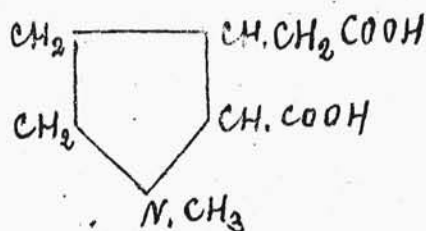


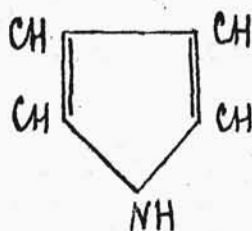
kw. hygrynowy.



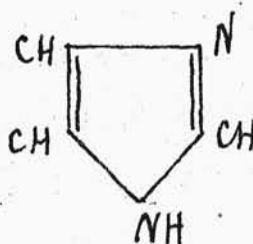
kw. tropinowy.

A Z O L E .

Związki tej grupy dają się wyprowadzić z pyro-
lu przez podstawienie grupy CH w pozycji α lub β
- azotem:

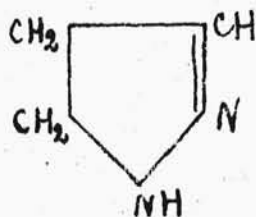


pyrro-monazol
pyrazol.

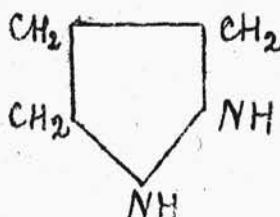


pyrro - - monazol
imide-azol
/glioksalina/.

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

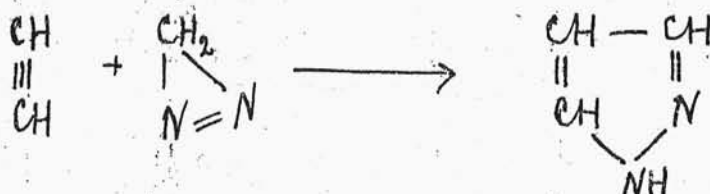


pyrazolina

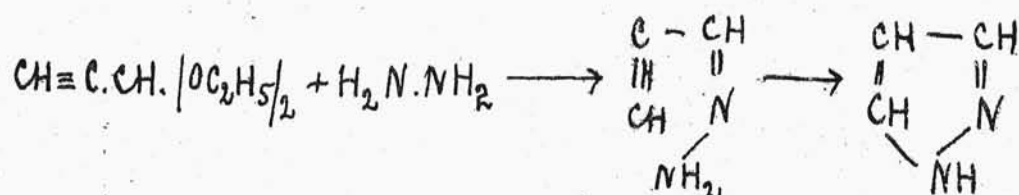


pyrazolidyna

Pyrazol otrzymuje się z acetylenu i dwuazometanu:

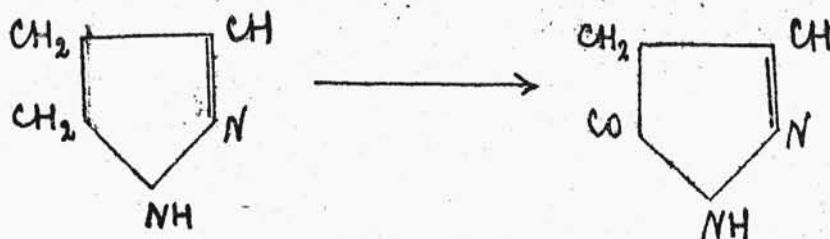


lub z acetalu propargilowego przez gotowanie z siarczanem hydrazyny:



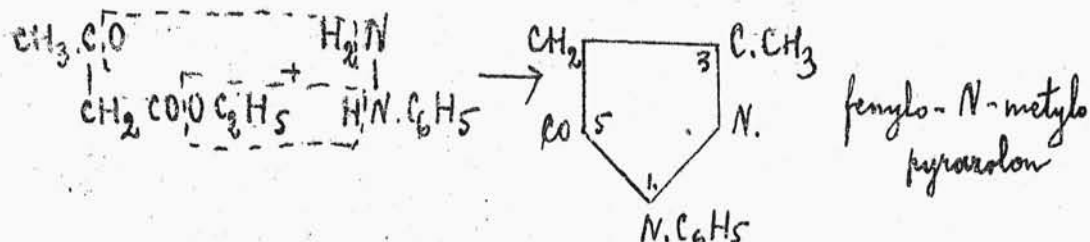
Jest to słaba zasada, słabsza od pyrolu; właściwości podobne do benzolu.

Pyrazolina /2-hidropirazol/ jest ciałem macierzystym antipiryny; odpowiednim ketonem jest pyrazolon:

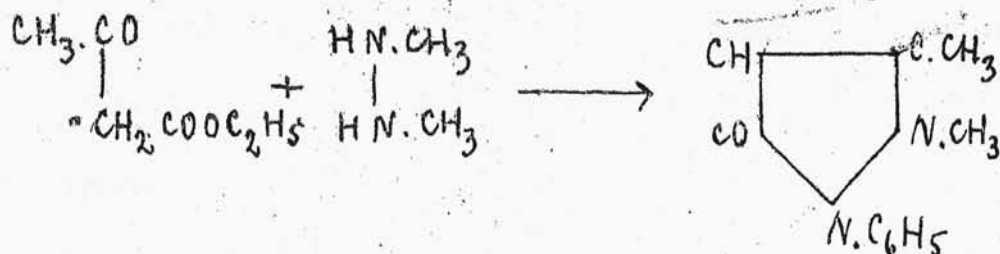


pyrazolon

Pochodną pyrazolonu otrzymuje się przez kondensację estru aceto-octowego i fenylhydrazyny:

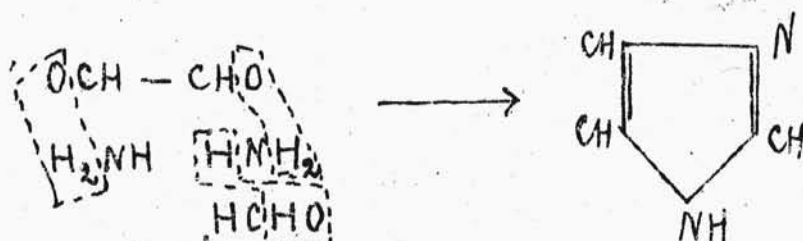


Ze względu na położenie grupy CO jest to 5-pyrazolon /1-fenyl 3-metyl 5-pyrazolon/. Jeżeli do kondensacji użyć zamiast fenylhydrazyny fenylometylohydrazynę, to otrzymuje się antipirynę /1,2,3-fenyldwumetylo-5 pyrazolon/.



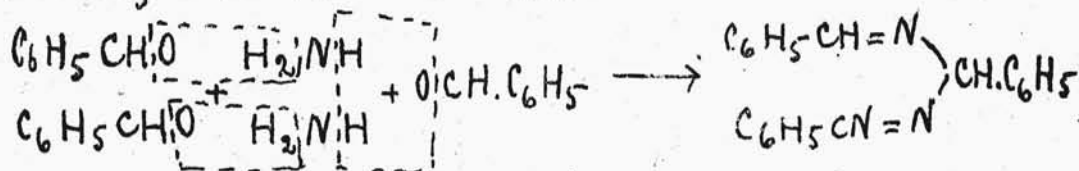
W technice otrzymuje się antipirynę z soli jodowodorowej przez ogrzewanie fenylometylo-pyrazolonu z jodkiem metylowym, a wolną zasadę wydziela się za pomocą CH_3OH i KOH pod ciśnieniem. Antipiryna daje z FeCl_3 zabarwienie czerwone, z HNO_2 - zielono-smaragdowe /reakcje charakterystyczne/.

