

uważać za benzol, posiadający nasycony łańcuch boczny $-CH_2-CH_2-CH- /NH_2/ \cdot CH_2$ złączony z atomami węgla w pozycji orto. Różni się jeszcze i tem, że pierwszy z nich α -hydronaftylamina/ daje się dnuazować, drugi β - dnuazowaniu nie ulega. Różne są też własności fizyczne, w szczególności punkty wrzenia:

nie hydrogenizowane	α	- naftylamina - 300°
	β	- naftylamina - 299°
hydrogenizowane	α	- naftylamina - 275°
arom.	β	- " - 276,5°
hydrogenizowane	α	- " - 246,5°
ac.	β	- " - 249°

Z pochodnych tej grupy występuje w przyrodzie w roślinie *Artemisia santonia*, barwnik zwany **s a n t o n i n ą**, który jest pochodną 6-hydro-dwumetylnaftaliny.

Związki trójpierścieniowe.

Antracen i jego pochodne.

W wysokie wrzających frakcjach destylacji smoły pogazowej /4-a frakcja - powyżej 270°/ w t.zw. oleju antracenowym występuje węglowodór antracen.

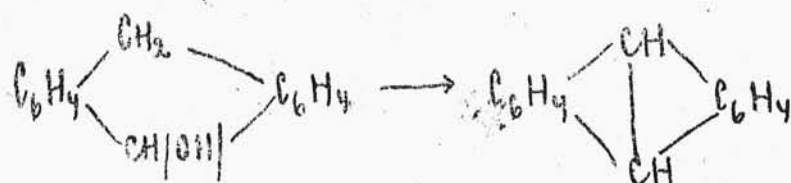
W celu oddzielenia go od towarzyszących mu fenan-

trenu, karbazolu, poddaje się olej antracenowy krystalizacji /w 15°/; łatwo krystalizujące składniki oddziela się od cieczy na wirówkach; otrzymany w ten sposób produkt krystaliczny zawiera do 40 % antracenu; zresztą stanowi fenantren i karbazol, ciała stałe, które oddziela od antracenu przez rozpuszczenie całej masy w zasadach pirydynowych, które łatwo rozpuszczają fenantren i karbazol, nieznacznie natomiast rozpuszczają antracen. Przez przekrystalizowanie otrzymuje się produkt, zawierający do 80 % czystego antracenu, który dla dalszej przeróbki poddaje się destylacji z przegrzaną parą wodną w celu jaknajwiększego rozdrobnienia, co ułatwia utlenienie antracenu do antrachinonu, który służy jako produkt wyjściowy barwników.

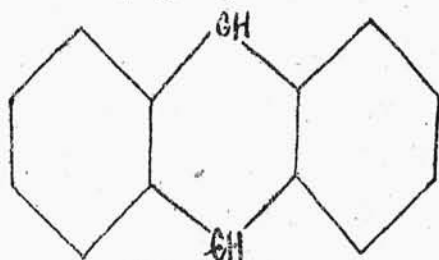
Inna metoda oddzielania antracenu polega na destylacji mieszaniny antracenu, fenantrenu i karbazolu z K_2CO_3 ; karbazol tworzy sól potasową, a antracen i fenantren przechodzą do destylatu, gdzie dają się oddzielić za pomocą CS_2 .

Można również oddzielić antracen od zanieczyszczeń przez rozpuszczenie mieszaniny w ciekłym SO_2 ; zanieczyszczenia rozpuszczają się, antracen pozostaje nierozpuszczony. Chemicznie czysty antracen otrzymuje się przez destylację antrachinonu z pyłem cyn-

kowym i NH, przyczem tworzy się dwuhydroantranol, który przez gotowanie z wodą i alkoholem daje czysty antracen:

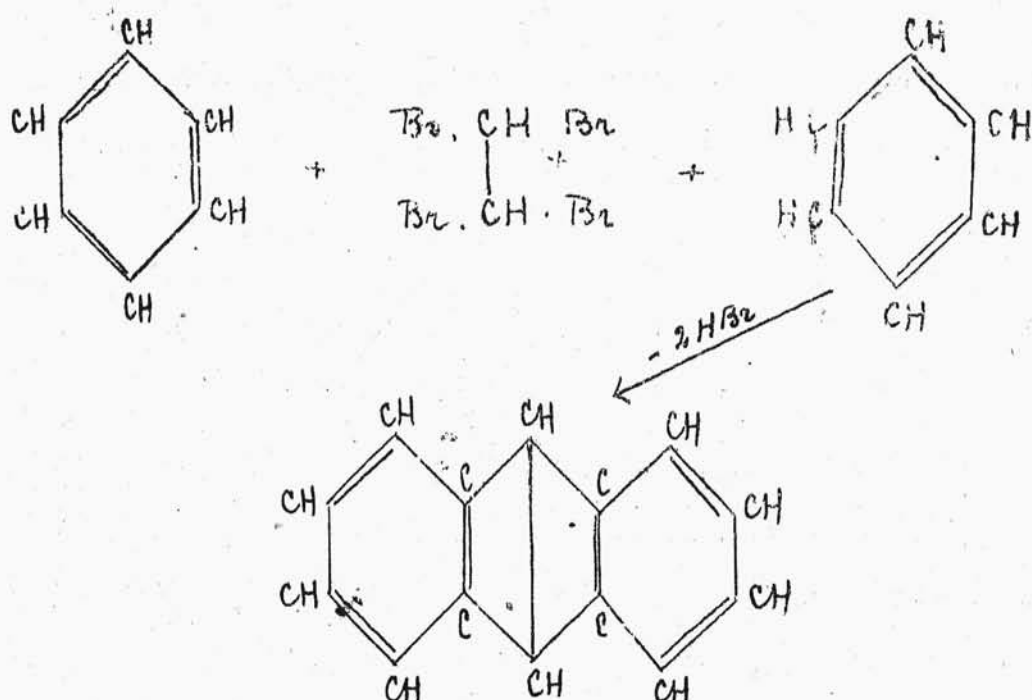


Skład empiryczny antracenu: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Według Gräbego i Liebermana składa się z trzech pierścieni benzolowych, a właściwie z dwóch pierścieni, połączonych ze sobą grupami CH w pozycji orto:



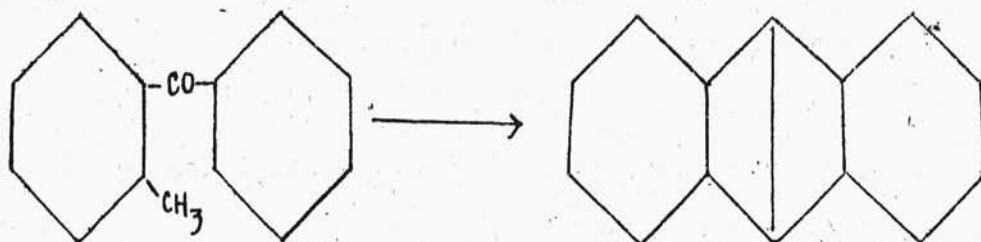
Słuszność tego wzoru budowy potwierdza szereg syntez:

1/ Synteza Anschütza /1883 r./ z symetrycznego 4-bromocetanu i benzolu wobec AlCl_3 dowodzi, że w antracenie rzeczywiście 2 pierścienie benzolowe są połączone grupą $-\text{CH}=\text{CH}-$;



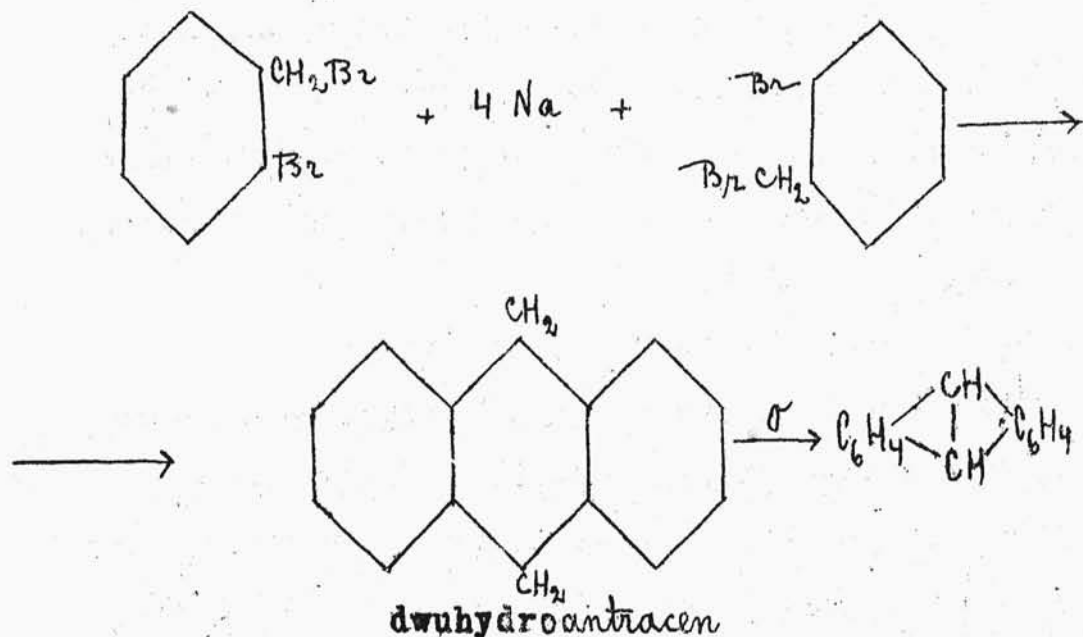
Synteza ta natomiast nie określa pozycji, jaką zajmuje grupa - CH - CH - , co daje się oznaczyć na podstawie innych syntez:

2/ Synteza van Dorp'a polega na destylacji fenylo-orto-tolyloketonu z pyłcem cynkowym:

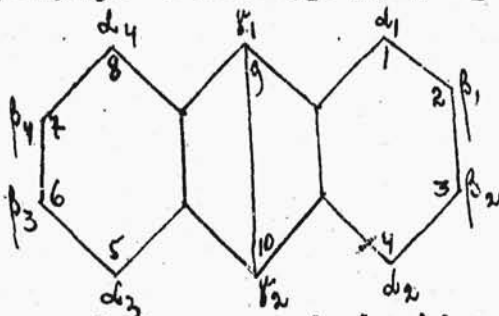


Reakcja przebiega łatwiej z homologami fenylo-orto-tolyloketonu, które już przy ogrzaniu do punktu wrzenia przechodzą w homologi antracenu.

3/ z bromku orto-bromobenzylu i metalicznego Na:



W celu należytego odróżnienia pochodnych numeruje się pozycje w następujący sposób:



Przytem należy zauważyć, iż pomiędzy pozycjami zachodzą następujące zależności co do równości:

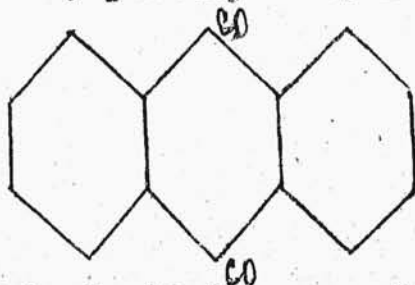
$$1 = 4 = 5 = 8 ; 2 = 3 = 6 = 7 ; 9 = 10.$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 ; \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 ; \gamma_1 = \gamma_2.$$

Jednopodstawionych pochodnych antracenu może być zatem 3. Pochodne, zawierające substytuenty w pozycji 9 /10/, noszą nazwę **k e z o - pochodnych**. Dwupodstawionych - przy jednakowych substytutentach teoretycznie może być 15.

