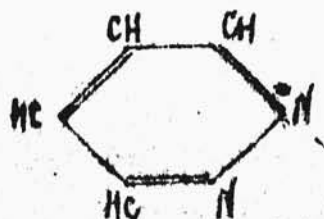


### A Z I N Y .

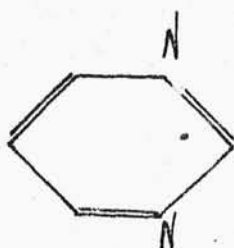
Do grupy tej należą związki o heterocyklicznych pierścieniach 6-członowych, zawierających więcej niż jeden atom azotu w pierścieniu; zależnie od ilości tych ostatnich, związki noszą nazwę: przy 2N - d i a z i n y , przy 3N - t r i a z i n y przy 4N - t e t r a z i n y .

Związki zawierające w pierścieniu N i O noszą nazwę o k s y a z i n , 2N i O - o k s y d w u a z i n /a z o k s a z i n y/, 2N i 2O - d w u o k s y d w u a z i n ; związki, zawierające zamiast O - siarkę, noszą nazwę t i o a z i n .

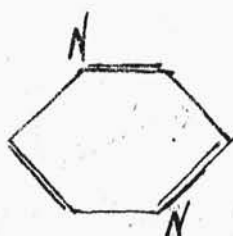
D w u a z i n y występują w 3 izomerycznych postaciach:



orto-diazyny  
czyli pirydazyny

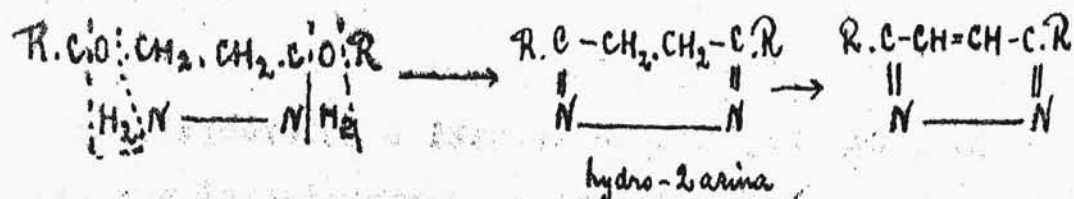


meta - diazyny  
Pirymidyny

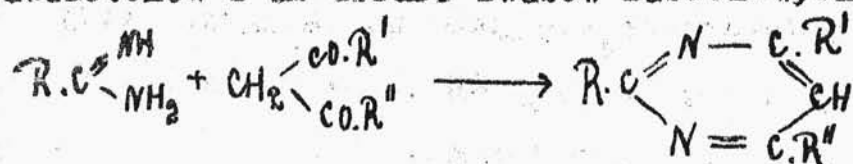


para - diazyny  
Pirazyny

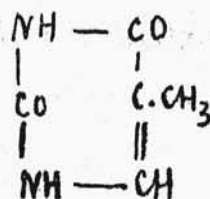
Orto-dwuzazyny /pirydazyny/ otrzymuje się z 1,4 dwuketonów przez kondensację z hydrazyną:



Meta-dwuzazyny otrzymuje się przez kondensację 1,3 dwuketonów z am. diam. i kwasów karb.:

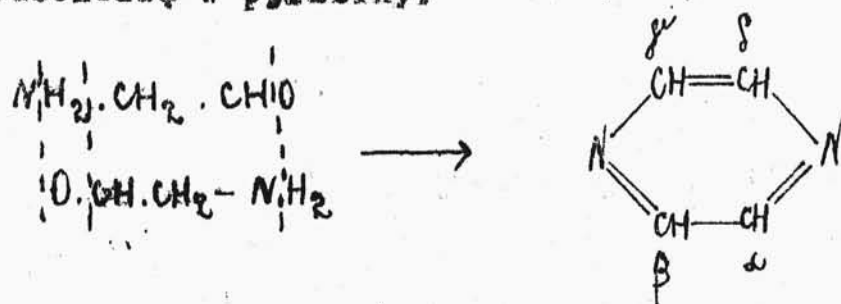


Pochodnymi meta-dwuzazyn są związki purynowe i ureidy; ważną rolę w procesach życiowych zwierząt i roślin odgrywa otrzymana syntetycznie przez Fischera, **t y m i n a**, która jest metylo-dwuoksy-pirymidina.

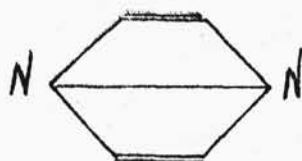


Para-dwuzazyny /pyrazyny/ otrzymują się z L-aminoketonów lub L-aminoketonów, przez kondensację

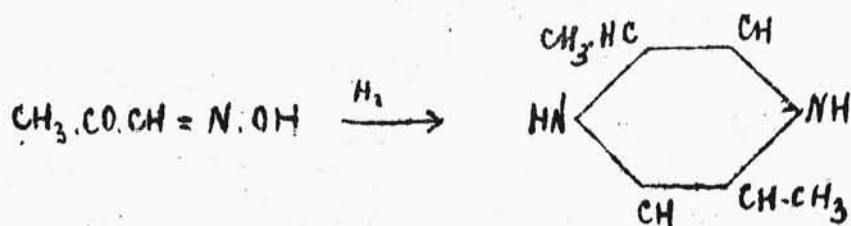
2 cząsteczek z wydzielaniem wody tworzą się dwuhyd-  
ropyrazyny, które przez utlenienie na powietrzu  
przechodzą w pyrazyny:



W celu odróżnienia pochodnych oznacza się węgle  
literami  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  jak wskazuje wzór. Budowę pyra-  
zin można też wyrazić za pomocą wzoru przekątniowego:

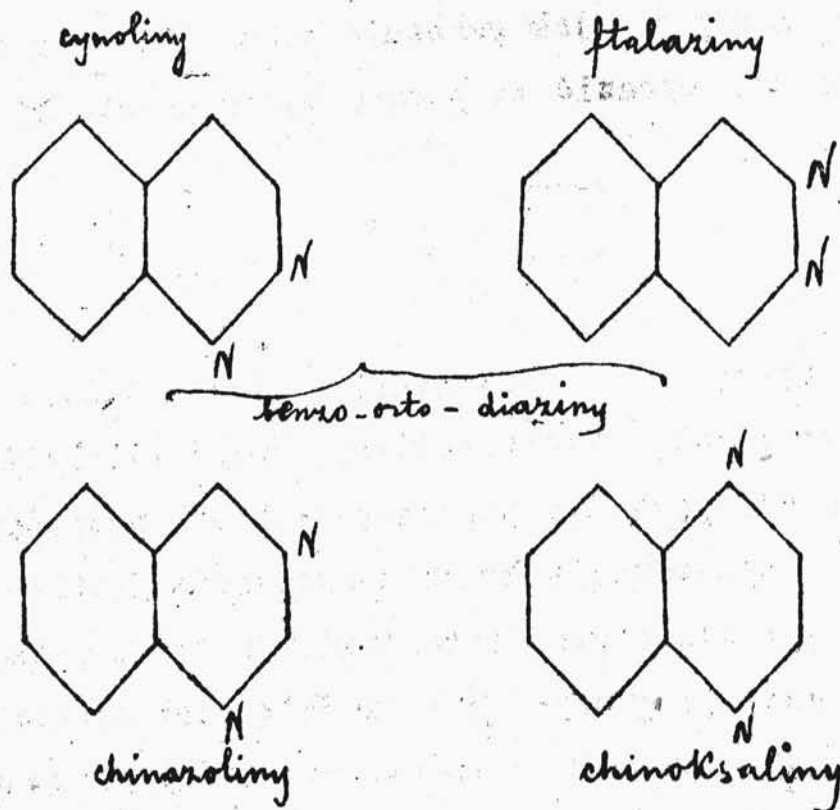


Pyrazyny są słabymi zasadami, z kwasami dają  
zdysocjowane sole. Przez redukcję /Na i alkohol/  
otrzymuje się pochodne piperazyny, które posiadają  
własność rozpuszczania kwasu moczowego i dlatego sto-  
sują się w lecznictwie, jako środek przeciw reumatyzmowi.  
Jednym z najczęściej używanych środków jest lycetol  
winian  $\delta, \gamma$  -dwumetylopiperazyny, który otrzymuje  
się przez redukcję acetyloacetenu:



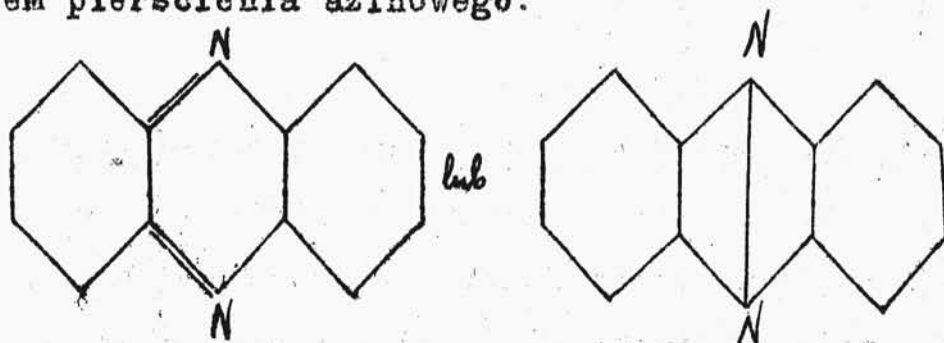
lub przez destylację gliceryny z solami amonowymi.

**Benzodiaziny** są to związki, zawierające pierścień benzolowy skondensowany z pierścieniem azinowym:

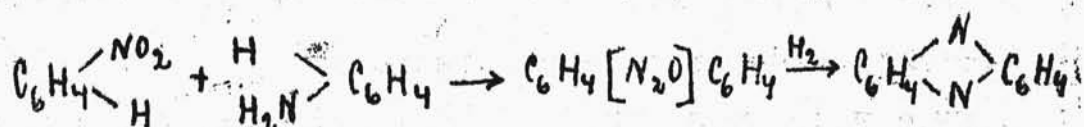


Chinoksaliny otrzymuje się przez kondensację ortofenylodwuminy z ortodwuketonami.