Imid - a z o l e /pyro - β - menazol/. Otrzy-
muje się przez kondensację gliksału /skąd nosi też
nazwę gliksaliny/ z aldehydem mrówkowym i amonja-
kiem:

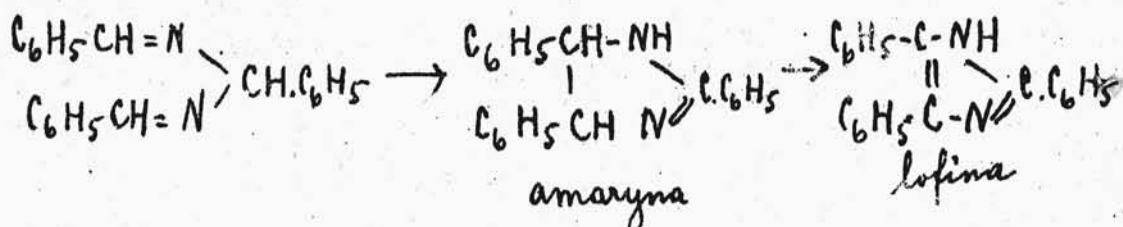


Związek ten odkryty został w 1856 r. przez De-
bus'a; budowę jego podał Radziszewski w 1882 r. Po-
chodne imidazolu posiadają charakterystyczną fluo-
rescencję.

Trójf en y l o g l i o k s a l i n a otrzy-
muje się z hydrobenzamid, który powstaje przez dzia-
łanie NH_3 na aldehyd benzoesowy:

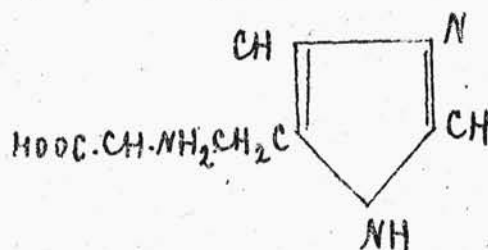


Hydrobenzamid przy ogrzewaniu ulega przegrupowa-
niu międzycząsteczkowemu, tworząc trójf en y l o - d w u h y d r o -
gliksalinę, czyli a m a r y n ę , która przez
dalsze ogrzewanie traci 2 H i przechodzi w trójf en y l o -
gliksalinę czyli l o f i n ę :

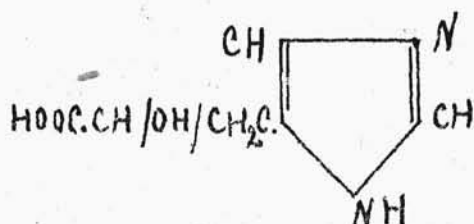


W roztworze alkalicznym fluoryzują.

H i s t y d y n a jest kwasem β -glioksalino- α -aminopropionowym

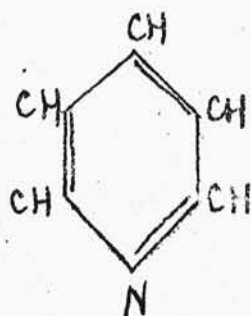


Związek ten został otrzymany przez odbudowę ciał proteinowych. Działaniem HNO_2 można grupę NH_2 zastąpić grupą OH ; otrzymuje się β -glioksalino- α -oksypropionowy kwas.



Pierścienie heterocykliczne 6-członowe.

P i r y d y n a :



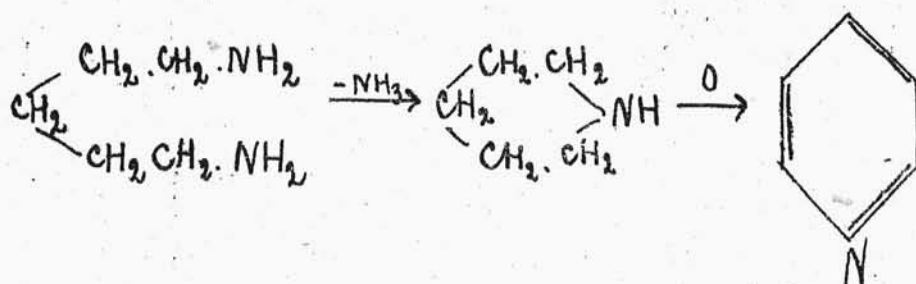
Budowę pirydyny wyobraża pierścień benzolowy, w którym jedna grupa CH została zastąpiona przez N . Pirydyna i jej homologi występują w smołe pogazowej /przy suchej destylacji wę-

la, torfu, łupków bitumicznych/ i otrzymuje się we frakcji wrzącej w temperaturze 80° . Frakcję tę

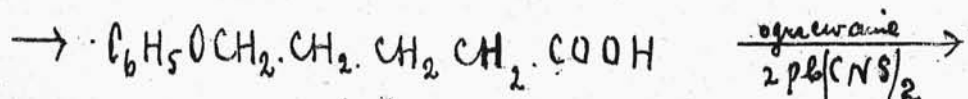
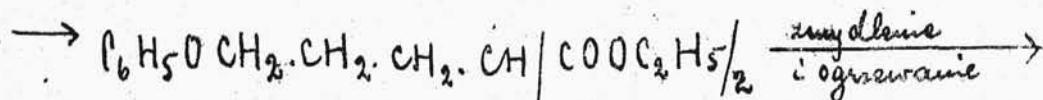
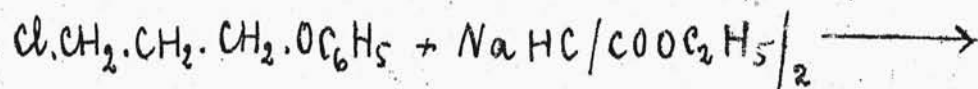
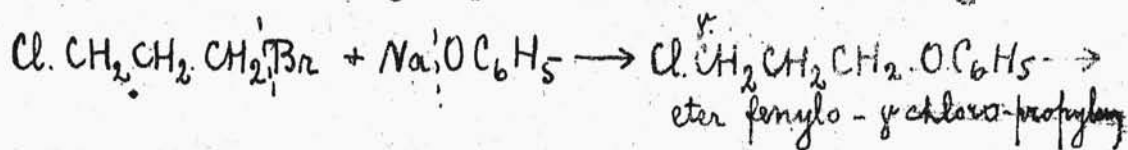
traktuje się H_2SO_4 i HCl ; pirydyna i jej homologi przechodzą jako siarczany do roztworu, tworząc ciemno-brunatny olej. Drugim źródłem otrzymywania pirydyny jest olej Dippla, otrzymywany przy suchej destylacji nieodtłuszczonej kości.