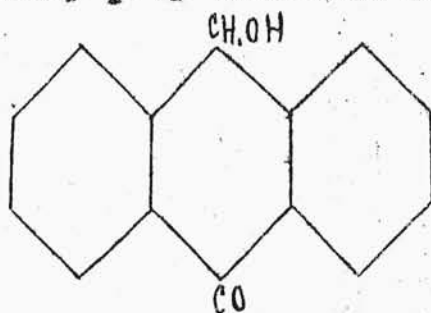
Nazwa antracenu pochodzi od wyrazu "antras" - węgiel. Czysty antracen krystalizuje w blaszkach o charakterystycznej niebieskiej fluorescencji, której nie okazuje w razie najmniejszej nawet przymieszki chryzogenu, ciała o barwie żółtej. HNO_3 i H_2SO_4 działają nań trudno.

Przez utlenienie antracenu HNO_3 lub lepiej mieszaniną chromową powstaje **a n t r a c h i n o n** :



Nazwa ta nie jest słuszna, albowiem antrachinon nie posiada cech chinonów: nie jest lotny, nie ma silnego zapachu, nie ulega łatwo redukcji; posiada raczej własności dwuketonu, gdyż z hydroksylaminą tworzy oksym; przy topieniu z KOH przechodzi w kwas

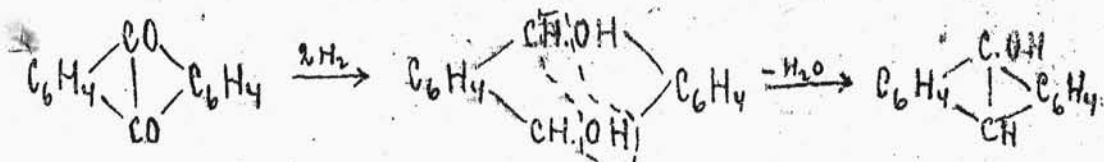
benzoesowy. Przy ogrzewaniu antrachinonu z cynkiem w środowisku alkalizującym /KOH/ wytwarza się związek o charakterystycznym czerwono-brunatnym zabarwieniu - a n t r a h y d r o c h i n o n , który przy kłóceniu na powietrzu odbarwia się,



przechodząc z powrotem w antrachinon.

Jeśli redukcja zachodzić będzie w środowisku kwaśnym /Sn + HCl/, to

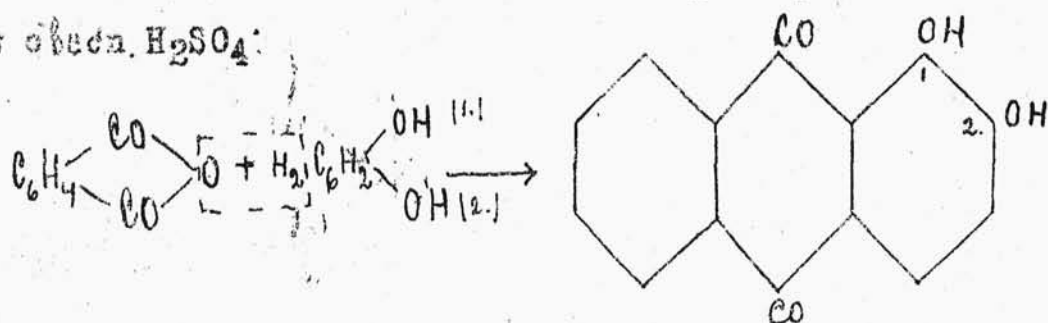
powstaje a n t r a n o l



Najważniejszymi pochodnymi antrachinonu są oksy-antrachinony; wszystkie są barwne, lecz nie wszystkie są barwnikami; do tych ostatnich należy a l i z a r y n a /dwuoksy-antrachinon/, występujący również w przyrodzie w korzeniach rośliny Rubia tinctorum, rosnącej we Francji, w postaci glikozydu kwasu r u b e r y t r y n o w e g o

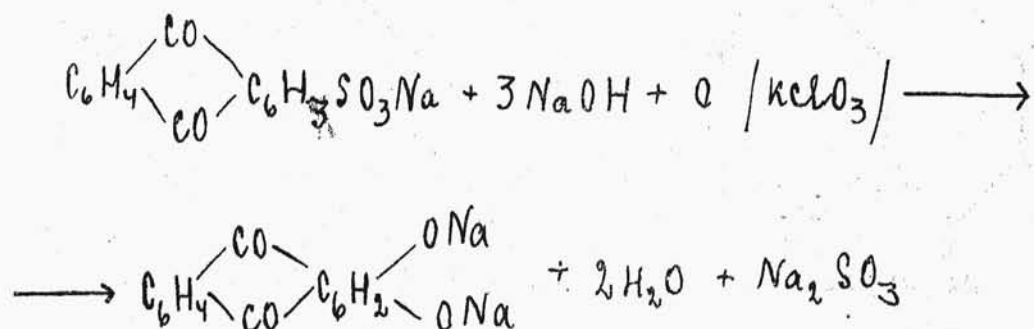
$C_{26}H_{28}O_{14}$, który przy gotowaniu z rozcieńcz. H_2SO_4 rozkłada się na alizarynę i glukozę. Do fabrykacji

barwników otrzymuje się obecnie drogą syntetyczną. Budowa alizaryny poznana została dopiero w 1868 r. i następnych, kiedy Gräbe i Liebermann dowiedli, iż alizaryna przy destylacji z pyłem cynkowym przechodzi w antracen, że zatem alizaryna jest pochodną antracenu. Ponieważ przez utlenienie daje kwas ftalowy i zawiera tlen, przeto związek ten uważano za orto-pochodną benzolu. Potwierdza to przypuszczenie syntezy alizaryny, z bezwodnika ftalowego i pyrokatechiny w obec. H_2SO_4 :



