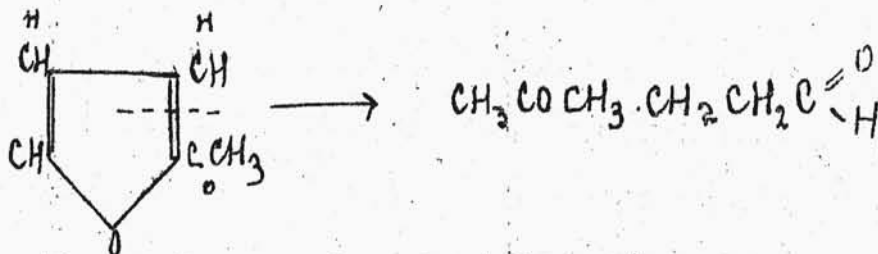
Dla odróżnienia poszczególnych pochodnych furfu-  
ranu numeruje się pozycje, jak następuje:



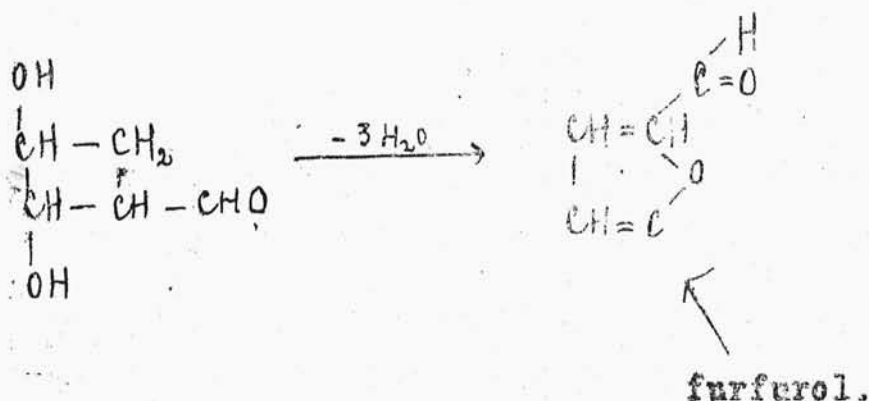
Pochodne furfuranu otrzymują się z odpowiednich pochodnych 2-ketonów, które reagują według wzoru tautomerycznego:



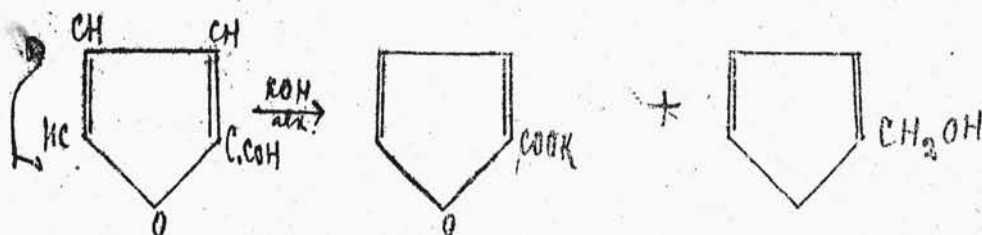
M e t y l o f u r f u r a n . znajduje się w  
dziegciu; przez ogrzewanie z HCl /hydroliza/ two-  
rzy się aldehyd lewulinowy:



Furfural jest to aldehyd kwasu pyroglukowego; otrzymuje się przez destylację cukru, - pentoz /aldozy/ z HCl:

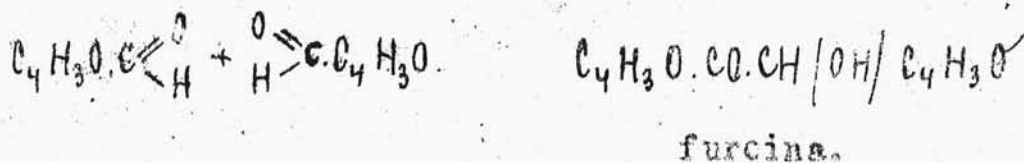


Z aniliną i  $\text{CH}_3\text{COOH}$  daje barwnik czerwony /reakcja rozpoznawcza/. Podobnie jak aldehyd benzoowy tworzy oksymy, hydrazony: z KOH daje kwas furano-karbonowy i alkohol furfuranowy:



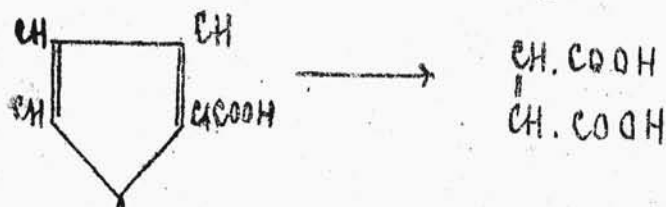
Z amonjakiem daje f u r f u r a m i d

/  $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}/3\text{N}_2$  , który przez ogrzewanie rozkłada się z powrotem na furfurol i  $\text{NH}_3$ , a przez gotowanie z KOH daje izomeryczną furfurynę. Podobnie jak aldehyd benzoowy pod wpływem KCN przechodzi w benzoinę, tak furfurol tworzy f u r o i n ę .

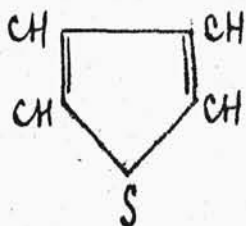


Alkaliczny roztwór furoiny utlenia się na powietrzu na f u r i l  $C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$ .

K w a s f u r f u r a n o - k a r b o n o w y /pyrosluzowy/ otrzymuje się przez utlenienie furfuralu  $AgO$ . W przeciwieństwie do furfurolu zachowuje się jak związek alifatyczny; odbarwia  $KMnO_4$ , przyłącza 4 atomy  $Br$ , - posiada więc własności związku nienasyconego. Przez ogrzewanie z wodą bromową powstaje kwas fumarowy:



T i o f e n otrzymany został w 1883 r. przez V. Meyera z surowego benzolu, otrzymanego przez destylację smoły pogazowej.



Benzol taki zawiera zanieczyszczenia w postaci tiofenu, tiotoluenu /metylotiofenu/ i tioksylenu /dwumetylotiofenu/. Oddzielenie tych składników drogą destylacji

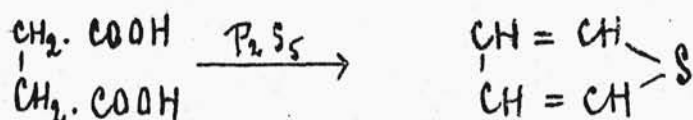
jest trudne ze względu na zbliżone punkty wrzenia; uskutecznia się je przez kłócenie surowego benzolu ze stęż.  $H_2SO_4$ . Roztwór tiofenu daje z izatyną niebieski barwnik - i n d o f e n i n ę :



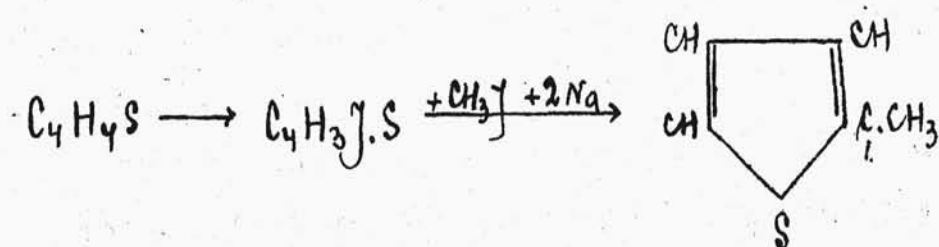
Własność dawania z iratyną wodoru H<sub>2</sub>O, niebieskiego barwnika jest wspólną wszystkim połączeniom tiofenowym; stosuje się też jako reakcja rozpoznawcza na tiofen i pochodne / reakcja indofenina - wa / .