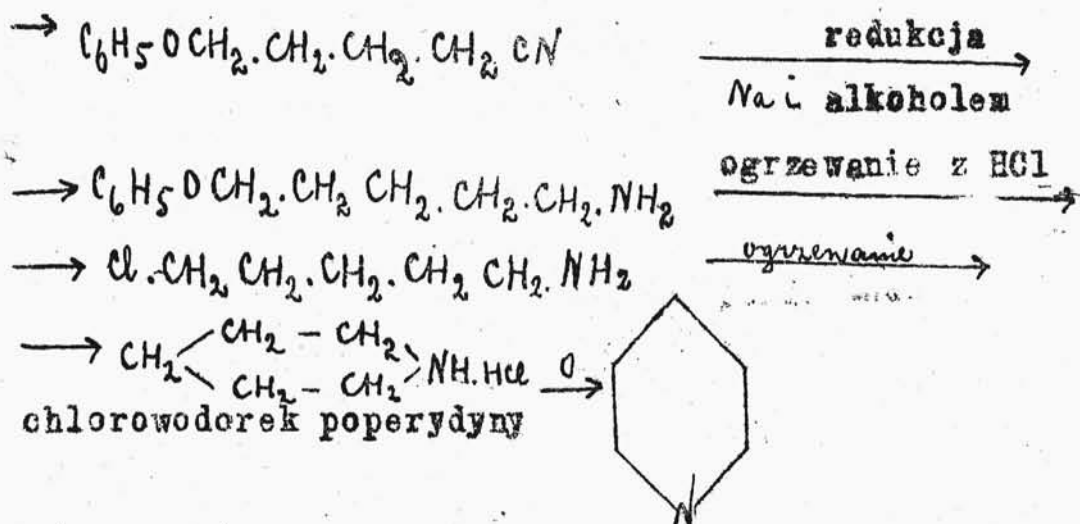
Syntetycznie otrzymuje się:

- 1/ przez ogrzewanie pięciometylenodwuniasy /tworzy się przy rozkładzie mięsa/ z HCl i utlenienie powstałej pirydyny H_2SO_4 na gorąco:

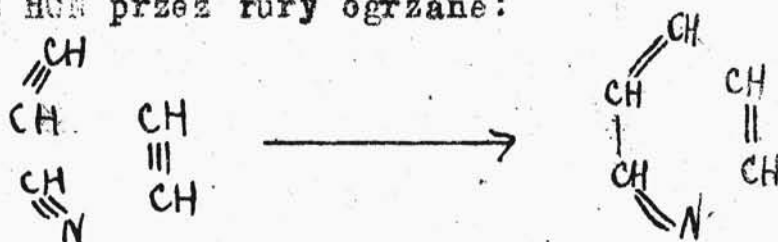


- 2/ z chlorobromo-trójmetylenu i fenolanu sodowego:

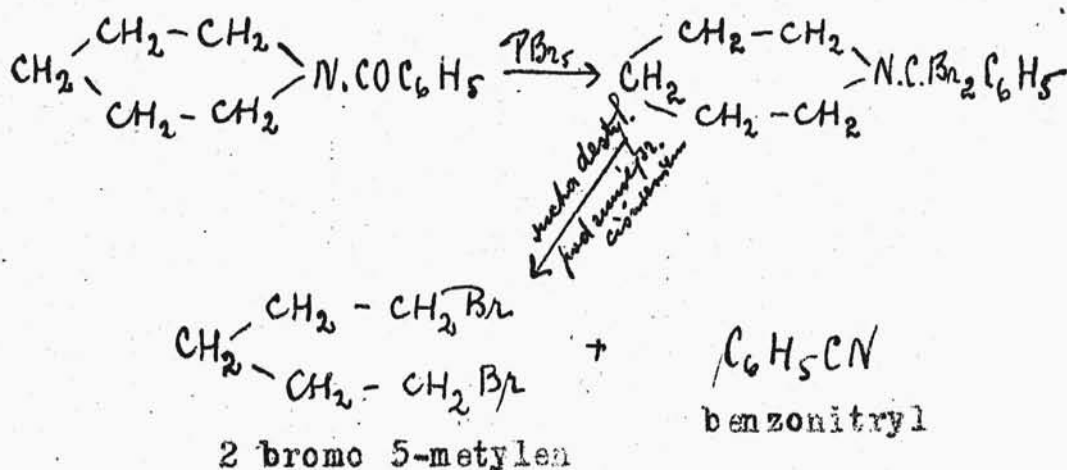




3/ Droga pyrogenetyczną przez przepuszczenie acetylenu z HCN przez rury ogrzane:



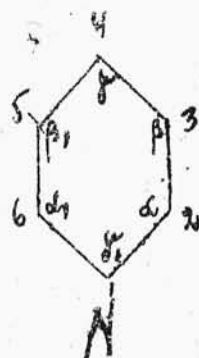
Odwrotnie, od pirydyny można przejść do związków alifatycznych, jeśli na benzoilopirydynie działać PBr_5 :



Pirydyna jest cieczą bezbarwną, posiadającą własności zasadowe. Łatwo rozpuszcza się w wodzie. Jest związkiem trwałym, utleniającemu działaniu wrzącego H_2O_2 i HNO_3 nie ulega. H_2SO_4 działa sulfonylując dopiero w wyższej temperaturze. Przez utlenienie homologów przez $KMnO_4$ powstają kwasy pirydyno-karbonowe; przy redukcji H_2 w temperaturze 300° powstaje penta i NH_3 ; przy redukcji Na w alkoholowej roztworze powstaje piperidyna, która przez utlenienie przechodzi z powrotem w pirydynę. Wodne roztwory pirydyny, ze węglów na silną zasadowość tejże, barwią lakmus na niebiesko z tlenem i $HgCl_2$ dają obfite osady, przy działaniu

powstaje również osad z kwasem pikrynowym - zielony osad. Najlepszym odczynnikiem na pirydynę jest kwas chloroplatynowy, z którym tworzy początkowo łatwo rozpuszczalną w wodzie sól podwójną $[C_5H_5N/2 \cdot H_2PtCl_6]$, która przez gotowanie wydzieli 2 cząsteczki HCl i tworzy związek $[C_5H_5N/2 \cdot PtCl_4]$ w postaci żółtego osadu, przy reakcji tej osad wypada dopiero po ogrzaniu.

Ze wzoru budowy wynika, iż jednopodstawione pochodne pirydyny mogą istnieć w trzech izomerycznych odmianach, w których substytut zastępuje H



albo w pozycji α , albo pozycji

β , lub też w pozycji γ . W

dwupodstawionych substytutu-nty

/jednakowe/ mogą zajmować nastę-
pujące pozycje:

2,3 /-2,3/ ; 3,4 /-2,4/

2,4 /-2,4/ ; 3

2,5 /-2,3/ 3,5

2,6

a więc powinno istnieć sześć izomerów dwupodstawio-
nych pochodnych. Rzeczywistość potwierdza przewi-
dywanie teoretyczne.

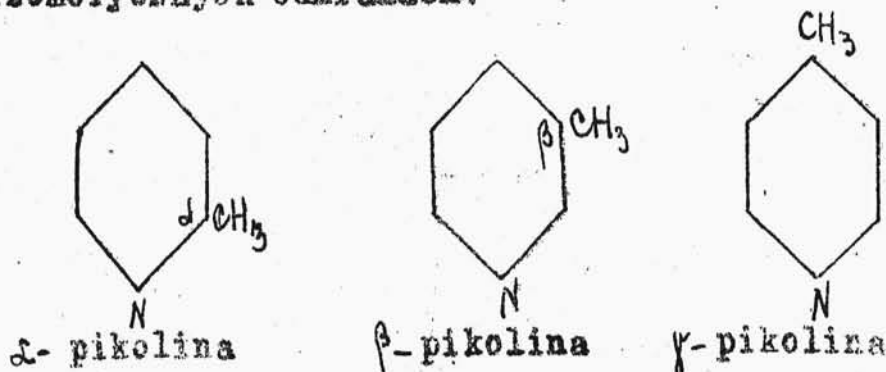
Analogicznie do pochodnych benzolu, w pochod-
nych pirydyny utlenienia podlegają tylko łańcuchy
boczne; tak samo jak w benzolu, pod wpływem H_2SO_4
powstają sulfokwasy, które przez topienie z KOH
dają wodorotlenowe pochodne, z KCN - nityle. Róż-
ni się pirydyna od benzolu tem iż nie daje się
bezpośrednio nitrować; nitrowanie zachodzi po
uprzednim wprowadzeniu grupy NH_2 lub OH .