Gräbe i Liebermann w r. 1869 otrzymali syntetyczną alizarynę z dwubromoantrachinonu przez topienie z KOH; w tym samym czasie wydano w Anglii dwa patenty na metodę otrzymywania sztucznej alizaryny /Caro i Perkin/, polegającej na tem, iż powstałe z antrachinonu przez sulfonowanie sulfokwasy topi się z NaOH, która to metoda w zasadzie i obecnie w przemyśle się stosuje. Sulfonowanie dokonywuje się dyleniem H_2SO_4 /50 % SO_3 / w $t^\circ 170^\circ$ a sól sodową powstałego kwasu sulfonowego topi się w obec-

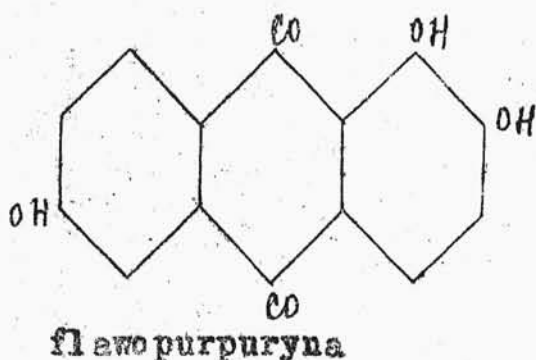
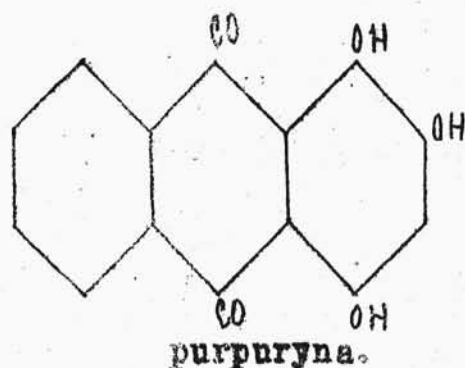
ności środków utleniających $/KClO_3/$:



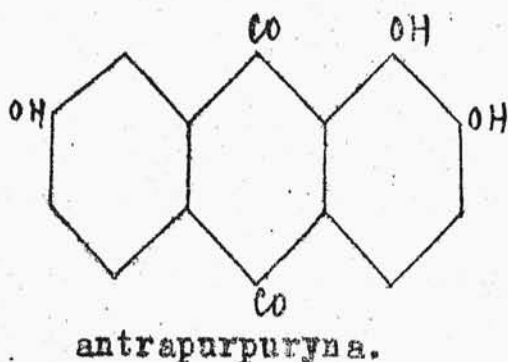
Sól sodowa alizaryny.

Sól sodowa alizaryny po zakwaszeniu H_2SO_4 przechodzi w wolną alizarynę, trudno rozpuszczalną w wodzie, łatwo w rozpuszczalnikach organicznych, skąd krystalizuje w postaci czerwonych igieł, sublimuje w igły o zabarwieniu pomarańczowym. W stężonym alkalicznym roztworze posiada zabarwienie purpurowe, w świetle padającym niebieskie; w roztworach rozcieńczonych zabarwienie niebiesko-fioletowe. Z roztworów tych $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ i $\text{Ba}/\text{OH}/_2$ strącają odpowiednie sole alizaryny. Alizaryna jest niezwykle trwałym barwnikiem, barwi włókna na różne kolory, zależnie od zaprawy; z solami żelazowymi daje zabarwienie ciemno-fioletowe, z CrO - brunatne, z CaO - niebieskie, z SnO i Al_2O_3 - czerwone.

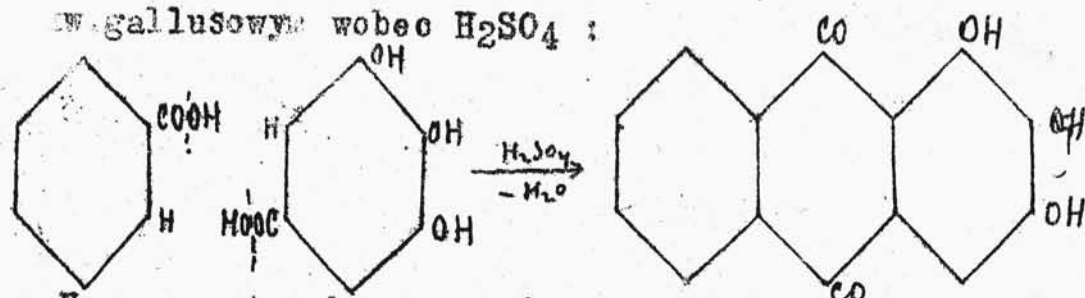
Z pośród trójoksyantrachinonów cennymi barwnikami są te, które zawierają dwie grupy OH w pozycjach 1, 2 i 4.



1,2,4.-trójoksyantrachinon.