Najlepsza metoda wydzielania tiofenu z surowego benzolu polega na gotowaniu go z octanem rtęciowym, a wytworzony 2 oksy-octan tiofenortęciowy  $C_4H_3S / HgOCCCH_3 / . HgOH$  przez gotowanie z HCl rozkłada się na HgCl i tiofen.

Syntetycznie otrzymuje się z kwasu bursztynowego przez ogrzewanie z P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:



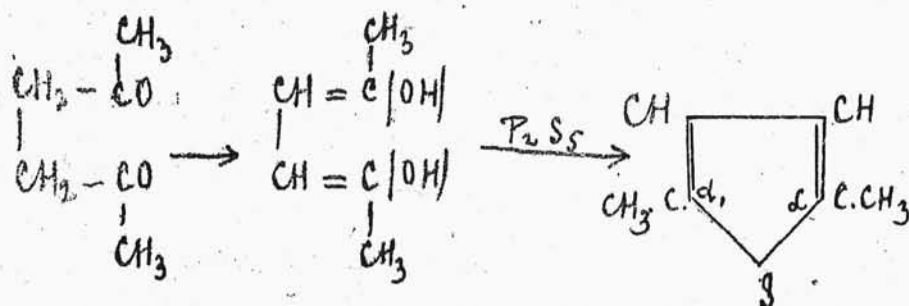
Homologi otrzymuje się analogicznie do homologów benzolu:



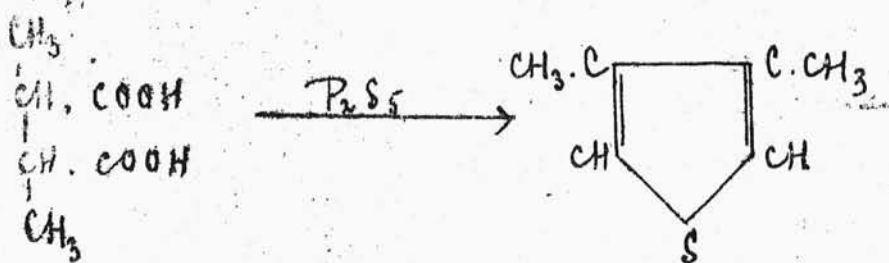
1-metylo-tiofen.



lub według metody ogólnej z pochodnych  $\gamma$ -diketonów, które reagują według wzoru tautomerycznego:



$\beta$  - pochodne tiofenu otrzymuje się z podstawowego kwasu bursztynowego:

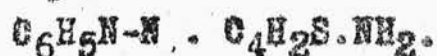


Zachowują się podobnie jak pochodne benzolu, dają przez utlenienie odpowiednie kwasy karbonowe:



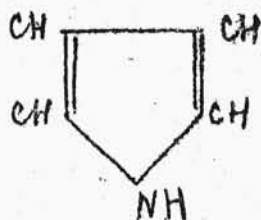
W onierowaniu daje tiofen produkty substytucji aż do 4-podstawionych pochodnych, np.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ . Nitropochodne tiofenu otrzymuje przez wprowadzenie powietrza nasyconego parami tiofenu do

działającego  $\text{HNO}_3$ ; mogą się wytworzyć też dinitro-pochodne. Przez redukcję, która zachodzi trudniej niż przy nitrobenzolu, powstaje aminotiofen, związek mniej trwały od aniliny; trwalszym jest chlorowodorek aminotiofenu. Aminotiofen nie ulega reakcji diazowej; z solami dwuazotowymi wytwarza barwnik.



### Grupa pyrrola.

Pyrol - /nazwa pochodzi od pyrros - ognisto-czerwony/ jest aminą drugorzędową,

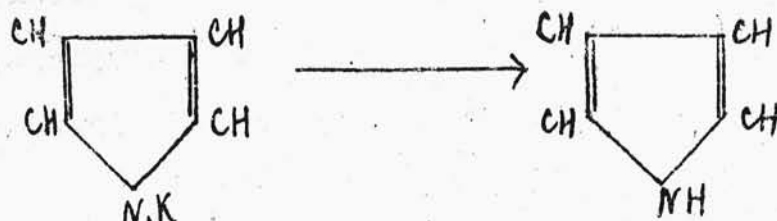


posiada charakter słabej zasady, występuje w smole pogazowej i w olejku Dippla, otrzymanym przez destylację kości