Chlorowce pochodne pirydyny otrzymują się
łatwiej niż pochodne benzelowe.

Chlorowce są bardziej ruchliwe niż β ,
i dają się zastępować różnemi grupami.

Homologi pirydyny.

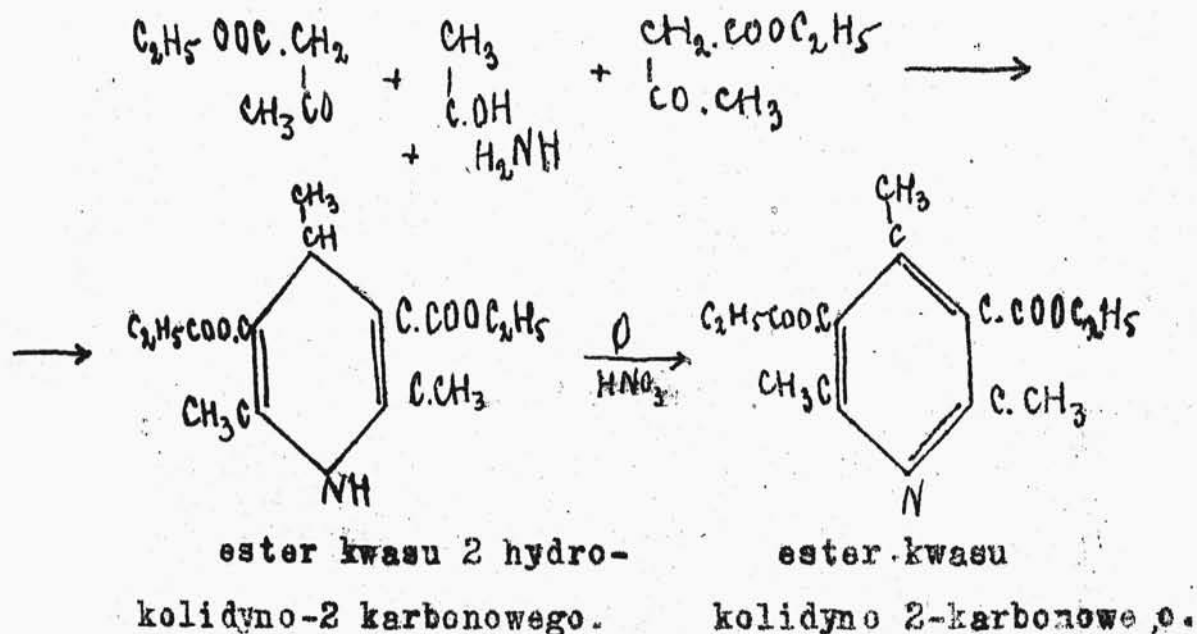
P i k o l i n a /metylopirydyna/ istnieje w 3 izomerycznych odmianach:

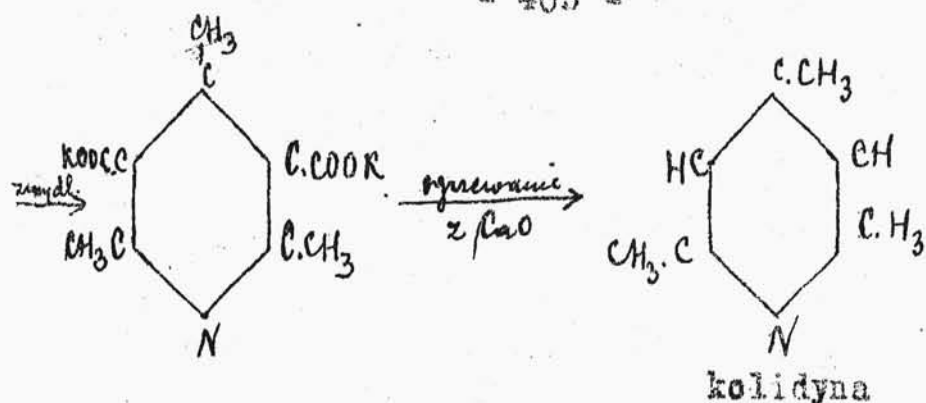


Dwumetylopo pochodne - lutidyny istnieją w 5-ciu /1 6-ciu przewidzianych teoretycznie/, a trójmetylopo pochodne w 22 izomerycznych odmianach.

Otrzymują się syntetycznie:

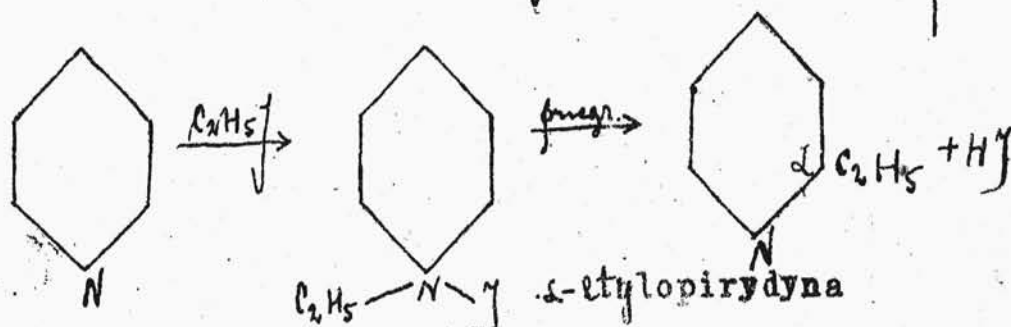
1/ Przez kondensację estru aceto-octowego, aldehydu octowego i amoniaku /Synteza Hantzsch/



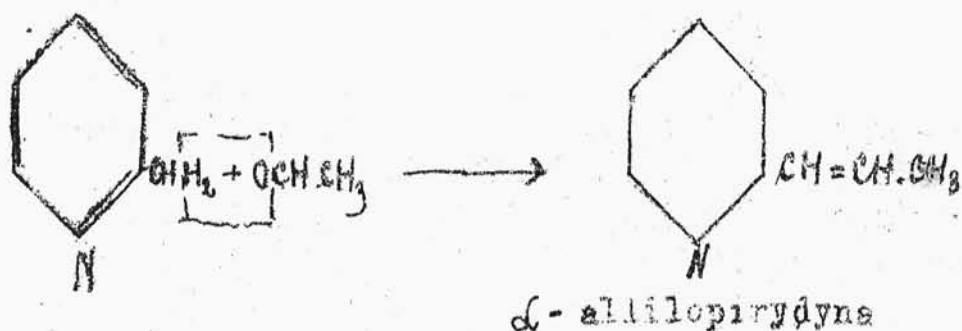


Zależnie od rodzaju grupy alkilowej β -keto-kwasu i aldehydu /metylowej, etylowej i t.d./ otrzymuje się różne homologi pirydyny.