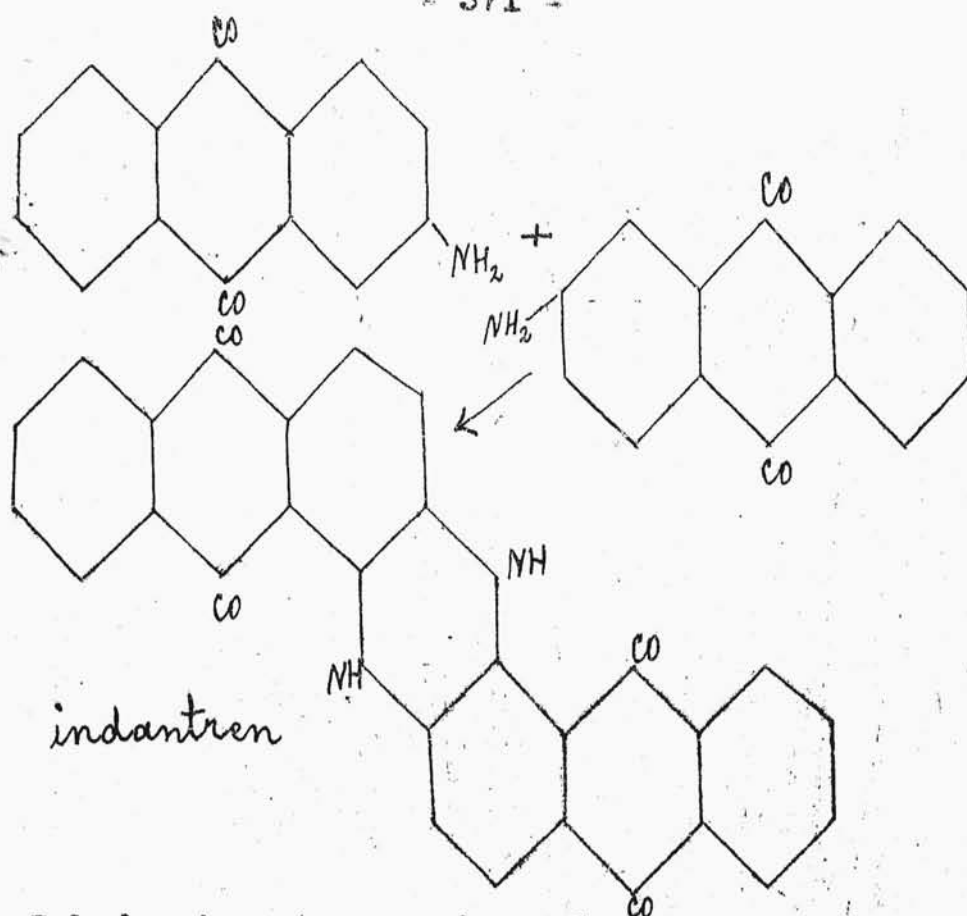


tragallol /1,2,3.-trójoksyantrachi-
otrzymano przez ogrzewanie kwasu benzoesowego
w gallusowym wobec H_2SO_4 :



Na zaprawie chromowej daje barwnik brunatny, zwa-
ny brunatem alizarynowym
/lub brunatem antracenowym/.

Indantren otrzymuje się przez topienie
 β -aminoantrachinonu, /który można otrzymać przez
redukcję β -nitroantrachinonu/- z KOH w t° 300°

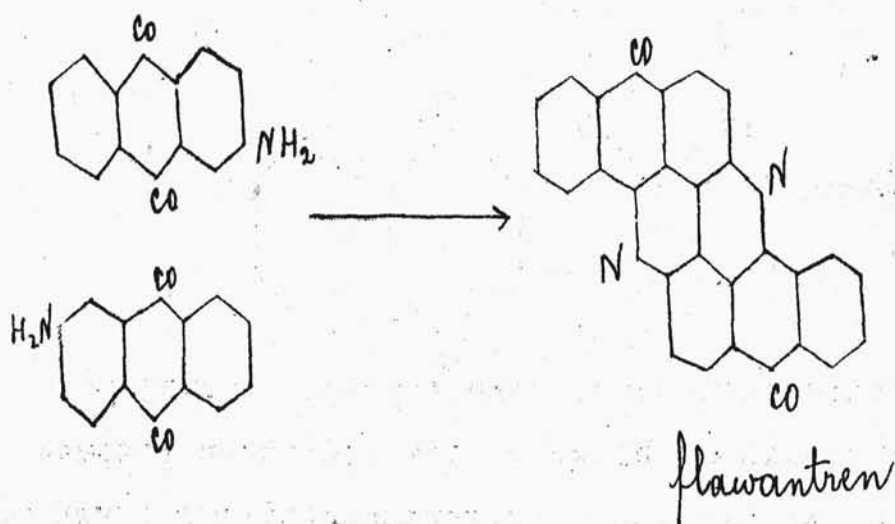


Z hydrosiarczanem sodu, jako zaprawą, tworzy na bawełnie niebieski barwnik; sam indantren rozpuszcza się trudno we wszystkich rozpuszczalnikach organicznych. Przy utlenieniu kw. chromowym lub HNO_3 przechodzi indantren w żółto-zieloną **a n t r a c h i n o n a z i n ę**, - $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2/\text{N}_2/$ - $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$, która przechodzi łatwo z powrotem w indantren /dwyhydro-**antrachinonazinę**/.

F l a w a n t r e n tworzy trudno rozpuszczalny żółty proszek, który krystalizuje z chinoliny w postaci brunatno-żółtych igieł. Z hydrosiarczanem sodu, jako zaprawą, tworzy na bawełnie barwnik jasno-nie-

białej, który na powietrzu przechodzi w żółty.

Otrzymuje go się przez stapianie β -2-amino-antrachinonu z KOH w t^o 350^o.