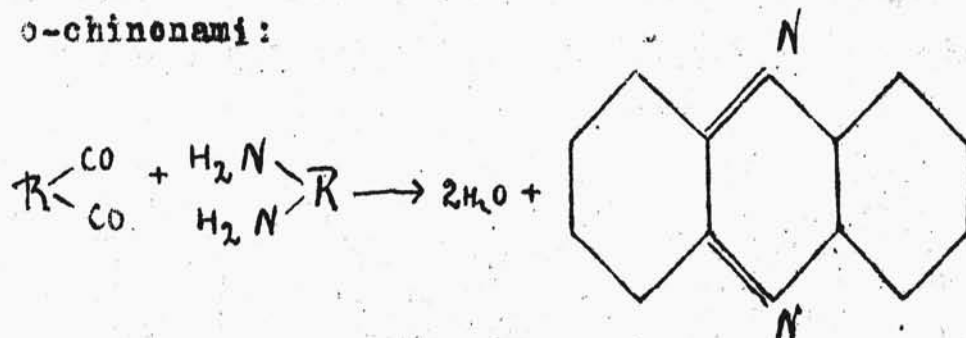
2 - b e n z o d i a z i n y /fenazyny/ zawierają dwa pierścienie benzolowe skondensowane za pośrednictwem pierścienia azinowego:



Otrzymują się przez ogrzewanie nitrobenzolu i aniliny lub naftylaminy z suchym KOH:



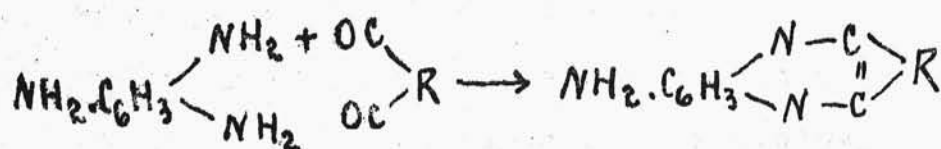
lub też z orto-fenylen-2-aminy przez kondensację z o-chinonami:



Pochodne aminowe fenazyny /aminofenazyny/ i hydroksylowe pochodne /oksyfenazyny/ są cennymi barwnikami.

Aminofenazyny - nazywają się też e u r o d y n y otrzymuje się: 1/ przez kondensację trójaminy

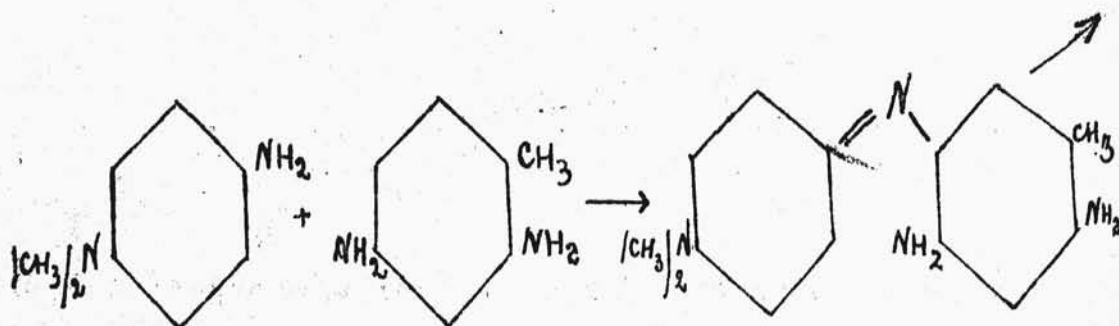
z chinozami:

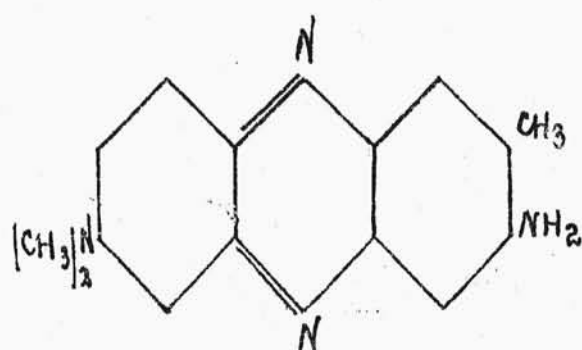


Kurodyny są słabymi zasadami, których sole są szkarłatno-czerwone. Czerwony roztwór w  $\text{H}_2\text{SO}_4$  staje się przy rozcieńczeniu czarnym, zielonym i ponownie czerwonym. Pod wpływem wody ulega bowiem dysocjacji i przechodzi w barwę żółtą.

W handlu znana jest głównie czerwień toluylenowa /dwumetylo-dwumaminotoluofenazyna/ -

-  $\text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N} / \text{CH}_3/2$ , którą otrzymuje się przez utlenienie para-amino-2-metylowaniny i meta-toluylo-dwumaminy, przy czem, jako produkt przejściowy powstaje błąk t toluylenowy:



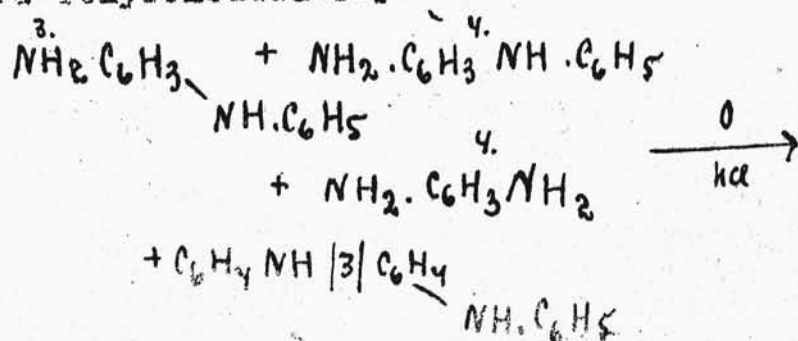


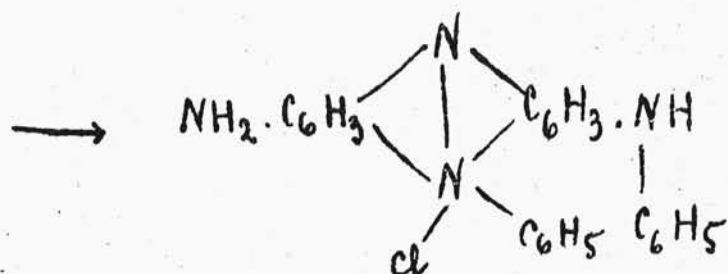
czerwień trietylenowa

Barwi jednak na czerwono po uprzednim zabarwieniu tanią.