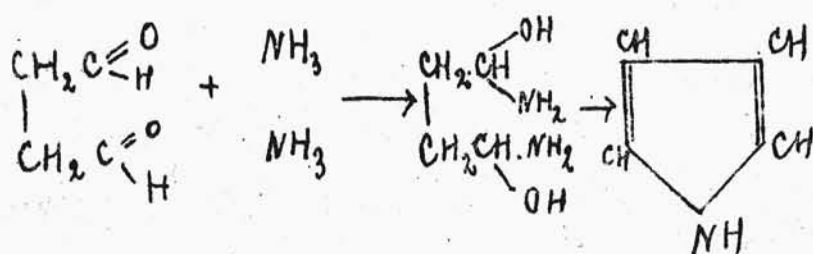
nieodtłuszczonych; w przyrodzie znajdują się pochodne pyrrolu jako alkaloidy; pochodne pyrrolu są też jednym z produktów odbudowy ciał białkowych.

Pyrol otrzymuje się z olejku Dippla w ten sposób, iż we frakcji, destylującej przy  $115-120^\circ$  po ucinieciu zen przez klócenie z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i następnie z sodą - zasad pirydynowych, oddziela się pozostałe nityle kwasów tłuszczowych, przez zmydlenie, a wysuszoną pozostałość traktuje się metalicznym potasem w celu przeprowadzenia pyrrolu w sól - potasek

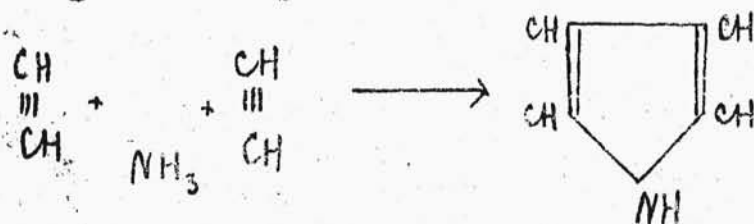
pyrrolu, który przez działanie  $H_2O$  rozkłada się, dając wolny pyrrol:



Syntetycznie otrzymuje się pyrrol z aldehydem bursztynowym przez działanie  $NH_3$ :



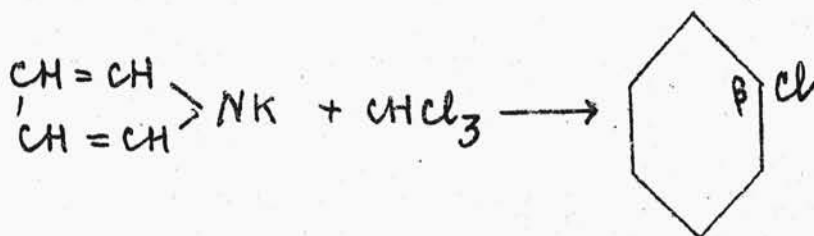
lub przez przepuszczenie acetylenu i  $NH_3$  przez słabo ogrzane rury:



Reakcja ta tłumaczy powstawanie pyrrolu w smole pogazowej. Jest to bezbarwna ciecz, lżejsza od wody, na świetle brunatnieje. Fakt, iż można wytworzyć sól potasową, wskazuje na podobieństwo do fenolu; podobnież jak z fenolu działaniem  $CO_2$ .

i  $\text{CCl}_4$  otrzymuje się kwas salicylowy, z pyrolu w ten sam sposób powstaje kwas pyrolo-karbonowy. Roztwory pyrolu w słabych kwasach dają przy ogrzaniu bezpostaciowy czerwony osad - o z e r w i e n i e p y r o l o w e ; z mocnymi kwasami daje pyrol produkty żywcowate.