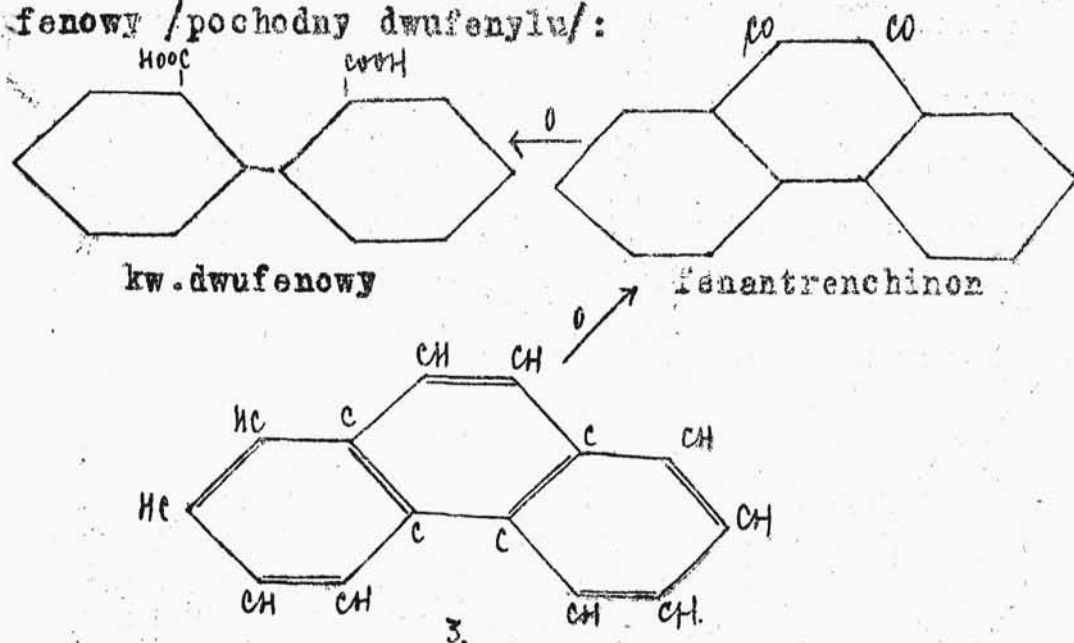


Izomery antracenu.

Fenantren $C_{14}H_{10}$ występuje obok antracenu w oleju antracenowym; oddziela się go przez rozpuszczanie masy krystalicznej w CS_2 /patrz otrzymywanie antracenu ze smoły pogazowej/. Krystalizuje w barwnych blaszkach, jest łatwiej rozpuszczalny w alkoholu od antracenu. Roztwory fenantrenu posiadają niebieską fluorescencję.

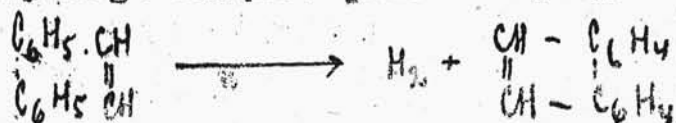
Budowa fenantrenu wynika z następujących przemian: przez utlenienie otrzymuje się fenantrenchinon.

który przez dalsze utlenienie przechodzi w kwas dwufenowy /pochodny dwufenylu/:



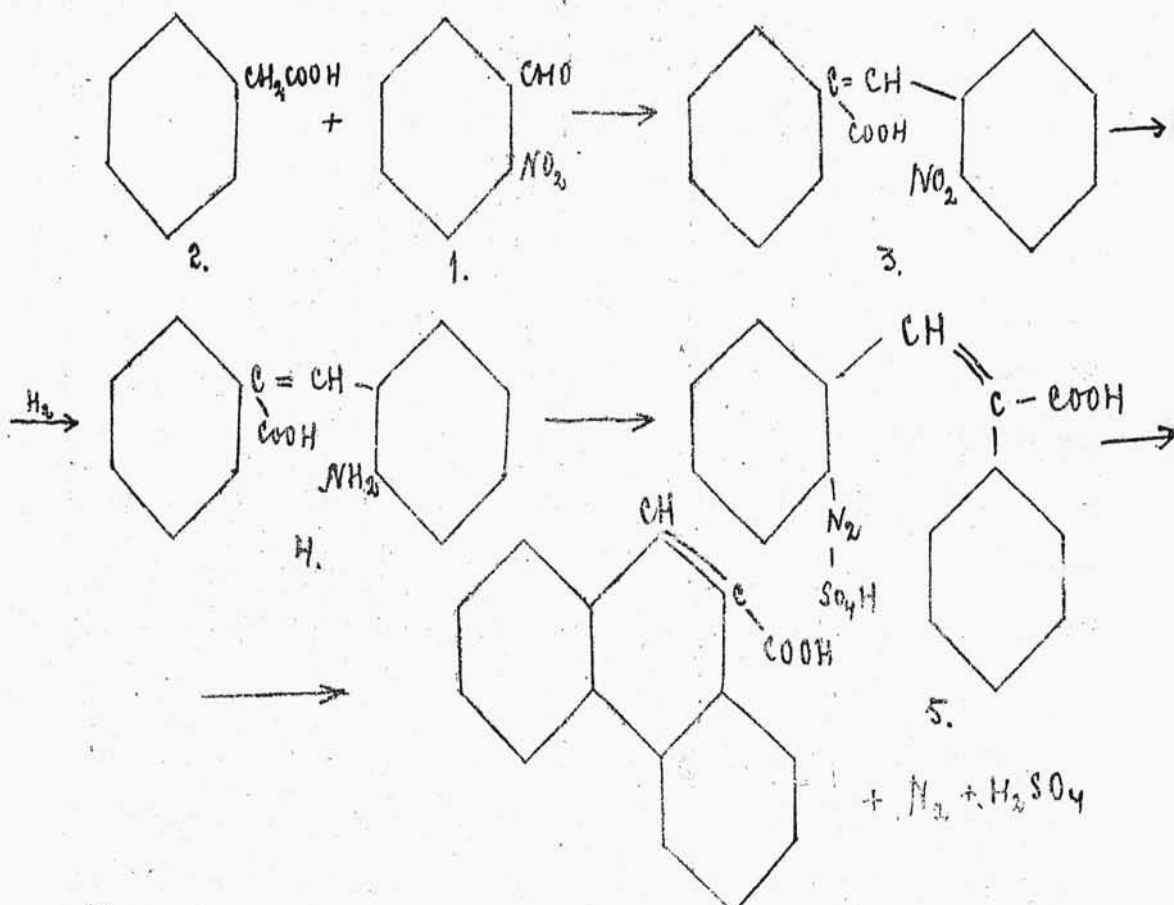
Budowa fenantrenu musi być zatem taka, jaką wskazuje wzór 3; fakt powstawania kwasu dwufenowego dowodzi, iż fenantren /o wzorze $C_{14}H_{10}$ / jest ortopochodnym dwufenylu /o wzorze $C_{12}H_8$ / . Związki te różnią się co do składu dwiema grupami CH ; pierścienie benzenowe muszą więc być połączone dwiema grupami CH.