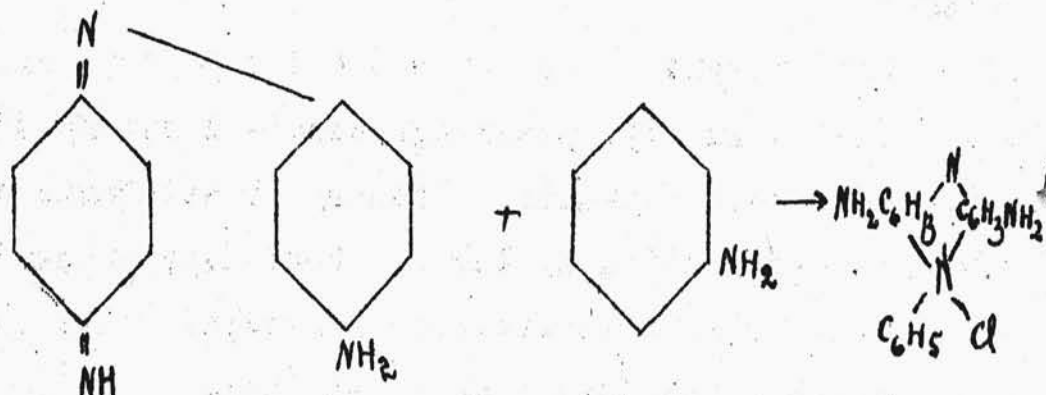
Oksyfenazyny / eurodole / dają się otrzymać z eurodyn przez ogrzewanie z HCl  $\Delta$  do  $180^\circ$  lub stapianie z kwasem sulfonowym i działanie na powstały kwas sulfonowy ługiem. Posiadają te same zabarwienia i fluorescencję, co eurodyny; mają charakter zarówno zasadowy, jak i fenolowy.

Dwuaminofenazyny, zawierające przy jednym z dwu azotów, znajdujących się w pierścieniu, rodnik organiczny, zwane się konframinami. Otrzymuje się: 1/ przez utlenienie mieszaniny meta i para-fenylendwuaminy:





2/ przez utlenienie mieszaniny indaminy /pochodne para-fenyleno-dwusaminy i aniliny/ i monosaminy:

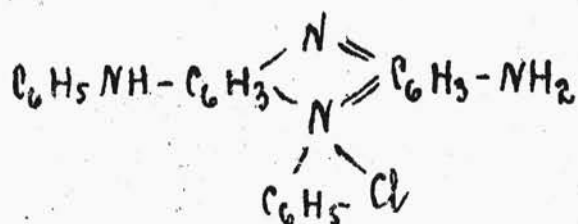


Safraniny tworzą sole jednokwasowe /czerwone/, dwukwasowe /niebieskie/ i trójkwasowe /zielone/; dwa ostatnie rodzaje nietrwałe.

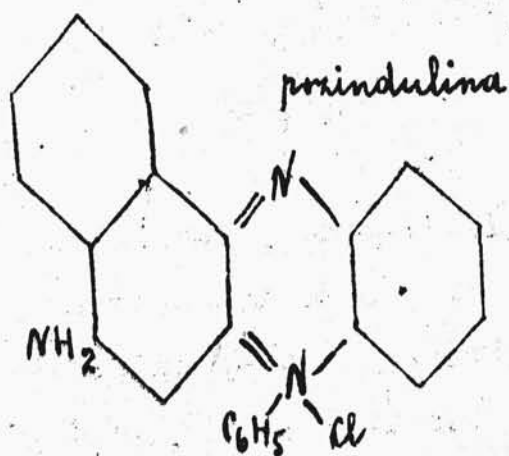
Grupa  $\text{NH}_2$  może ulegać reakcji dwuazowej i daje się całkowicie wyeliminować. Do grupy barwników safraninowych należy m o w e i n a , otrzymana w 1856 r. przez Perkina; jest to pierwszy barwnik

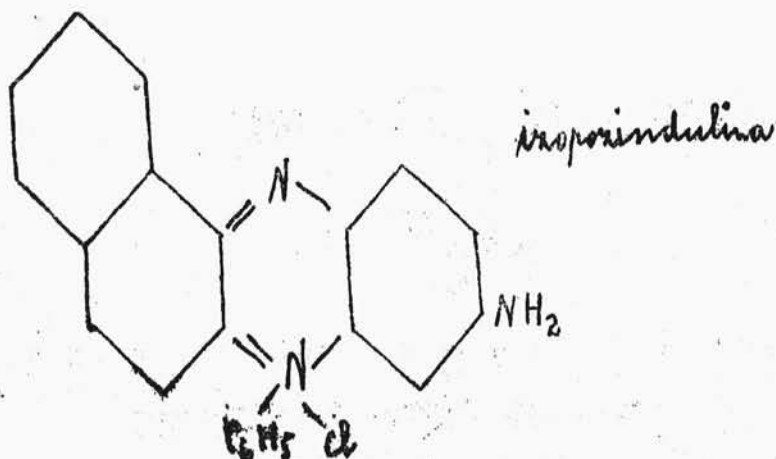


anilinowy, otrzymany drogą techniczną. Perkin otrzymał go z aniliny, zamieczyszczonej toluidyną, przez utlenienie  $PbO_2$ .