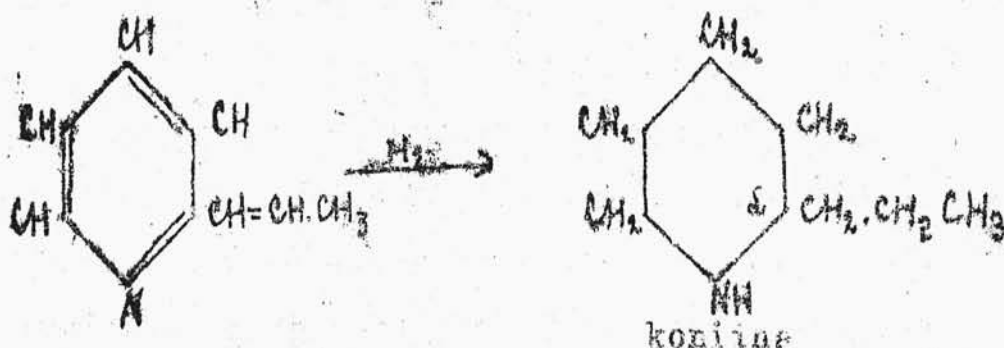
2/ Bezpośrednio z pirydyny przez przyłączenie doń haloidków alkilowych /pirydyna jako zasada 3-rzędowa przyłącza je łatwo/ i ogrzewanie do 300°, wtedy alkil przechodzi do C, przyczem grupa alkilowa wchodzi w pozycję α lub γ , nie w pozycję β :



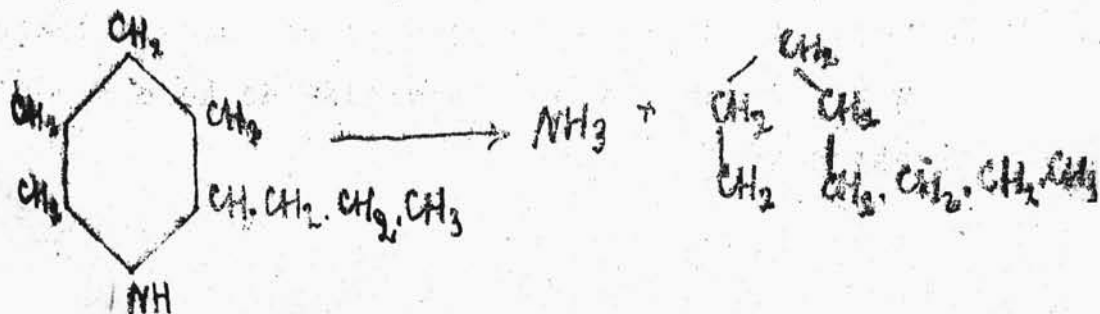
3/ Homologi o dłuższym łańcuchu bocznym można otrzymać z α -pikoliny, albowiem grupa metylowa w pozycji α posiada, w przeciwieństwie do takichże grup w pozycjach β i γ , zdolność do kondensacji z aldehydami:



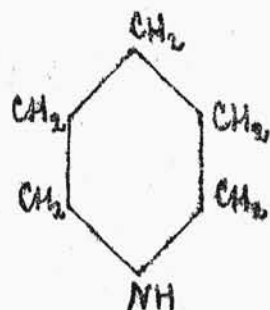
Ze związku tego otrzymać bandietberg przez redukcję / Naalkohol wrzący / pierzawy syntetyczny alkaloid!



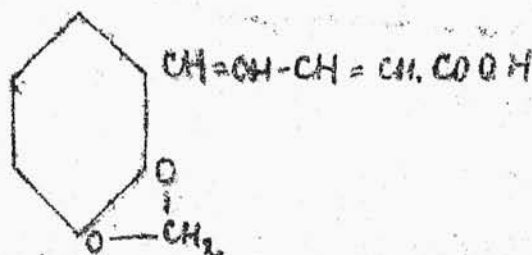
Węgiel grupy CH_2 w pozycji Δ jest asymetryczny. Związek ten, syntetycznie otrzymany jest optycznie nieczynny, daje się jednak rozłożyć na odmianę prawo i lewo skrętną; odmiana prawoskrętna jest identyczna z produktem naturalnym, znajdującym się w pietruszce. Że grupa propylowa znajduje się w pozycji Δ dowodzi fakt, iż przez 3-ow. wyczerpujące metylowanie, powstaje oktan normalny.



P i p e r y d y n a /heksahidropirydyna/ występuje w pieprzu w postaci piperyny, w połączeniu z kwasem piperynowym. Otrzymuje się z piperyny przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem

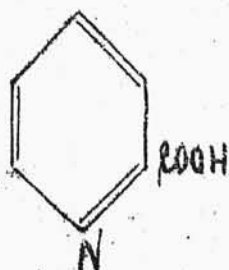


KOH obok kwasu piperynowego:

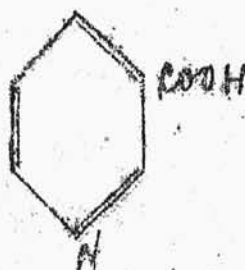


Kwas pirydynokarbonowy.

Kwas pirydyno-jednokarbonowy istnieje w 3-ich izomerycznych odmianach



kw. pikolinowy



kw. nikotynowy

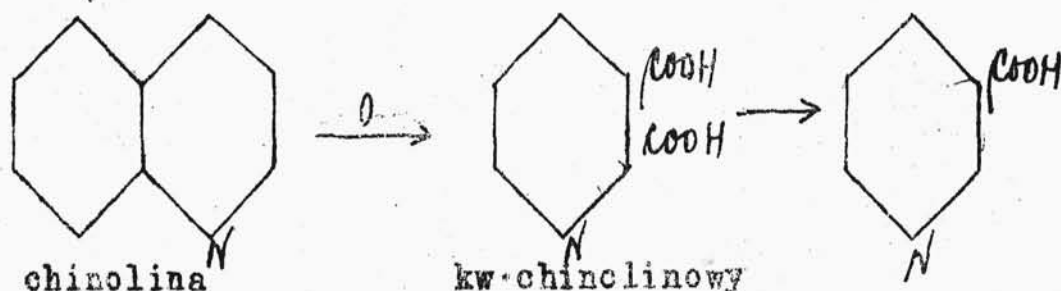


kw. izanikotynowy.

Kwasy karbonowe powstają z odpowiednich homologów pirydyny przez utlenienie nadmanganem potasu, przy czym grupa alkilowa zostaje utleniona do grupy karboxylowej.

Kw. p i k o l i n o w y otrzymuje się przez utlenienie α -pikoliny lub też z koniiny α -propylpiperidydy.

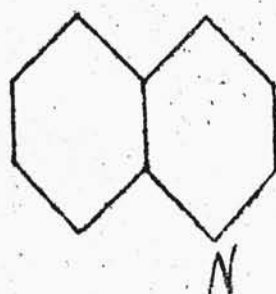
Kwas nikotynowy otrzymuje się z β -pikoliny lub z chinoliny:



Kwasy te dają się wydzielić w postaci trudno rozpuszczalnych soli miedziowych.

Pierścienie skondensowane benzolu i pirydyny.