Słuszność wzoru tego potwierdza synteza fenantrenu ze stilbenu /Gräbe/ przez przepuszczenie pary tego związku przez rury ogrzane:

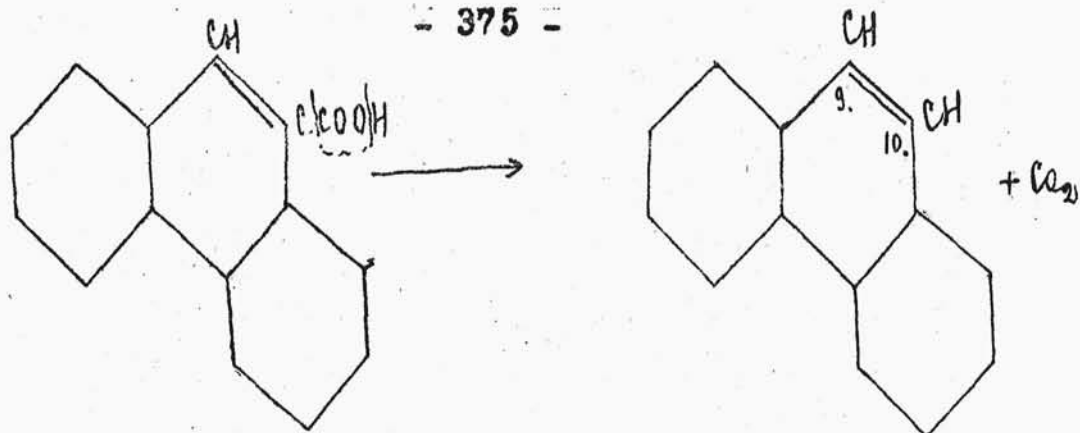


Synteza Pschorre'a polega na kondensacji orto-ni-

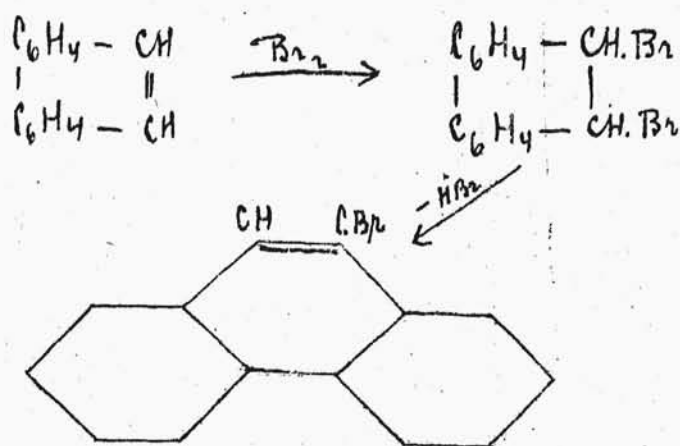
trobenzaldehydu /2/ z solą sodową kw. fenylaceto-
go /1/ wobec bezwodnika octowego; otrzymany w ten
sposób α -fenyle - ortonitrocynanony /3/ kwas
przez redukcję daje odpowiedni aminokwas /4/, któ-
ry pod wpływem reakcji dwuazowej przechodzi w
siarczan dwuazonowy /5/, a ten przez ogrzewanie z
proszkiem miedziowym rozkłada się na zot i kwas
 β -fenantrenokarbonowy /6/:



Kwas ten przy destylacji i w próżni, odszczepia
grupy karboksylową, przechodząc w fenantren.

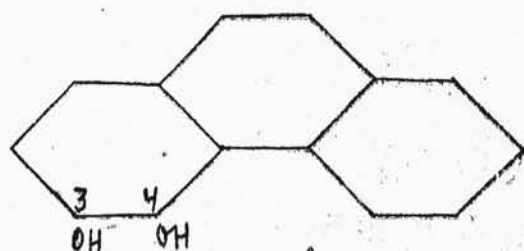


Zachowanie się grupy $-\text{CH}=\text{CH}-$ w pozycji 9-10 jest odmienne, niż w innych. Grupa ta zawiera podwójne wiązanie; przyłącza więc 2Br ; przez odszczepienie HBr z otrzymanego związku otrzymuje się bromofenantren.

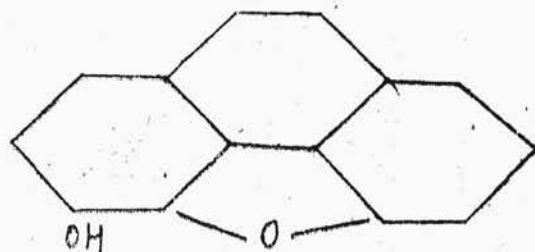


Pochodne fenantrenu nabrały wielkiego znaczenia

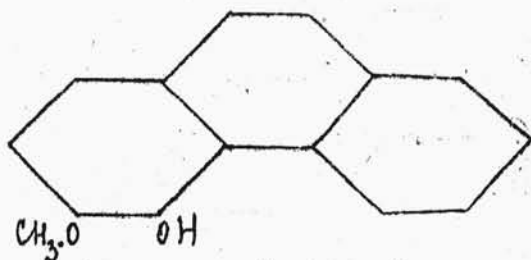
z chwilą, kiedy stwierdzono, iż szereg alkaloidów, jak opium, morfina, kodeina i tebaina są pochodne fenantrenu. Tak np. morfina i kodeina są pochodnymi 4-hydrofenantrenu, tebaina jest pochodną dwuhydrofenantrenu. Produktem odbudowy morfiny jest morfol /dwooksyfenantren/, morfenol i metylomorfol /3 metoksy-4, oksy-fenantren/:



morfol



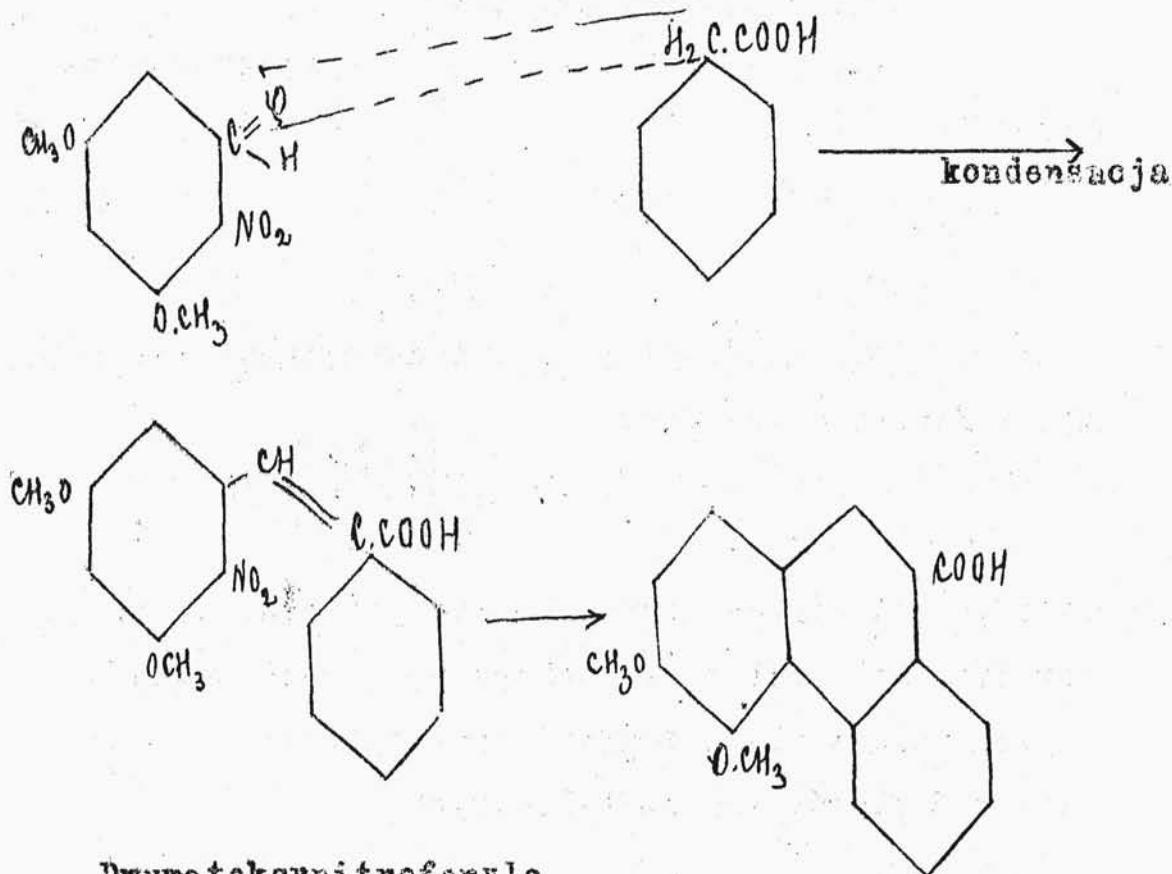
morfenol



metylmorfol

Że grupy OH zajmują pozycję 3,4, dowodzi synteza dwumetyloeteru z eteru orto-nitrowanilinometylo-
wego i kwasu fenyllooctowego:

- 377 -



Dwumetoksynitrofenylo
cynamonowy kwas.

2-metoksyfenantreno
karbonowy kwas

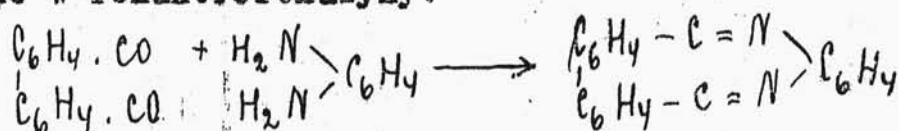
Przez destylację odzaczepia się grupa karboksylowa i tworzy się eter dwumetylowy dwuoksyfenantrenu.

Fenantrenochinon otrzymuje się analogicznie do antrachinonu przez utlenienie fenantrenu kwasem chromowym w roztworze CH_3COOH .

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