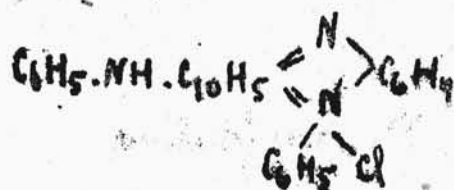


Aposafrafiny różnią się od safranin tem, iż zawierają tylko jedną grupę aminową i zamiast jednego z pierścieni benzolowych, pierścień naftalinowy. Safranina jest przedstawicielem grupy związków, do której zalicza się induliny, rozinduliny i izorozinduliny. Aposafrafiny, zawierające grupę aminową w pierścieniu naftalinowym - nazywają się rozindulinami, a zawierające grupę aminową w pierścieniu benzolowym - izorozindulinami:





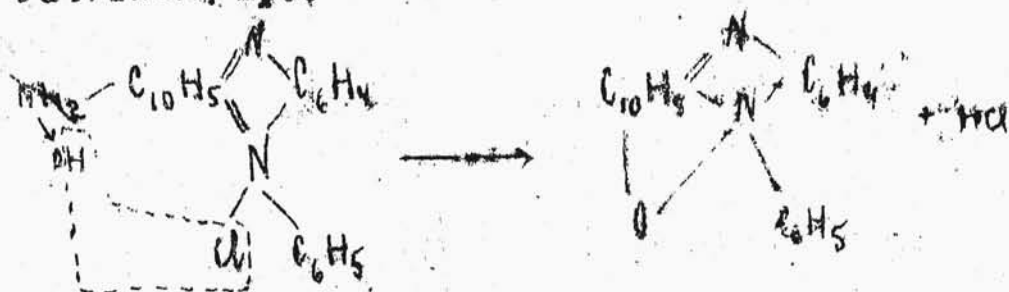
Rozinduliny otrzymuje się z benzolozem - 2 -  
naftylem i aniliny w obecności alkali pod  
ciśnieniem. Znanych jest 15 rozindulin, wśród nich  
duże zastosowanie ma *fenylorozindulina*,  
która powstaje przez zastąpienie H w  
grupie  $\text{NH}_2$  grupą  $\text{C}_6\text{H}_5$



o której kwas dwusulfonowy nosi nazwę *asokar-*  
*minu* i barwi węgiel na czerwono.

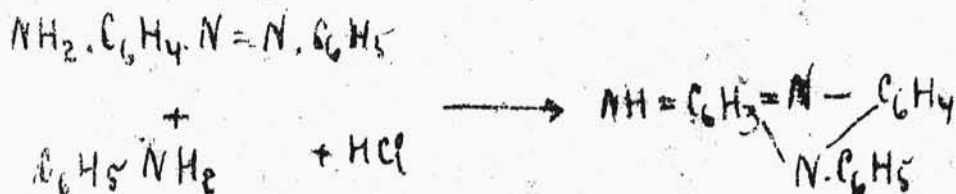
Jeśli na safraniny lub aposafraniny działać stę-  
żonym kwasem lub alkaliną, to otrzymuje się

safranole; np.:

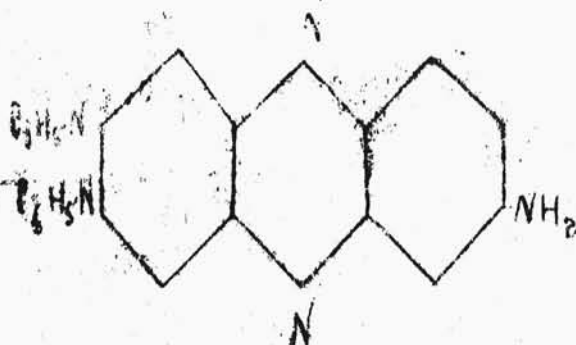


Rozindon jest barwnikiem kwaśnym, farbuje na czerwono.

Indulin jest to grupa barwników oddawanych, gdyż otrzymywano je jako produkt poboczny przy fabrykacji fuksyny. Otrzymuje się przez ogrzewanie p-aminoozowisków z jednoaminami w obecności kw. mineralnego np.



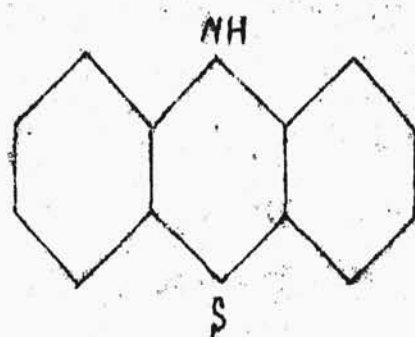
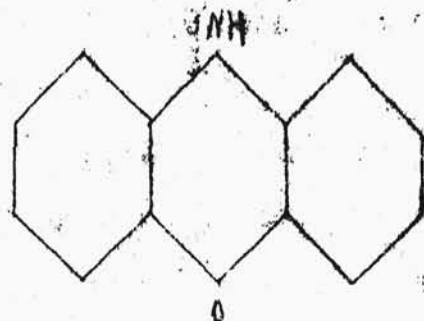
Jest to barwnik niebieski, przypominający swym odcieniem błękit indygowy. Przy reakcji tej, prócz wspomnianego barwnika powstaje cały szereg innych, które są produktami przejściowymi; dlatego też ogólny produkt tej reakcji nosi nazwę **główny indulinowy**. O Fischer i Bepp przypisuje indulinie wzór następujący