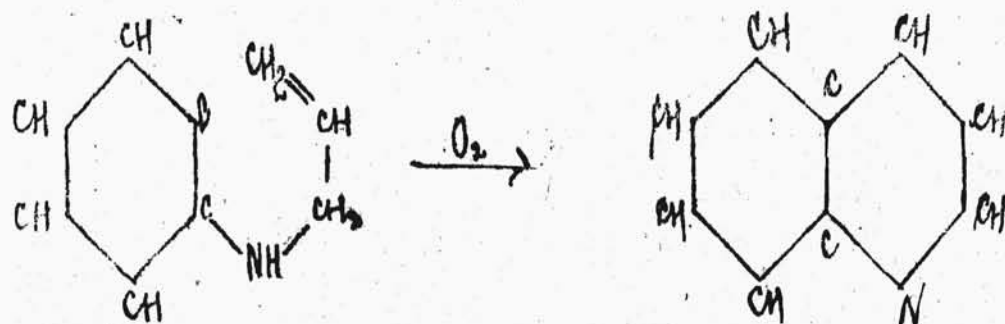
Chinolina /benzopirydyna/ otrzymana



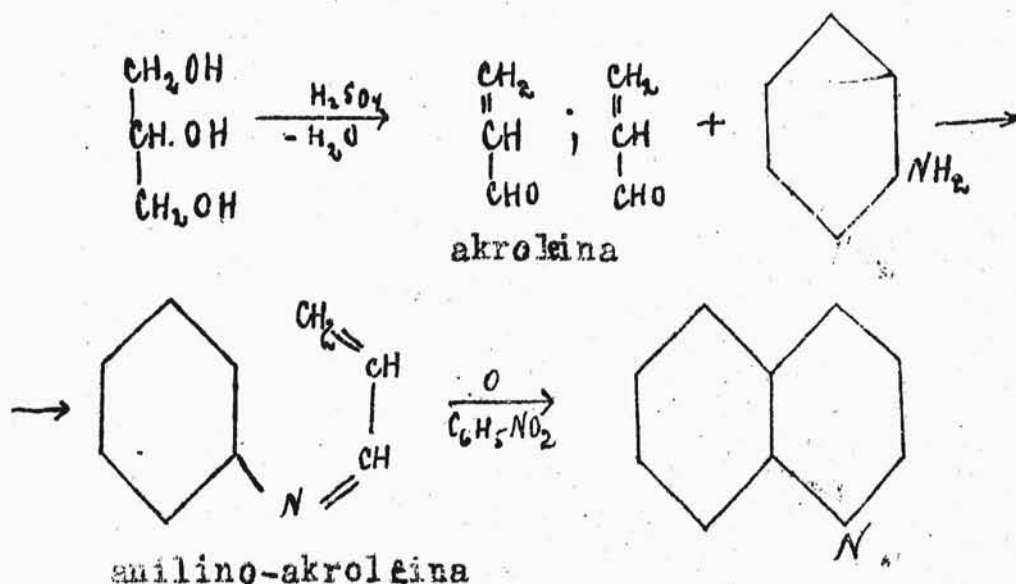
została przy odbudowie alkaloidu chininy. Znajduje się w smołe pogazowej i w oleju Dieppla, skąd nie daje się jednak izolować w stanie czystym. Syntetycznie otrzymuje się:

muje się:

1/ przeprowadzając pary alliloaniliny nad rozżarzoną PbO /synteza Königs'a w 1870 r./:

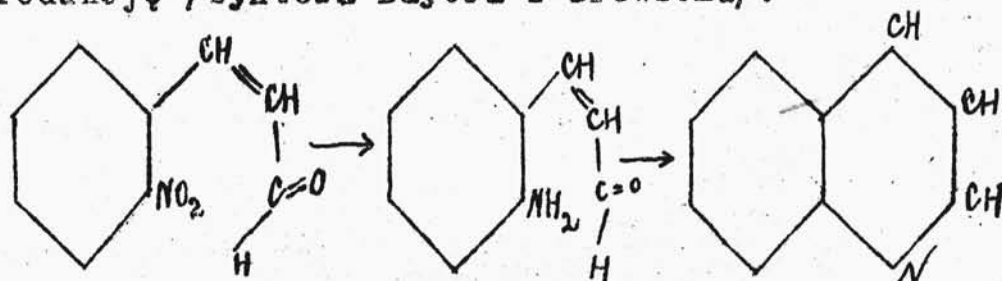


2/ przez ogrzewanie do 140° aniliny z gliceryną i H_2SO_4 wobec $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ /synteza Skraupa 1881 r./:



Jeśli wyjść z pochodnych aniliny, to otrzymuje się odpowiednie pochodne chinoliny.

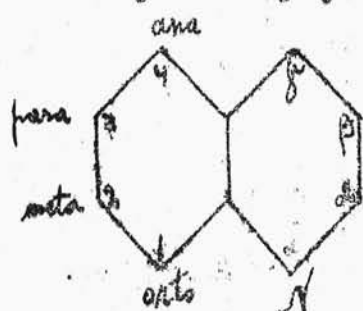
3/ Z aldehydu orto-nitrocynamonowego przez redukcję /synteza Bayera i Drewsena/:



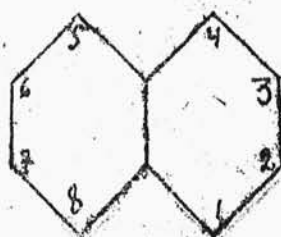
Chinolinę można zatem uważać za pochodną naftaliny, w którym jedna grupa CH zastąpiona została przez N ; lub też jako ortopochodną benzolu.

Chinolina jest bezbarwna ciecz, silnie zabarw-
 iającą światło; analogicznie do pirydyny z solami
 ciężkich metali, z K_2PtCl_6 , z kw. pikrynowym z
 $K_2Cr_2O_7$ daje osady. Przyłącza halogenki alkilowe
 przechodząc w odpowiednie alkilowe pochodne.

W pochodnych chinoliny mogą być podstawione
 wodory bądź w pierścieniu benzolowym, bądź w piry-
 dynowym. Pozycja oznacza się w następujący sposób



lub



wzór Richtera

Pozycje 1, 2, 3, odpowiadają pozycjom orto, meta,
 para, względem azotu, pozycje 4 nazywa się a n a .

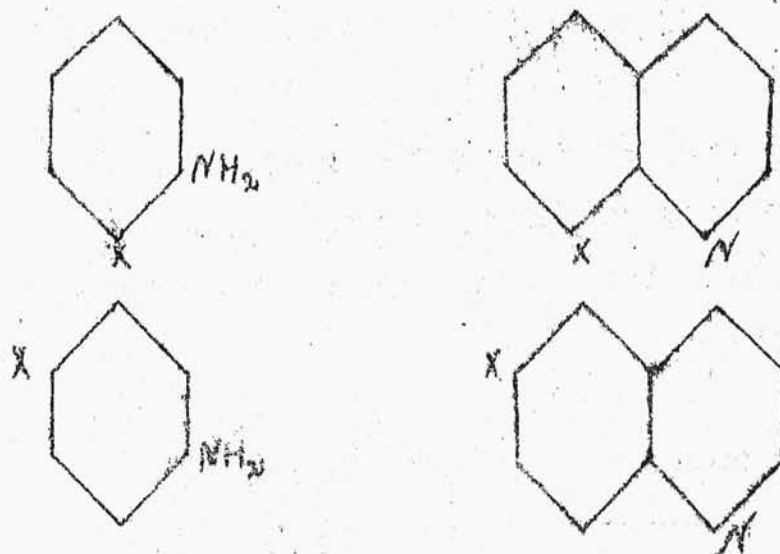
Teoretycznie możliwych jednopodstawionych po-
 chodnych jest 7, dwupodstawionych 21.