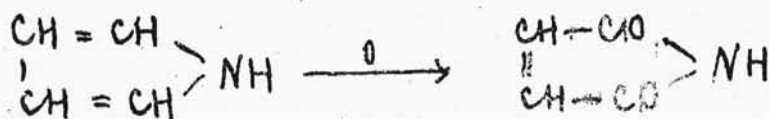
Przez ogrzewanie pyrolu z  $\text{CHCl}_3$  wobec etylanu sodowego powstaje pierścień pirydynowy:



$\beta$  chloropirydyna.

Reakcję tę można tłumaczyć w ten sposób, iż węgiel chloroformu wsunął się niejako między dwa węgle pierścienia pyrolowego.

Przez utlenienie pyrolu powstaje imid maleinowy:



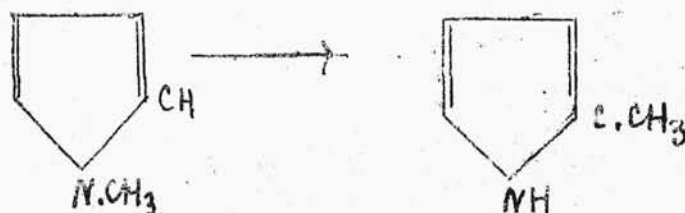
Wśród pochodnych należy odróżniać: C - pochodne, które /  $\alpha$  i  $\beta$  / powstały przez zastąpienie w pyrolu wodoru przy węglu; i N - pochodne, w których substytut zastępuje H przy azocie.

Przykładem C - pochodnej jest o z t e r o - j o d o p y r o l , posiadający własności antyseptyczne, nie mający ostrego zapachu jodoformu i dlatego często stosowany w medycynie zamiast tego ostatniego. Przykładem E pochodnej może być wymie-



niony przy opisie otrzymywania pyrolu z olejku Dieppla potasek pyrolowy. Istnieje też możliwość przejścia jednej odmiany pochodnej w drugą:

H - metylopyrol przez ogrzewanie do wyższej  $t^{\circ}$  przechodzi w C - metylopyrol /analogja do aniliny, przejście metyloaniliny w toluidynę/:

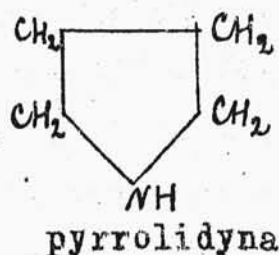
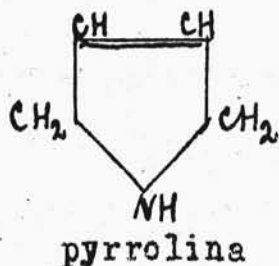


Biszowyk ważny w chemii biologicznej barwnik kwi zawiera w składzie swoim, jak to wykazali Nencki i Zaleski, pochodne pyrolu: homopyrol, izohomopyrol, kryptopyrol i t.p. Fakt istnienia w barwnikach tych pochodnych pyrolu potwierdza się i tem, że przez utlenienie owych barwników

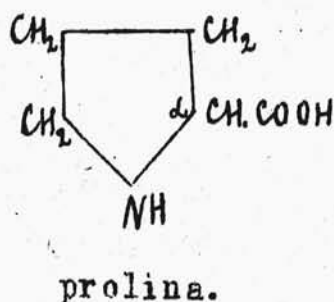
otrzymuje się pochodne imide kw. maleinowego z zastąpieniami wodorami w pozycji  $\beta$  -. Barwnik krwi, hemoglobina /białko krystalizujące ze krwi/, rozkłada się pod wpływem łagodnego działania kwasów na g l o b i n ę - ciało białkowe-i hemochromogen, który się natychmiast utlenia, - h e m a t y n ę, ciało barwnikowe. Ze krwi daje się też otrzymać barwnik krystaliczny zwany h e m i n ą o wzorze  $C_{34}H_{32}O_4 \cdot N_4FeCl$ , która jest estrem HCl hematyny o wzorze  $C_{34}H_{32}O_4N_4FeOH$ .

Hemina, jak i hematyna, pod wpływem mocnych kwasów odszczepia Fe i daje związki, zawierające pierścienie pyrolowe, posiadające charakterystyczne widmo absorbcyjne i zabarwienie intensywnie czerwono - t.j. p o r f i r y n y . Do tej grupy należy h e m a t o p o r f i r y n a  $C_{34}H_{38}O_6N_4$ , otrzymana z barwnika krwi przez działanie  $CH_3COONa + HBr$ . Marchlewski otrzymał podobny związek z chlorofilu /barwnika roślin/ t.zw. f i l o p o r f i r y n ę o wzorze  $C_{34}H_{32}O_2N_4$ , zawierającą o 4 atomy tlenu mniej, niż hematoporfiryna. Produktem pośrednim, zawierającym o 2 atomy tlenu mniej od hematoporfiryny, jest otrzymana przez Nenckiego przez redukcję tej ostatniej m e z o p o r f i r y n a o wzorze  $C_{34}H_{38}O_4N_2$ .

Zarówno mezoporfiryna, otrzymana ze krwi, jak i filoporfiryna, otrzymana z chlorofilu, dają przez redukcję hemopyrol. Prace te są podstawą do stwierdzenia pokrewieństwa barwnika krwi i barwnika roślin. Barwnik krwi można uważać za złożoną sól żelazową porfiryny, barwnik roślinny - za złożoną sól magnezową porfiryny. Przy redukcji pyrołu pyłem cynkowym i kwasem octowym lub mineralnym otrzymują się dwu i czterohydropochodne:

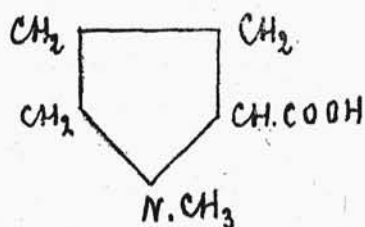


Ciała te są produktami rozkładu białek i alkaloidów; Fischer otrzymał przy gotowaniu kazeiny, albuminy lub włókienka krwi z HCl, - kwas pyrrolidyno - - karbonowy, t.zw. prolinę.

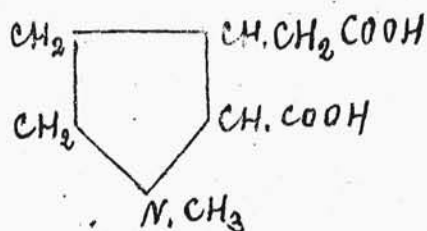


t r o p i n o w y .

Produktami odbudowy alkaloidów - atropiny i kokainy - są kwasy: metylpyrrolidyno - karbonowy / / t.zw. h y g r y - n o w y / i metylpyrrolidyno - karbono -  $\beta$  - octowy - t.zw.



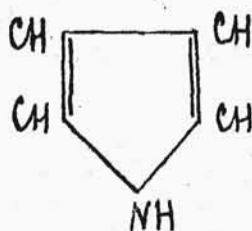
kw. hygrynowy.



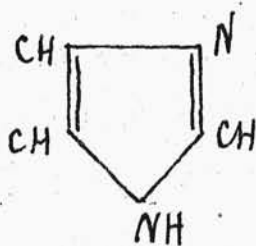
kw. tropinowy.

## A Z O L E .

Związki tej grupy dają się wyprowadzić z pyro-  
lu przez podstawienie grupy CH w pozycji  $\alpha$  lub  $\beta$   
- azotem:

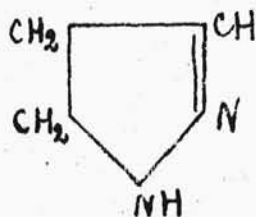


pyrro-monazol  
pyrazol.

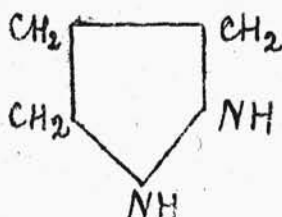


pyrro - - monazol  
imide-azol  
/glioksalina/.

Pyrazol, jak i pyrol daje 2 i 4-hydropochodne.



pyrazolina



pyrazolidyna