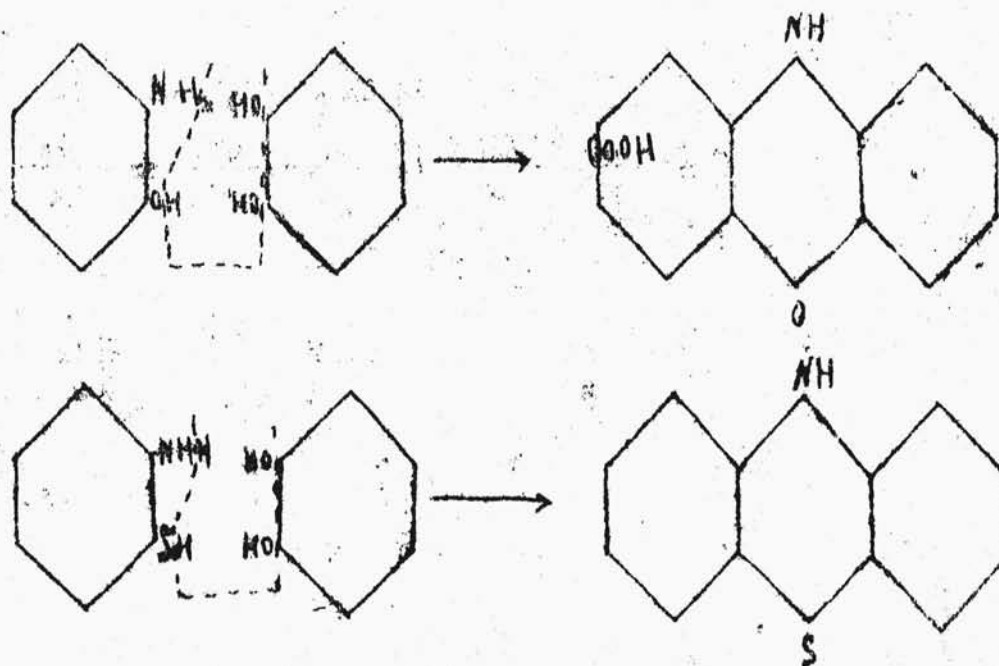
Bardziej złożone induliny otrzymuje się przez wprowadzenie większej ilości grup fenylowych lub aniliniowych. Są one trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast łatwo rozpuszczają się w alkoholu. Tworzą trwałe fioletowo-niebieskie sole, stosują się w farbiarstwie w połączeniu z azotyną /estrem glicerolowym kw. octowego/ i chlorkiem, tworząc nierozpuszczalne lake utrwalające się na włókni.

Do indulin zalicza się czerni anilinowa, służąca do farbowania bawełny i stosowana w drukarstwie. Jest to najbardziej znany barwnik organiczny wyróżniający się intensywnością i czystością barwy. Powstaje przez utlenienie soli anilinowych, za pomocą  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  lub  $KClO_4$  w obecności  $CuSO_4$  lub  $K_2FeO_4$ , jako przenośników tlenu. Budowa tego barwnika nie jest dokładnie znana; wzór empiryczny  $C_{10}H_7N_2$ . Jeśli wazynie jeden atom azotu pierścieniowego zastąpić tlenem lub siarką, to otrzymuje się

o k s a z i n y      w z g l ę d n i e      t i a z i n y  
 Związki analogiczne do fenazyn noszą nazwę i o  
 k s a      i n      i      f e n o t i a z i n :

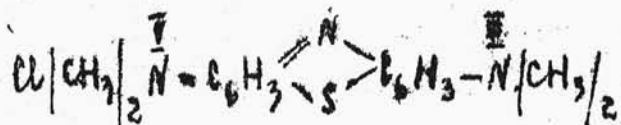


Związki te otrzymują się przez kondensację orto-aminofenoli z pyrokatechina względnie aminotiofenolu z pyrokatechiną.

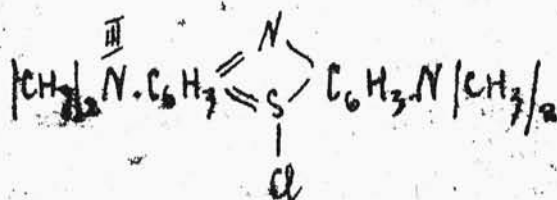


Pochodne aminowe i wodorotlenowe fenoksazyny są

leuko-zwiazkami barwników oksazynowych, przez utlenienia leuko-zwiazków powstają właściwe barwniki. Poglądy co do budowy tych związków nie są ustalone. Według Berlsena należy błękitowi metyłowemu np. przypisać wzór: ...

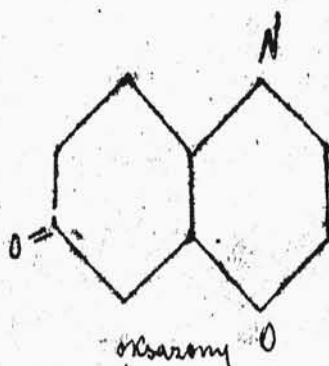
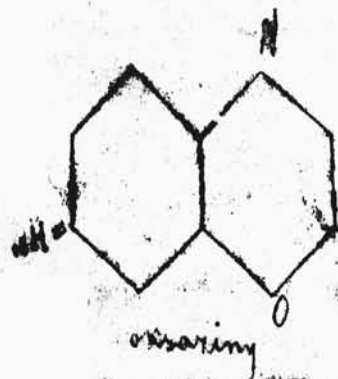


Według Kehrmana:

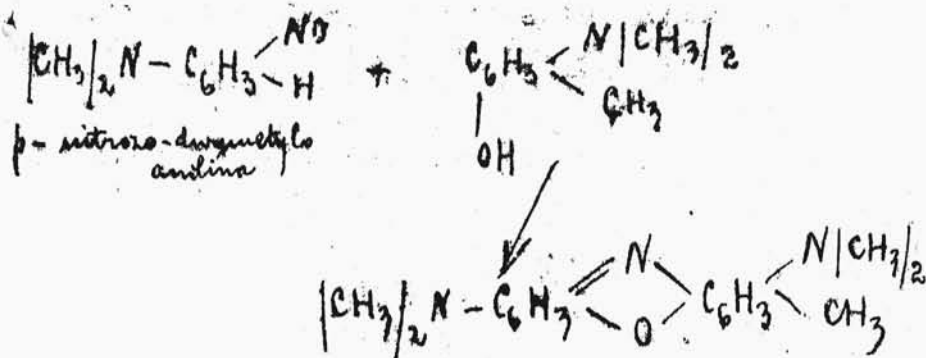


Pierwszy wzór wskazuje, iż związki te zawierają pierścień chinoidowy, drugi iż reszta kwasowa nie przyłącza się do grupy azinowej, lecz do siarki /wzgl. do tlenu/ wskutek czego S staje się cztero-wartościową.

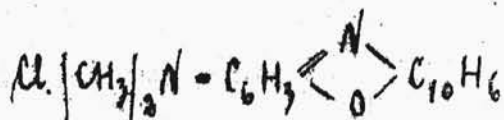
Związki, zawierające w kompleksie chinoidowym tlen zamiast grupy NH noszą nazwę **benzoksazonów** /benzotiazonów/



O k s a z i n y otrzymuje się przez kondensację nitrozoanilin lub nitrozoamin lub chinone-dwu chloranilów z trzeciorzędowymi aminofenolami.

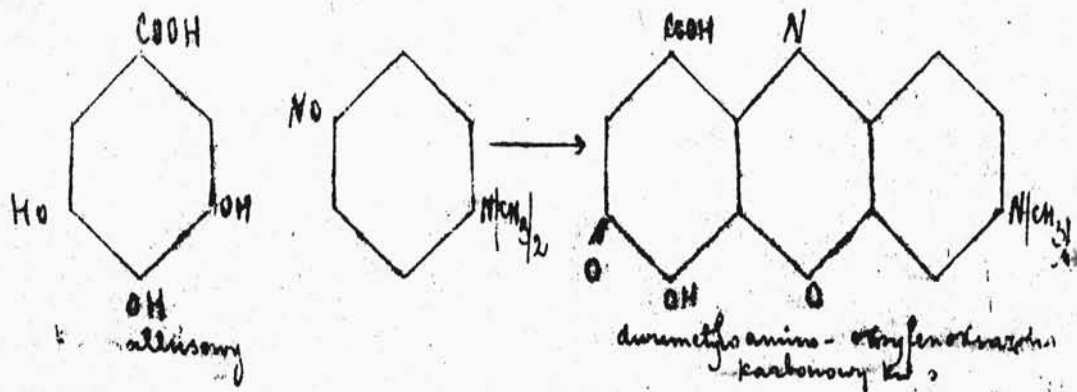


Chlorek tego związku nosi nazwę b r e k i t u .  
C a p r i . Przez kondensację para-nitrozodwumety-  
teaniliny z  $\beta$ -naftolem otrzymuje się brekit naft-  
lowy, czyli Meldol.



Słusząc inne zwiaski jako produkty wyjściowe otrzymuje się różne barwniki.

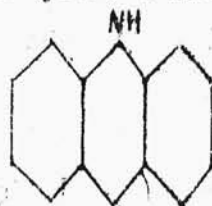
Do ekszozomów należy gallocjanina



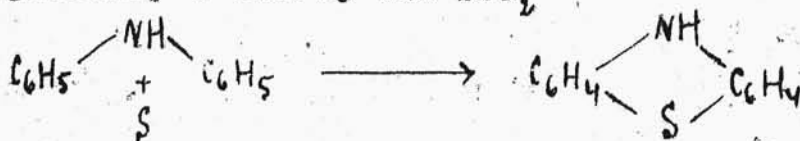
Kwas sulfenowy galloejaniny nosi nazwę białego  
kittu delfinowego

Tiazyny i tiazony

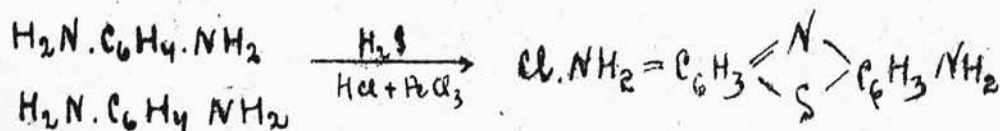
Fenazynom i fenokcoazynem odpowiadają fentiazyny.  
ciałem macierzystym jest fentiazina:



Otrzymuje się przez ogrzewanie powyżej  $200^{\circ}$  dwu-  
fenyloaminy z siarką lub  $\text{SCl}_2$

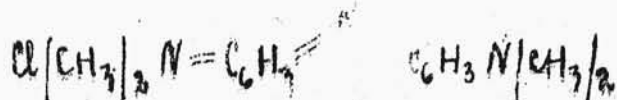


Jeśli wprowadzić do tiazyny grupy aminowe, to  
otrzymuje się leńko-związki, które przez utlenienie  
przechodzą w barwniki. Najprostszym barwnikiem tej  
grupy jest fiolet Lautha, który  
otrzymuje się przez utlenienie para-fenylo-dwusminy  
w roztworze  $\text{H}_2\text{S}$