Pozycje, substituenta w pochodnych można określić:

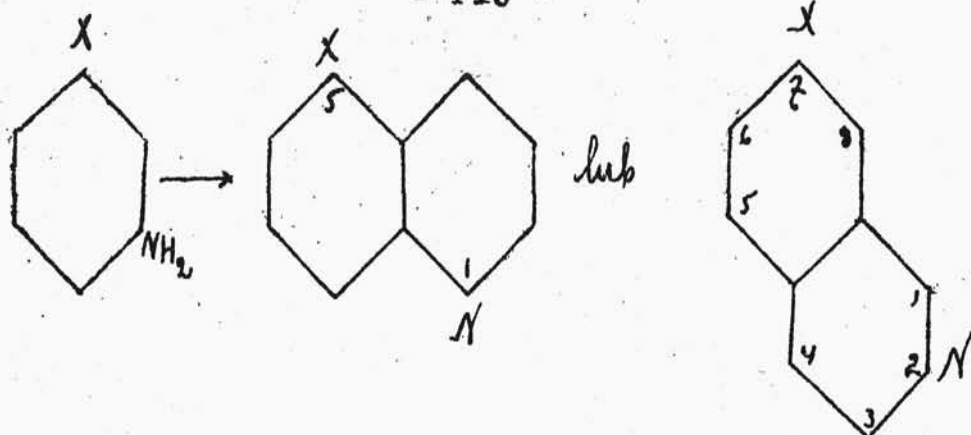
1/ albo przeprowadzając te pochodne w związki
 o znanej budowie.

2/ albo przez utlenienie; ponieważ utlenia się
 tylko pierścień benzolowy, przeto można określić,
 które grupy podstawione znajdują się w pierścieniu
 benzolowym, a które w pierścieniu pirydynowym.

3/ albo za podstawę syntezy Skraupa, w pochodnych chinoliny, otrzymanych za pomocą tej syntezy, grupy podstawione muszą się znajdować w pierścieniu benzolowym. W pochodnych chinoliny, otrzymanych z orto i para pochodnych aniliny, pozycje grup dają się określić bezpośrednio, albowiem zarówno w orto jak i para pochodnych aniliny mogą powstać tylko pochodne, zawierające substituenty w tej samej pozycji:

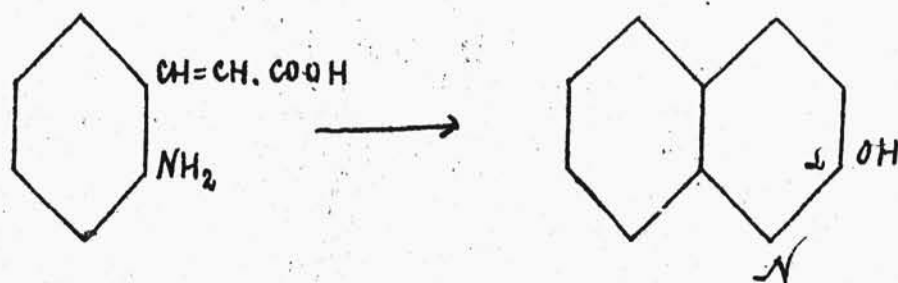


natomiast z meta-pochodnych mogą powstać 2 izomery:

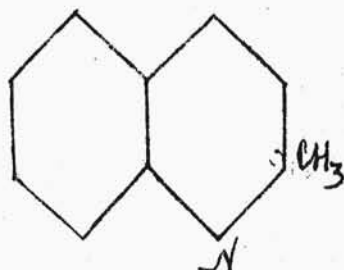


Wynika stąd, iż za pomocą syntezy Skraupa można otrzymać wszystkie 4 izomeryczne odmiany, posiadające grupy podstawione w pierścieniu benzolowym.

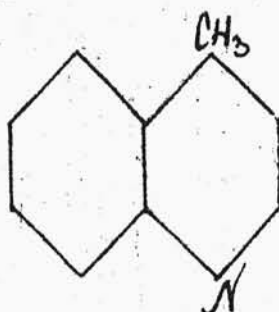
K a r b o s t y r y l / Δ -oksychinolina/ otrzymuje się bądź bezpośrednio z chinoliny przez przeprowadzenie w kwas sulfonowy i przez topienie tegoż z KOH , bądź też z kwasu ortoaminocynamonowego przez redukcję:



Oksychinoliny rozpuszczają się w alkaliach /podobieństwo do fenolu/. Do metylowych pochodnych, występujących w smołe pogazowej, należą:



chinaldina

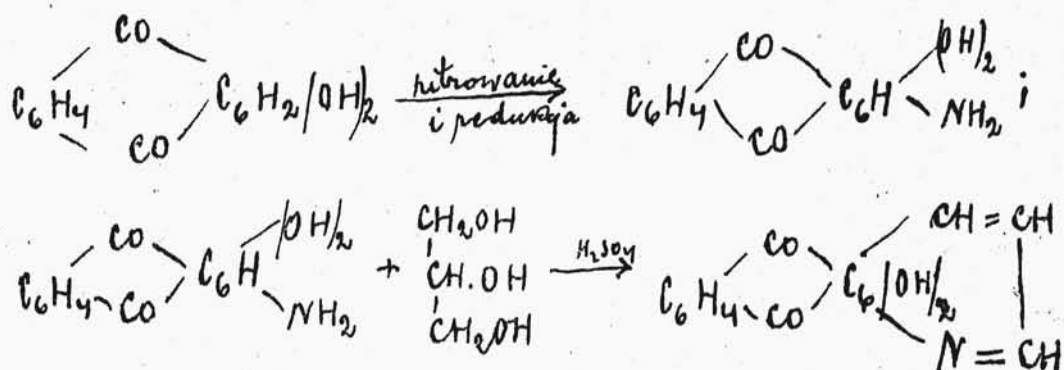


lepidyna

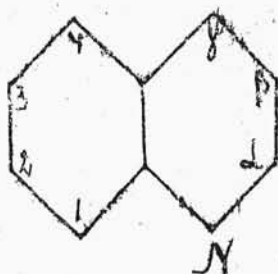
Δ-metylochinolina

γ-metylochinolina

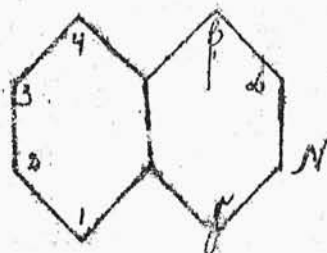
Błękit alizarynowy - barwnik, mający duże zastosowanie w technice, jest dwuoksy-antrachinono-chinoliną. Otrzymuje się przez kondensację β-amino-alizaryny z gliceryną:



Izochinolina jest izomerem chinoliny. Zbudowana jest z pierścienia pirydynowego benzolowego w ten sposób, iż węgle w pozycji β i γ są wspólne dla obydwóch tych pierścieni /w chinolinie wspólnymi są węgle w pozycji α i β /; pierścień benzolowy jest przyłączony do węgli β i γ pierścienia pirydynowego.