Przez zastąpienie wodorów grup aminowych grupami  $\text{CH}_3$   
otrzymuje się cenny barwnik białekit me-  
tylenowy /chlorok czteremetylo-dwusminy  
fentiazyny



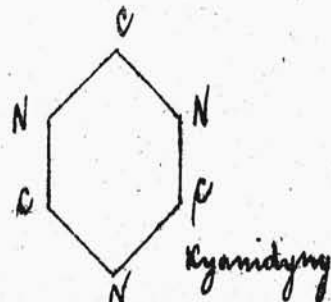
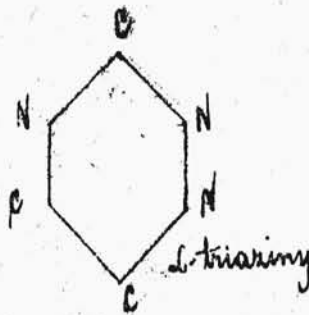
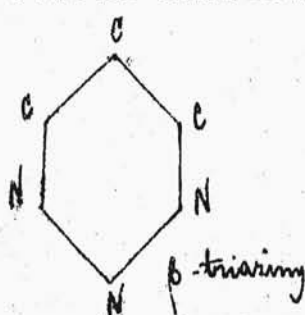


Technicznie otrzymuje się przez działanie podsiarczynu sodu <sup>na</sup> paranitrozo-dwumetyloanilinę w kwasnym roztworze i powstaje związek utlenia się za pomocą Fe Cl. Farbuje jedwab bezpośrednio, bawełnę po uprzednim zaprawieniu taniną.

Do grupy tiazin zalicza się również barwniki siarkowe bezpośrednie, które od 20-tu lat stosuje się na wielką skalę. Otrzymuje się je przez topienie amino-para-nitrofenoli z siarką lub siarczanką alkaliczną w temp 140 - 200°. Najważniejszym barwnikiem jest - c z e r n V i d a l a otrzymywana z para-amino-fenolu lub para-amino-orto-krezolu i  $\text{Na}_2\text{S}$ . Nie rozkłada się pod wpływem mydła ani słońca.

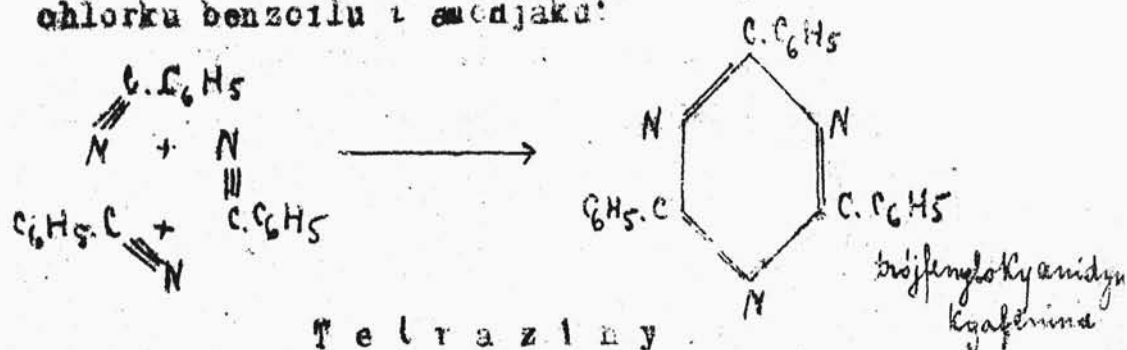
### T r i a z i n y .

Zawierają trzy atomy N w pierścieniu, występują w trzech odmianach

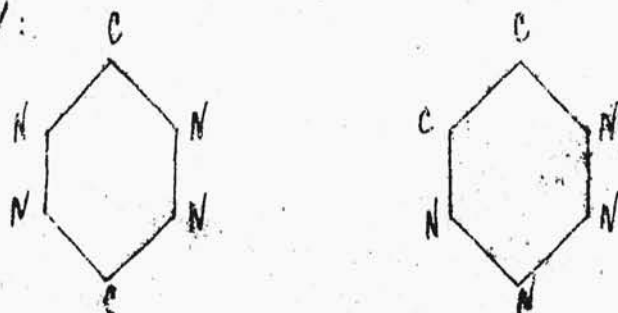


K y a n i d y n y otrzymują się przez kondensację aromatycznych nityli np. benzonitrylu w obecności

chlorku benzoilu z amoniaki:

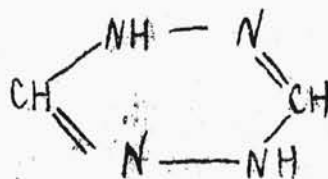
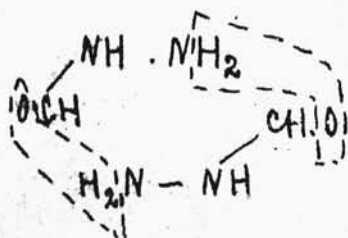


Zawierają w pierścieniu 4 N Występuje w 2 odmiany  
nachsymetrycznej /tetrazyny/ i niesymetrycznej /ozotetrazyny/:



Ozotetrazyny otrzymuje się przez utlenienie ozazonów, otrzymanych z ortodwuketonów.

Symetryczne tetrazyny otrzymuje się przez ogrzewanie formyle hydrazonów



Znane są też bardziej złożone 5-cio i więcej  
członowe pierścienie heterocykliczne