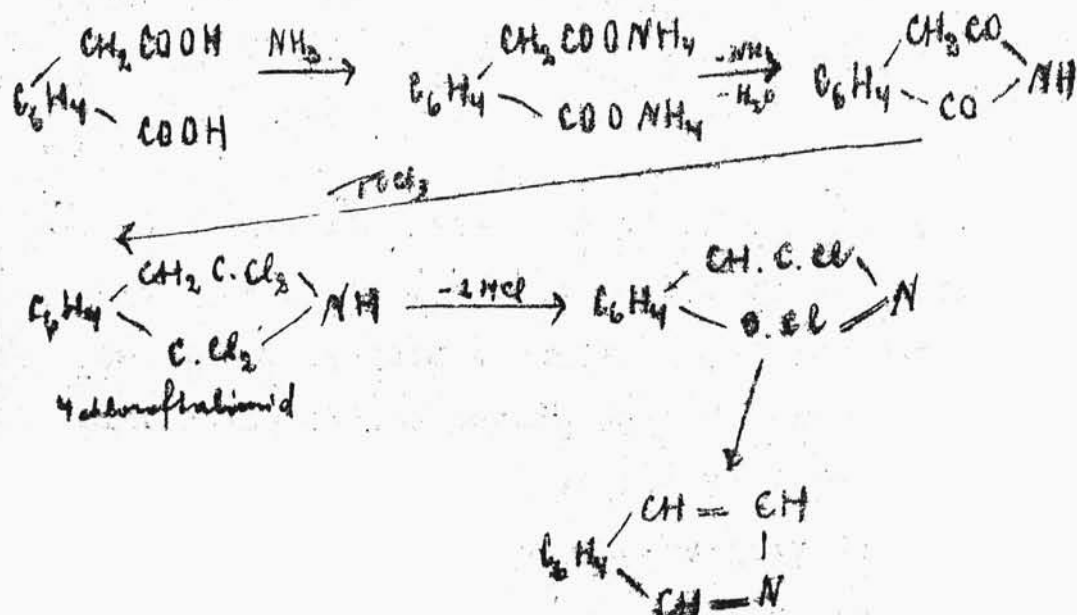


chinolina



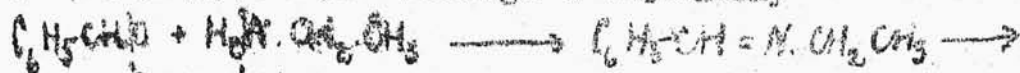
iza-chinolina

Znajduje się w smole pogazowej, skąd otrzymuje się przez cząstkową krystalizację siarosanów, uprzednio otrzymanych przez działanie H_2SO_4 . Syntetycznie otrzymuje się: 1/ z kwasu homoftalowego / s y n - t e z a / Gabriela /, który przeprowadza się w imid, następnie w chloroftalimid, który pod wpływem alkoholowego roztworu KOH przy ogrzewaniu odszczepia 2 HCl dając chloropochodną izochinolinę

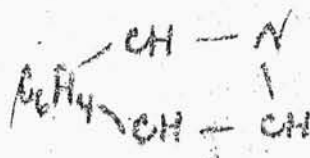


izochinolina

3/ z aldehydu benzoesowego i etylaminy

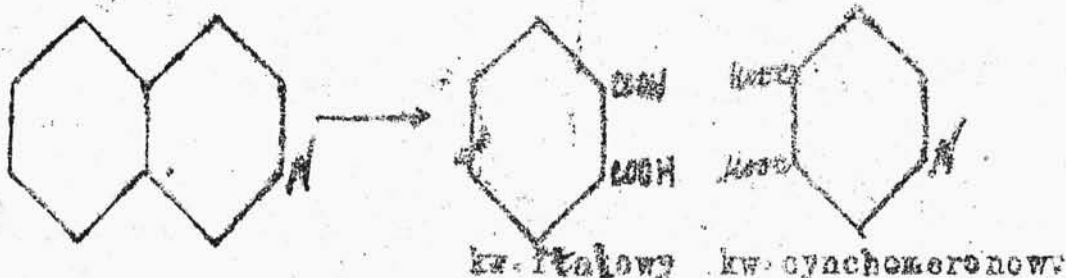


gazy przepuszczone
przez ogrzane rury



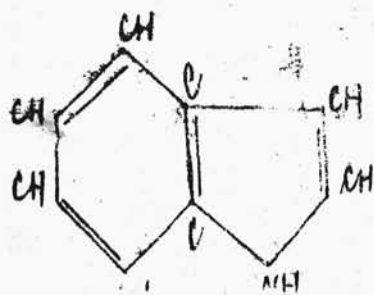
isochinolina

Przez utlenienie isochinoliny KMnO_4 powstają
kwasy ftalowy i cyachomeronowy:



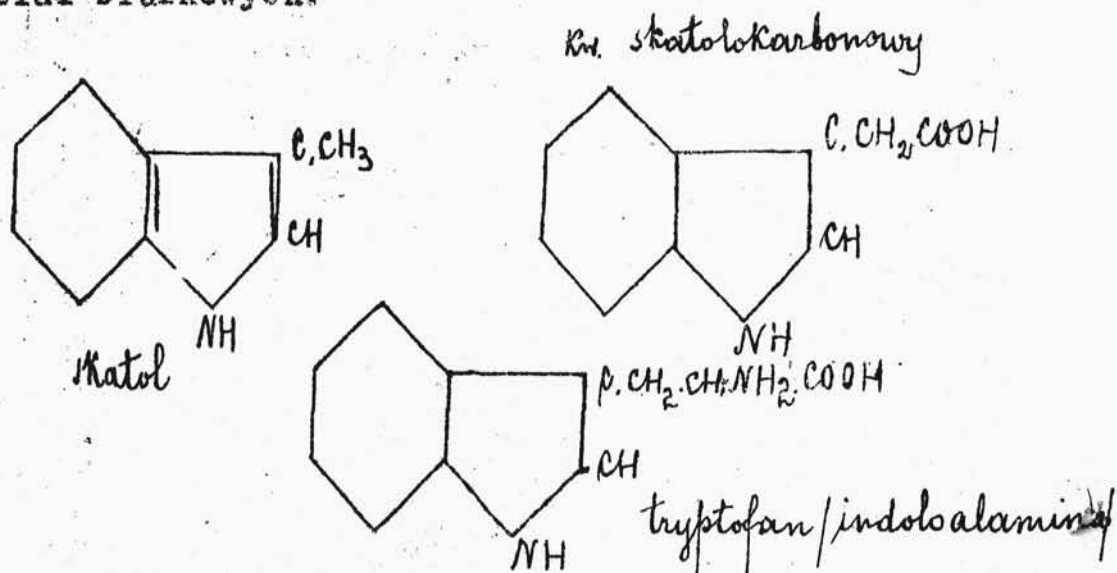
Powstanie kwasu ftalowego wskazuje na utlenienie
pierścienia pirydynowego; powstanie kwasu cyachomero-
nowego na utlenienie pierścienia benzolowego. Reakcja
potwierdza więc istnienie w chinolinie obydwu tych
pierścieni.

Pierścienie skondensowane: benzolowy i heterocyk-
liczny.



Związki, zawierające pier-
ścien benzolowy i pyrrolowy.
Przedstawicielem tej grupy
jest indol benzolowy.

słabszą od pyrolu; występuje w kale ludzkim;
w dużym rozcieńczeniu ma zapach świeżych kwiatów.
Wraz z pochodniami: skatolem, kwasem skatolokarbo-
nowym i tryptofanem, - jest produktem rozkładu
ciał białkowych.



Otrzymuje się syntetycznie z kw. orto-aminomigda-
łowego przez silną redukcję i destylację z pyłem
cynkowym:

