



Sl. 29. Helikopter prenosi teret u besputnom kraju

U civilnoj primjeni, pored kontrole prometa i prijenosa bolesnika radi hitnih intervencija, helikopter služi za transport elemenata konstrukcija koje se grade u besputnim krajevima te za prijevoz putnika (sl. 29).

Konstrukcija helikoptera zajedno s opremom uspješno je riješena s obzirom na zadane funkcije. Proizvodni troškovi, tehnološke teškoće i strogi zahtjevi kontrole kvalitete i funkcionalnih ispitivanja, te relativno mali vijek trajanja lopatica, ograničenja su zbog kojih je cijena helikoptera još relativno visoka, a njegova primjena nesrazmjerne manja od stvarnih potreba.

Neki proizvodači helikoptera, kao što su Sikorsky, Bell, Hughes, Westland, Sud Aviation, Bölkow, Agusta i proizvodači u SSSR, dostigli su visoku tehničku razinu kvalitete zajedno s razvojem obujma produkcije. U nas je bio u proizvodnji licenčni helikopter S-55 u radnoj organizaciji Soko-Mostar.

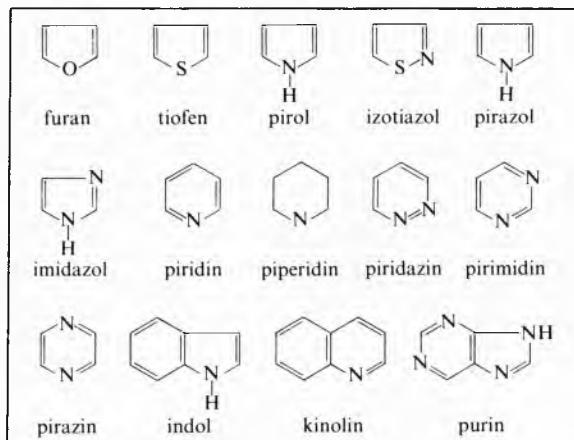
LIT.: M. L. Миль, A. B. Некрасов, A. B. Браверман, Л. Н. Гродко, M. A. Ленкано, Вертолёты. Издательство Машиностроение, Москва 1966/67 (1. Аэродинамика 1966, 2. Колебания и динамическая прочность 1967). — R. Hafner, British rotorcraft. Journal of the Royal Aeronautical Society, Centenary Journal 1966. — Interavia, 1/1976, 3/1976, 4/1977. — Wehrtechnik, 4/1977. — T. L. Ciaistula, The Development of the P. 531. Royal Aeronautical Society, London 1963. — Д. Й. Базов, Аэродинамика вертолётов. Москва 1959.

M. Momirski

HETEROCIKLIČKI SPOJEVI, ciklički organski spojevi u kojima se u prstenima pored ugljikovih atoma nalazi i neki drugi atom ili atomi (heteroatomi). Najčešći heteroatomi jesu kisik, dušik i sumpor. Mnogi su heterociklički spojevi biološki veoma važni. Heterociklički prsteni, kao dijelovi složenih spojeva, nalaze se u mnogim prirodnim tvarima i spojevima bitnim za odvijanje životnih funkcija u biljnem i životinjskom svijetu (v. Alkaloidi, TE1, str. 202, Antibiotici, TE1, str. 302, Vitaminii). Sastavni su dio brojnih lijekova, bojila (v. Bojila, TE2, str. 84), sredstava za zaštitu bilja, insekticida itd., u kojima su to često dijelovi koji molekulama takvih tvari daju potrebnu aktivnost. Heterociklički spojevi ponašaju se slično karbocikličkim spojevima sa sličnom elektronskom strukturom, uz neka specifična svojstva zbog prisustva heteroatoma u molekulama. Tako npr. aromatski heterociklički spojevi pokazuju kemijska svojstva slična aromatskim spojevima bez heteroatoma (v. Aromatski ugljikovodici, TE1, str. 418), te podlijezu reakcijama elektrofilne supstitucije, ali uz neke razlike u brzinama i mjestu reakcije. Postoje, međutim, i razlike u kemijskim svojstvima kao što je npr. bazičnost piridina u usporedbi s benzenom, kao posljedica mogućnosti dušika da daje slobodan par elektrona (Lewisova baza).

Nazivlje (nomenklatura) heterocikličkih spojeva jest složeno zbog brojnih *nesistematskih* trivijalnih i politrivijalnih imena, koja su u upotrebi za mnoge poznate i jednostavnije spojeve (tabl. 1).

Tablica 1
PRIMJERI NESISTEMATIČNIH IMENA HETEROCIKLIČKIH SPOJEVA



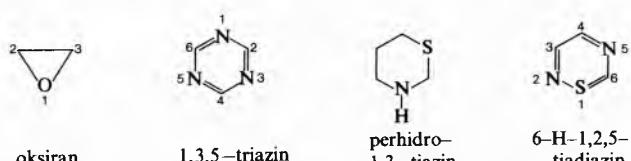
Sistematska imena monocikličkih spojeva koji sadrže 3–10 atoma u prstenu, te jedan ili više heteroatoma, tvore se vezanjem prefiksa, koji opisuje heteroatom, na osnovno ime koje označuje broj atoma u prstenu. Tako se za heteroatome koji se najčešće susreću, tj. kisik, sumpor, dušik, selen i telur, upotrebljavaju prefiksi *okso-*, *tia-*, *aza-*, *selena-* i *telura-* (završetak *a* obično se izostavlja). Osnovna se imena temelje na veličini prstena (tabl. 2). Imena nezasićenih spojeva odnose se na spojeve, čiji prsteni posjeduju maksimalan broj konjugiranih dvostrukih veza. Djelomična nezasićenost izražava se prefiksima, npr. dihidro-, tetrahidro- itd. Označavanje atoma u prstenu brojevima počinje uvijek od heteroatoma. Imena spojeva s više istovjetnih heteroatoma sadrže prefiks *di-*, *tri-* itd.

Tablica 2
OSNOVE ZA TVORBU SISTEMATSKIH IMENA HETEROCIKLIČKIH SPOJEVA

| Broj atoma u prstenu | Prsteni bez dušika | | Prsteni s dušikom | |
|-------------------------|--------------------|------------|-------------------|------------|
| | zasićeni | nezasićeni | zasićeni | nezasićeni |
| 3 | —iran | —iren | —iridin | —irin |
| 4 | —etan | —et | —etidin | —et |
| 5 | —olan | —ol | —olidin | —ol |
| 6 | —an | —in | * | —in |
| 7 | —epan | —epin | * | —epin |
| 8 | —ocan | —ocin | * | —ocin |
| 9 | —onan | —onin | * | —onin |
| 10 | —ecan | —ecin | * | —ecin |

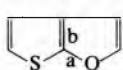
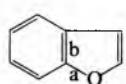
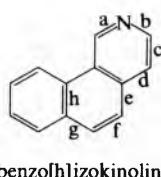
* Pred ime nezasićenog spoja stavlja se prefiks *perhidro-*

a atomi se označuju brojevima na taj način da heteroatomi imaju najmanje moguće brojeve. Kada je u prstenu prisutno više različitih heteroatoma, nabranja prefiksa i brojanje pokrava se dogovornom redoslijedu: kisik, sumpor, selen, telur, dušik, fosfor, arsen itd. Nekoliko slijedećih primjera ilustriraju navedena pravila za nomenklaturu heterocikličkih spojeva:



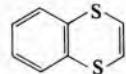
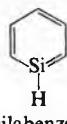
Imena heterocikličkih spojeva s *priljubljenim* (kondenziranim) prstenima tvore se često dodavanjem prefiksa *benz-* ili *benzo-* na osnovno ime monocikličkog spoja. U spojevima s različitim heteroatomima temelj imena je prsten s dušikom. Ako spoj ne sadrži dušik, redoslijed nabranja heteroatoma je isti kao u imenima monocikličkih spojeva:

HETEROCIKLIČKI SPOJEVI



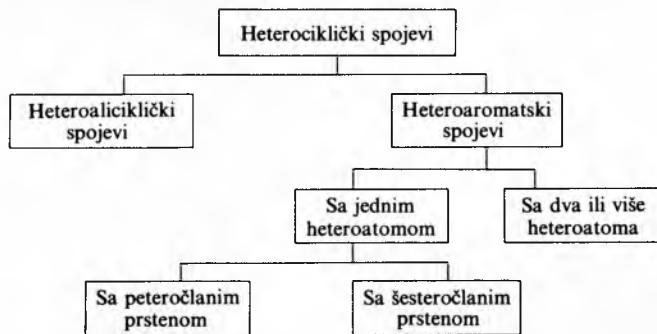
U nazivima tih spojeva slova u zagradi označuju položaj prijavljene veze, a brojevi označuju redoslijed brojenja ugljikovih atoma u spoju koji je vezan na temeljni heterociklički spoj.

Heterociklički spojevi mogu se imenovati i na taj način da se kao temelj uzme karbociklički spoj s navedenim prefiksima za heteroatome:

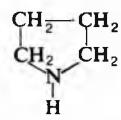


Heterocikličke grupe (radikali) imenuju se dodavanjem nastavka *-il*, osim nekih iznimaka. Dvovalentne grupe, nastale uklanjanjem dvaju atoma vodika s istog atoma ugljika, imenuju se dodatkom nastavka *-idem* na naziv jednovalentne grupe. Dvovalente i višeivalentne grupe, nastale uklanjanjem vodika s različitim ugljikovim atomima, imenuju se dodatkom *-diil*, *-triil* itd., na kraju imena osnovnog heterocikličkog spoja.

Podjela heterocikličkih spojeva. Heterociklički spojevi grupiraju se prema broju članova u prstenu i vrsti i broju heteroatoma u prstenu. Spojevi s priljubljenim (kondenziranim) prstenima mogu ući u spomenute grupe spojeva, a mogu se i izdvojiti u posebnu grupu. U ovom članku heterociklički spojevi svrstani su na slijedeći način:

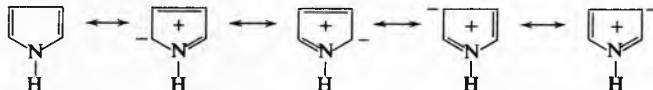


Svojstva heterocikličkih spojeva. **Heteroalicitički spojevi.** Kemijska svojstva zasićenih heterocikličkih spojeva slična su svojstvima odgovarajućih lančastih spojeva. Tako se npr. heterociklički spojevi s dušikom ponašaju poput ostalih sekundarnih alifatskih amina. Zbog slobodnog elektronskog para dušika ponašaju se poput baza. Azolidin (pirolidin) posjeduje bazičnost koja se očekuje od sekundarnih amina (konstanta ionizacije, $K_b \sim 10^{-3}$).



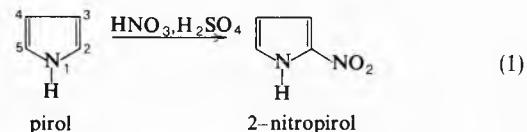
azolidin (pirolidin)

Heteroaromatski spojevi. Kao što im i ime govori, heteroaromatski spojevi slični su po svojim svojstvima karbocikličkim aromatskim spojevima. Pirol, furan i tiofen, kao tipični predstavnici heteroaromatskih spojeva s pteročlanim prstenom, mogu se predstaviti kao rezonantni hibridi, koji se sastoje od pet mogućih rezonantnih struktura:



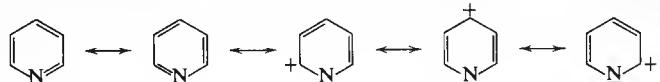
U pirolu elektronski par dušika, zajedno s četiri π -elektrona iz prstena, stvara aromatski sekstet. Zbog toga elektronski par

na dušiku nije slobodan i ne stoji na raspolaaganju za vezanje kiselina, pa je pirol vrlo slaba baza ($K_b \sim 2,5 \cdot 10^{-14}$). Toplina spaljivanja tog spoja jest niža nego što bi se očekivalo od nezasićenog spoja sa dvije dvostrukе veze. To pokazuje postojanje rezonancije koja stabilizira aromatski spoj. Slično karbocikličkim aromatskim spojevima, heterociklički aromatski spojevi podliježu reakcijama supstitucije (zamjene), a ne adicije. Pirol je reaktivniji od benzena, a supstitucija jednog vodika s elektrofilima, tj. s reagensima koji traže elektrone (elektrofilna supstitucija, v. *Kemija*), daje produkt supstituiran u položaju 2:



Furan i tiofen supstituiraju se s elektrofilnim reagensima na sličan način.

Piridin je izraziti predstavnik heteroaromatskih spojeva sa šesteroclanim prstenima. Reagira poput karbocikličkog aromatskog spoja, pa podliježe reakcijama elektrofilne supstitucije, a ne adicije. Piridin se može prikazati pomoću slijedećih rezonantnih struktura:

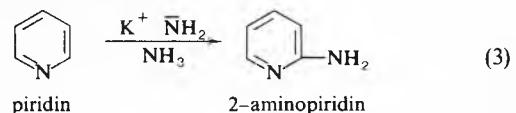


Elektronski par dušika u piridinu ne sudjeluje u stvaranju aromatskog seksteta i ostaje slobodan na sp^2 orbitali dušika. Zato je piridin bazičniji od pirola ($K_b \sim 10^{-9}$). Bazičnost je ipak manja nego što bi se očekivalo od sekundarnih amina ($K_b \sim 10^{-4}$). Razlog je u tome što se elektronski par na dušiku sekundarnih amina nalazi u sp^3 orbitali i mnogo je pokretljiviji od elektronskog para na dušiku piridina.

U reakcijama elektrofilne supstitucije piridin reagira sporije od benzena, a supstituent ulazi u položaj 3:



Piridin se ne podvrgava Friedel-Craftsovim reakcijama (v. *Alkilacija*, TE1, str. 210) poput ostalih karbocikličkih aromatskih spojeva zbog slabije reaktivnosti u usporedbi s benzenom. Međutim, piridin se može lakše od benzena supstituirati s nukleofilima, tj. reagensima koji traže jezgru, nukleus (nukleofilna supstitucija, v. *Kemija*). U tim reakcijama zamjene supstituent ulazi u položaj 2 ili 4:



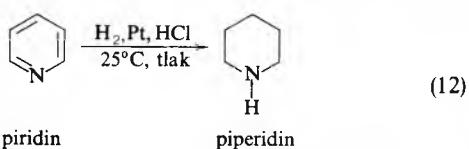
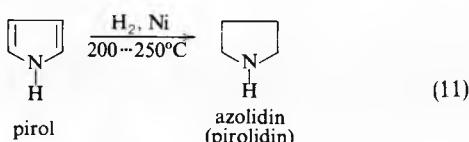
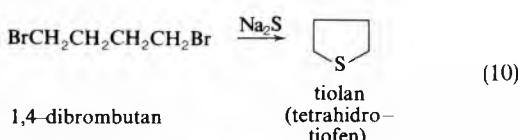
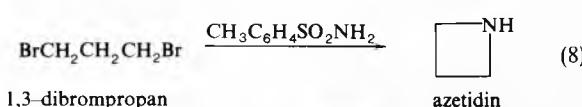
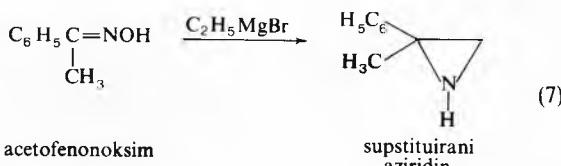
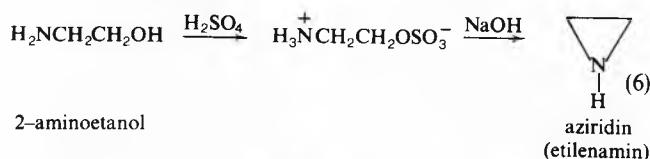
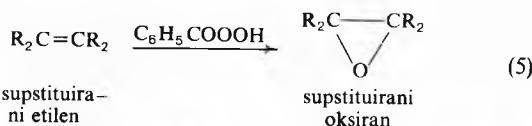
Kompliciraniji heteroaromatski spojevi kemijski se ponašaju slično srodnim karbocikličkim aromatskim spojevima uz navedene razlike u reaktivnosti.

METODE DOBIVANJA

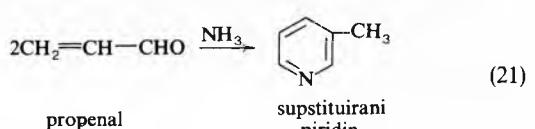
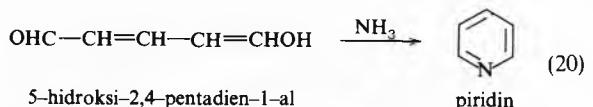
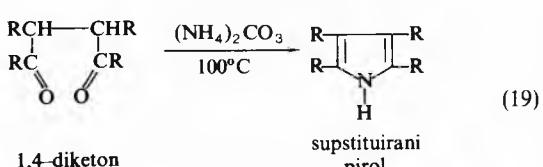
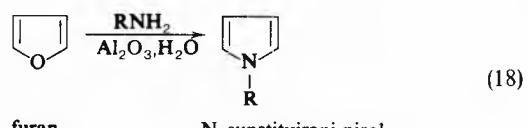
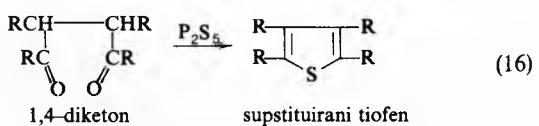
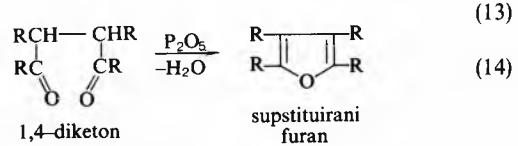
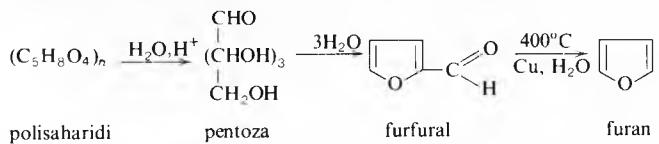
Dobivanje heteroalicitičkih spojeva. Većina heterocikličkih spojeva dobiva se iz lančastih spojeva zatvaranjem lana u prsten. Pored toga postoje i specifične metode koje su često jeftinije i djelotvornije.

Heteroalicitički spojevi pripravljaju se najčešće ciklizacijom lančastih spojeva ili hidrogeniranjem heteroaromatskih spojeva:

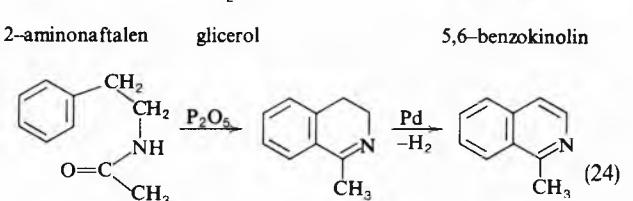
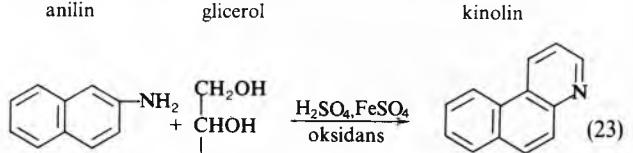
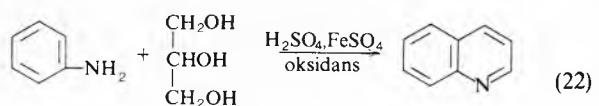




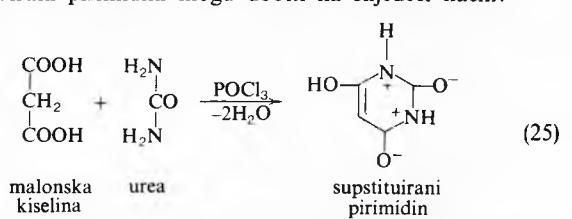
Dobivanje heteroaromatskih spojeva. Brojni heteroaromatski spojevi dobivaju se suhom destilacijom katranu kamenog ugljena. Poznate su također i sintetske industrijske metode dobivanja tih spojeva:



Među heteroaromatskim spojevima s *priljubljenim* prstenima vrlo su važni kinolin i izokinolin. Nalaze se u katranu kamenog ugljena, a mogu se, kao i njihovi derivati, pripraviti iz pogodnih derivata benzena zatvaranjem prstena. Poznate su Skraupova sinteza (22), (23) i sinteza Bischler-Napieralskoga (24):



Svaki od heteroaromatskih spojeva s *više istovrsnih heteroatoma* pripravlja se specifičnim načinom. Tako se npr. pirimidin i supstituirani pirimidini mogu dobiti na slijedeći način:



Zamjenom reaktanata u ovoj reakciji moguće je dobiti brojne supstituirane pirimidine.

HETEROCIKLIČKI SPOJEVI

Mnogi derivati heteroaromatskih spojeva mogu se dobiti elektrofilnom i nukleofilnom supstitucijom osnovnih, nesupstuiranih heterocikličkih spojeva.

INDUSTRIJSKI VAŽNI HETEROCIKLIČKI SPOJEVI

Heteroalicitički spojevi

Heteroalicitički spojevi čiji su prsteni sastavni dio mnogih prirodnih spojeva i koji nalaze industrijsku, farmaceutsku ili neku drugu primjenu, navedeni su u tabl. 3.

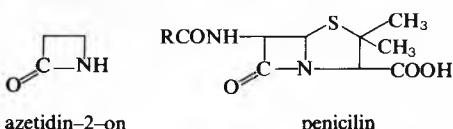
Tablica 3
NAJVAŽNIJI HETEROALICIKLIČKI SPOJEVI

| Struktura | Ime | | Vrelište °C |
|-----------|--------------|---------------------------|-------------|
| | Sistematsko | Nesistematsko | |
| | oksiran | etilenoksid epoksiutan | 10,7 |
| | aziridin | etilenamin | 56 |
| | azetidin | trimetilenimin | 61 |
| | oksolan | tetrahidrofuran | 66 |
| | azolidin | pirolidin | 88 |
| | perhidroazin | piperidin | 106 |
| | 1,4-dioksan | | 102 |

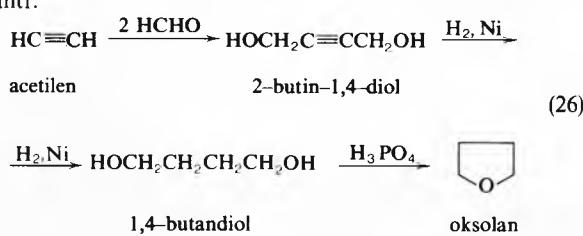
Oksiran, v. Epoksiidi, TE5, str. 346.

Aziridin se upotrebljava za poboljšanje svojstava hidroksilnih polimera. Potencijalno je opasan zbog kancerogenih aktivnosti, ali se neki njegovi derivati ispituju kao mogući anti-kancerogeni spojevi.

Azetidin se pojavljuje vezan kao dio molekule antibiotika norkardamina. Derivat azetidina, azetidin-2-on, vezan je u molekule različitih penicilina.



Oksolan je poznatiji pod imenom tetrahidrofuran. Industrijski se proizvodi u velikim količinama ciklizacijom 1,4-butandiola u sintezi u kojoj su acetilen i formaldehid polazni reaktanti:



Vrlo je pogodan kao otapalo jer se miješa s vodom u svim omjerima, što je rijetka pojava među organskim spojevima. Upotrebljava se u reakcijama s metalnim hidridima, u pripravi organometalnih spojeva i kao otapalo u pripravi polivinilklorida. Polazni je materijal za pripravu heksametilendiamina i adipinske kiseline, iz kojih se dobiva najlon.

Azolidin se nalazi vezan u nekim alkaloidima kojima daje bazični karakter.

Piperidin se dobiva hidrogeniranjem piridina. Piperidin je baza sa $K_b \sim 10^{-3}$, što odgovara bazičnosti sekundarnih amina. Često se upotrebljava kao organska baza u nizu važnih reakcija. Kao i azolidin, pojavljuje se vezan kao dio molekula brojnih alkaloida poput nikotina, strihnina, kokaina i rezerpina.

1,4-Dioksan se industrijski dobiva iz oksirana. Miješa se s vodom i s većinom organskih otapala u svim omjerima te je pogodan kao otapalo za neke boje, masti, smole i plastične mase.

Heteroaromsatki spojevi

Spojevi s jednim heteroatomom i pteročlanim prstenom

Najvažniji heterociklički aromatski spojevi s jednim heteroatomom i s prstenom od pet članova, uključivši i spojeve s priljubljenim prstenima, navedeni su u tabl. 4.

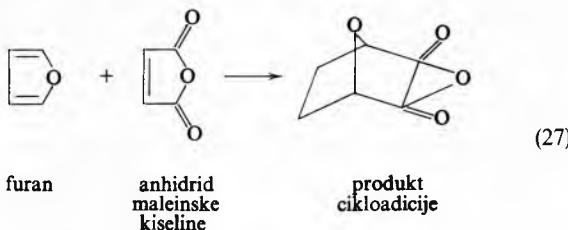
Tablica 4
VAŽNIJI HETEROAROMATSKI SPOJEVI S JEDNIM HETEROATOMOM I PTEROČLANIM PRSTENOM

| Struktura | Ime (nesistematsko) | Talište °C | Vrelište °C |
|-----------|---------------------|------------|-------------|
| | furan | -86 | 31 |
| | tiofen | -38 | 84 |
| | pirol | -18,5 | 129 |
| | benzofuran | -28,5 | 173 |
| | benzotiofen | 32 | 221 |
| | indol | 52 | 254 |
| | karbazol | 245 | 354 |

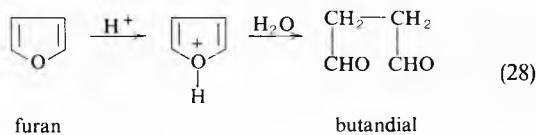
Furan je poznat već vrlo dugo. Furan-2-karboksilna kiselina (pirosuzna kiselina) dobivena je još 1780. godine, a furan-2-aldehid (furfural) 1832. godine. Struktura furana dokazana je 1877. godine pretvorbom furfurala u furan i u pimelinsku kiselinu, čija je struktura već prije bila poznata. Rezonantna energija furana izračunata iz topline nastajanja iznosi oko 105 kJ mol^{-1} , a slični računi temeljeni na toplini hidrogeniranja daju vrijednost od 70 kJ mol^{-1} . Ti rezultati potvrđuju da je furan aromatski spoj i da jedan elektronski par kisika sudjeluje u delovanju.

luje u aromatskom sekstetu π -elektrona. Kao i svaki drugi aromatski spoj, furan podliježe reakcijama elektrofilne supstitucije gdje su položaji 2 i 5 reaktivniji od položaja 3 i 4. Na taj se način mogu pripremiti halogenidi, furan-2-sulfonska kiselina i drugi derivati.

Furan se ponaša kao tipičan dien u Diels-Alderovoj reakciji. Tako s anhidridom maleinske kiseline daje cikloadicijски produkt:



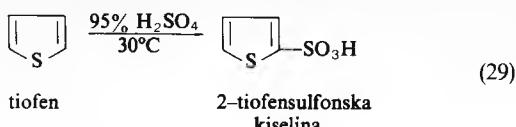
Furan podliježe i reakcijama tipičnim za etere, kao što je otvaranje prstena u kiselim uvjetima, ali se to mora provoditi uz dosta oštре uvjete, jer se u toj reakciji gube aromatska svojstva furanskog prstena:



Industrijski se furan dobiva katalitičkom obradom furfurala u vodenoj pari pod tlakom, prema (13). Furfural je komercijalno najvažniji heterociklički aromatski spoj s furanskom osnovom, jer služi kao polazni spoj u sintezama mnogih drugih derivata furana.

Tiofen je otkrio V. Meyer 1882. godine. Dobiva se sintezom iz butana i sumpora, prema (15). Izmjerenе vrijednosti za rezonantnu energiju ovise o načinu mjerjenja i iznose $85\cdots 125 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kao aromatski spoj podvrgava se reakcijama elektrofilne supstitucije, u kojima je reaktivniji od benzena.

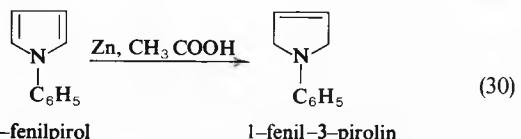
Supstitucija se odvija pretežno na položaju 2, odnosno 5:



Na sličan se način pripremaju halogenidi, a moguće je uz posebne uvjete dobiti 2-nitrotiofen. Ne podvrgava se Diels-Alderovoj cikloadiciji poput furana i ne da se katalitički hidrogenirati zbog trovanja katalizatora sumporom. Tiofen i tetrahidrotiofen nalaze se u katranu ugljena, ali nisu nađeni slobodni u prirodi. Tetrahidrotiofen se pojavljuje vezan kao dio molekule biotina, koji je potreban za normalan rast kvasca. Relativno se malo upotrebljava u komercijalne svrhe, npr. u sintezi nekih lijekova.

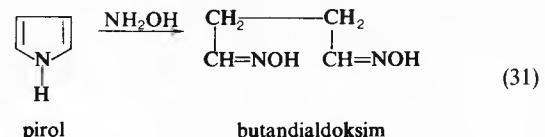
Pirol je pronađen 1834. godine pri destilaciji katrana kamennog ugljena. Postoji nekoliko industrijskih načina pripreave pirola i njegovih derivata, prema (17), (18), (19). Rezonantna energija pirola iznosi oko 105 kJ mol^{-1} . U reakciji supstitucije može doći do zamjene na dušikovom atomu ili na ugljikovim atomima. U prisutnosti baze pirol s metiljodidom i kiselinskim kloridima daje odgovarajući 1-metilpirol, odnosno 1-acilpirole. Na sličan način reagira pirol u baznom mediju s acetilenom i drugim nezasićenim spojevima dajući 1-supstituirane derive.

U elektrofilnoj aromatskoj supstituciji dobiju se pretežno spojevi supstituirani u položajima 2 i 5. U tim reakcijama pirol je vrlo reaktivan i halogeniranjem u metanolu vrlo se lagano dobiju tetrahalogeni-piroli. Uz nešto oštire uvjete dolazi do zamjene svih vodikovih atoma te nastaje pentahalogeni-pirol. Pirol se također podvrgava reakcijama adicije. Najčešće dolazi do 1,4-adicije u položaju 2 i 5, što je tipična reakcija 1,3-diena. Proizvodi takvih reakcija su 3-pirolini (dihidropiroli):



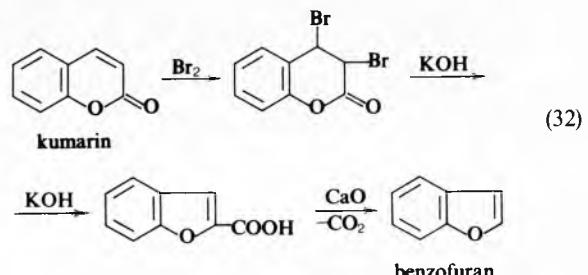
Iako pirol ne reagira u Diels-Alderovim reakcijama, neki supstituirani piroli daju Diels-Alderove cikloadicijeske proizvode. Katalitičkim hidrogeniranjem pirola nastaje azolidin.

Prsten pirola može se otvoriti reakcijom s hidroksilaminom:



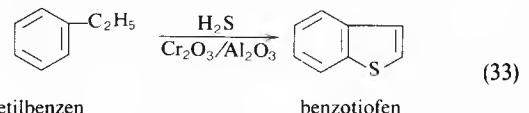
Tragovi pirola otkriveni su u dimu duhana. Pirol se kao dio veće molekule nalazi vezan u porfirinima, čiji je najjednostavniji predstavnik, porfin, sastavni dio klorofila i hemoglobina. Vitamin B₁₂ također sadrži četiri hidrogenirana pirolna prstena.

Benzofuran (kumaron) pojavljuje se u katranu ugljena. Pripreavlja se iz kumarina:



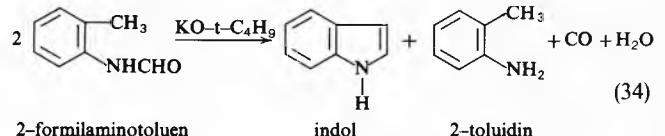
Benzofuran je kemijski manje reaktivan od furana. Podvrgava se reakcijama elektrofilne supstitucije, a supstituent ulazi isključivo u položaj 2. Adicijeski proizvodi vrlo se lako pripravljaju. U prisutnosti klorova ili bromova dolazi do adicije u položaju 2 i 3. Otvaranje prstena ide teže nego kod furana, a postiže se ili ozonolizom ili reakcijom s natrijem. Benzofuran se lako reducira s vodikom dajući 2,3-dihidroderivat kumaran, koji se, budući da nema aromatski karakter, ponaša poput etera.

Benzotiofen je dobiven sintezom 1893, a izdvojen je iz katrana ugljena 1902. godine. Nema veću komercijalnu vrijednost. Glavni je izvor sumpornih nečistoća u tehničkom naftalenu. Benzotiofen se za razliku od benzofurana sulfonira, bromira, nitriira i acilira prema Friedel-Craftsu u položaju 3. Takva orijentacija pri elektrofilnoj supstituciji pripisuje se manjoj elektronegativnosti sumpora u usporedbi s kisikom. Industrijski se benzotiofen dobiva iz etilbenzena:



Benzotiofensi derivat tioindigo i srođni spojevi sastoje su tioindigo bojila, koja imaju komercijalnu vrijednost (v. Bojila, TE 2, str. 106).

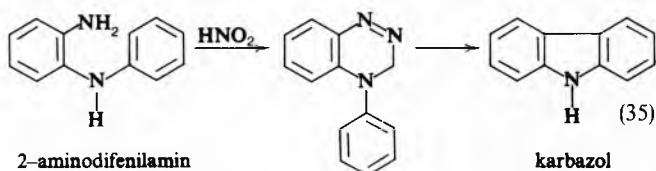
Indol je prvi put pripravljen 1866. godine. Indol i njegovi derivati mogu se pripraviti na nekoliko načina, npr. Madelungovom ciklizacijom:



Kemijska svojstva indola slična su svojstvima pirola uz dodatni utjecaj benzenskog prstena, koji stabilizira molekulu i upućuje elektrofilni reagens u položaj 3. Vodik u položaju 1

ima kiseli karakter i može se zamijeniti metalnim natrijem ili kalij-hidroksidom. Iz nastalih natrijevih ili kalijevih soli u reakciji s alkiljodidom nastaju 1-supstituirani alkilindoli. Kada se direktno halogenira s bromom ili jodom, dobiju se 3-halogen-indoli. Indol se može djelomično katalitički hidrogenirati dajući 2,3-dihidroindol, a jače hidrogeniranje daje oktahidroindol, te na kraju, uz otvaranje prstena s dušikom, 2-etylциклоheksilamin. Prsten s dušikom može se otvoriti i u reakciji s per-kiselinama ili ozonom. U prisutnosti kiseline indol polimerizira. U procesima u prirodi do cijepanja dolazi pomoću enzima. Indol se nalazi slobodan u jasminu, cvjetu naranče itd. Indolski prsten je sastavni dio mnogih prirodnih spojeva. Tako se npr. nalazi u indikanu iz kojeg se dobivao indigo, od davnine poznato bojilo (v. *Bojila*, TE2, str. 106) i u triptofanu, aminokiselinu važnoj za mnoge žive organizme (v. *Aminokiseline* TE1, str. 273). Indol se danas mnogo upotrebljava u industriji mirisa.

Karbazol se može izolirati iz katrana kamenog ugljena, a sintetizirati iz 2-aminodifenilamina:



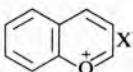
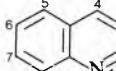
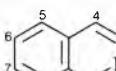
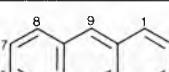
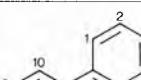
Dušikov atom karbazola (kao i pirola) može se alkilirati alkil-halogenidima. Tako npr. u reakciji s acetilenom u prisutnosti natrij-hidroksida karbazol daje N-vinilkarbazol, koji se može polimerizirati u vinilni polimer. Karbazol je vrijedan polazni spoj u mnogim sintezama boja, plastičnih masa itd.

Spojevi s jednim heteroatomom i šesteročlanim prstenom

Najvažniji heteroaromatski spojevi s jednim heteroatomom i šesteričlanim prstenom navedeni su u tabl. 5.

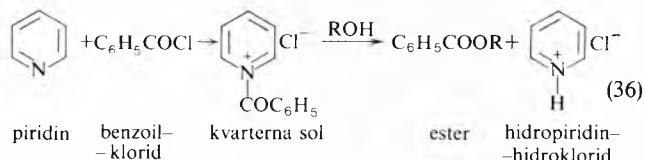
Tablica 5

VAŽNIJI HETEROAROMATSKI SPOJEVI S JEDNIM HETEROATOMOM I ŠESTEROČLANIM PRSTENOM

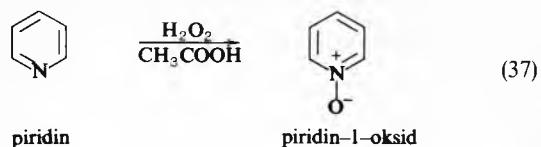
| Struktura | Ime (nesistematsko) | Talište °C | Vrelište °C |
|---|------------------------|---------------|----------------|
|  | piridin | - 42 | 115 |
|  | benzopirilijske soli | | |
|  | kinolin | - 15,6 | 237 |
|  | izokinolin | 26,5 | 243 |
|  | akridin | 110 | 350 |
|  | fenantridin | 108 | 349 |

Piridin je najvažniji šesteročlani heterociklički aromatski spoj. Otkrio ga je Anderson 1849. godine. Piridin se mijesha

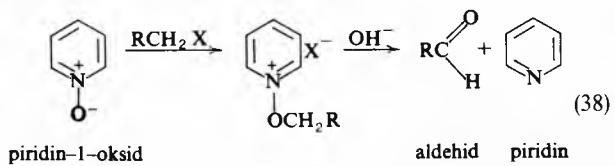
s vodom i većinom organskih otapala, a budući da posjeduje bazni karakter, često se upotrebljava kao otapalo i reaktant u brojnim organskim sintezama, u kojima se oslobođaju kiseline štetne za tok reakcije. S oslobođenim jakim kiselinama piridin tvori stabilne soli. Tako se pri aciliranju fenola, alkohola ili amina s kloridima ili anhidridridima kiselina u prisustvu piridina, prvo s piridinom stvara kvarterna sol, koja zatim reagira s drugim reaktantom. Pri tome nastaje željeni esterski produkt, a piridin veže oslobođenu jaku kiselinu:



Kvarterne piridinske soli vrlo se lako s vodom raspadaju u soli i organske kiseline. Piridin se može oksidirati sa 30%-tnim vodik-peroksidom u prisutnosti octene kiseline:



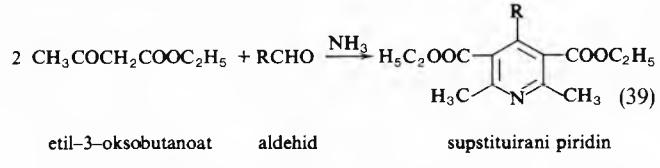
Proizvod oksidacije, piridin-1-oksid, može se alkilirati s alkilhalogenidima. U hidrolizi tog proizvoda s lužinom nastaju aldehidi. Na taj način može se pripremiti niz aromatskih aldehida u dobrom iskorišćenju:



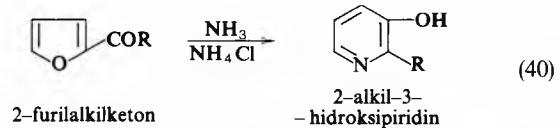
R = H, C₆H₅ itd.; X = Cl, Br, I.

Piridin se lako reducira u piperidin (heksahidropiridin). Prsten u piridinu i supstituiranim piridinima može se otvoriti pod utjecajem ultravioletnog svjetla. Žuta boja starih uzoraka piridina potječe od derivata glutakonskih aldehida koji su nastali na taj način.

Piridin i derivati piridina mogu se dobiti iz katrana kamenog ugljena, a postoji i više sintetskih načina njihovog dobivanja, koji se temelje na zatvaranju prstena (ciklizaciji) iz lančastih spojeva. Piridin se može pripraviti iz glutakonskog aldehida i amonijaka, a derivati piridina pripravljaju se iz odgovarajućih aldehida ili ketona, prema (21). Na taj se način mogu pripraviti brojni supstituirani piridini. Hantzschova sinteza piridina iz β -ketoestera i aldehida u prisutnosti amonijaka također je izvor brojnih derivata:

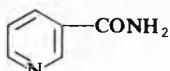


Postoje i varijacije Hantzschove sinteze, u kojima reagiraju dva mola aldehida i jedan mol β -ketoestera, te hidroksilamin umjesto amonijaka, itd. Derivati piridina mogu se također pripraviti iz derivata furana:

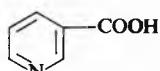


Piridin se ne nalazi slobodan u prirodi, ali se njegovi derivati pojavljuju u mnogim živim organizmima, gdje igraju važnu

ulogu. Derivati koji se najčešće susreću jesu nikotinamid i nikotinska kiselina.



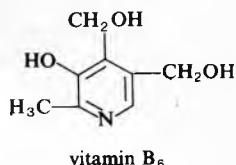
nikotinamid



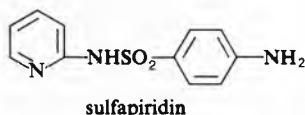
nikotinska kiselina

Nikotinamid je sastavni dio nekih koenzima, koji sudjeluju u oksidacijsko-reduktivskim procesima u živim organizmima. Prilikom njihove redukcije adira se vodik na piridinski prsten. Nikotinska kiselina nastaje *in vivo* iz triptofana i nakuplja se u jetri, da bi se na kraju izlučila u obliku nekih svojih derivata u ljudskom urinu.

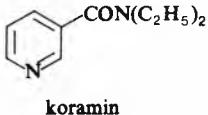
Piridoksin, vitamin B₆, jest supstituirani piridin, koji sprečava dermatitis u štakora. Piridoksin se *in vivo* mijenja u piridoksal-5-fosfat, koji sudjeluje u brojnim enzimatskim reakcijama koje uključuju aminokiseline.


 vitamin B₆

Niz spojeva koji sadrže piridinsku skupinu posjeduje farmakološku aktivnost. Najpoznatiji su sulfapiridin, koji ima antibakterijska svojstva, te koramin, koji se upotrebljava kao respiratorni stimulans.

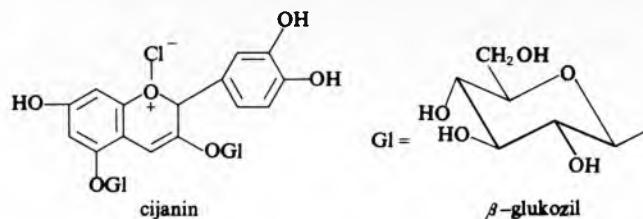


sulfapiridin

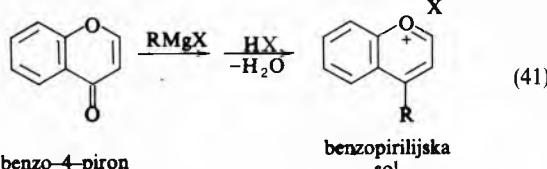


koramin

Benzopirilijske soli. Derivati benzopirilijskih soli često se susreću u biljkama kojima daju boju (antocijanini). Više takvih spojeva može se ekstrahirati iz latica cvjetova. Jedan od antocijanina jest npr. cijanin, koji daje crvenu boju laticama ruža.

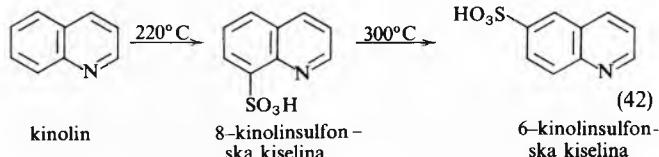


Benzopirilijske soli mogu se pripraviti iz benzo-4-pirona (kromona), čiji se derivati također pojavljuju u nekim biljkama:



benzo-4-piron

Kinolin posjeduje karakteristike slične piridinu. Bezbojan je i intenzivnog mirisa, a stajanjem požuti zbog otvaranja prstena pod utjecajem ultravioletnog svjetla. Kinolin je nešto slabija baza od piridina. Tvori mnoge soli koje su slabo topljive u vodi. U reakciji elektrofilne supstitucije daje miješane produkte pretežno supstituirane u položaju 5 i 8. U istim položajima može se i bromirati, a sulfoniranje na 220°C daje pretežno 8-sulfonsku kiselinu, koja se na 300°C pregrađuje u 6-sulfonsku kiselinu.



Nukleofilnom supstitucijom može se dobiti produkt supstituiran pretežno u položaju 2, a ponekad i u položaju 4. Kinolin se, slično piridinu, oksidira u kinolin-1-oksid, a redukcijom s metalnim hidridima dobiva se 1,2-dihidrokinolin. Hidrogeniranjem kinolina ili 1,2-dihidrokinolina dobije se 1,2,3,4-tetrahidrokinolin:

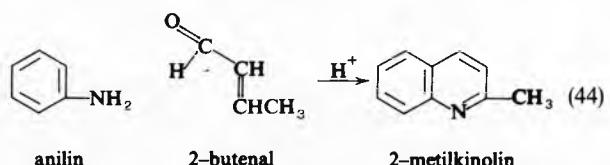


kinolin

1,2-dihidrokinolin

1,2,3,4-tetrahydrokinolin

Kinolin se nalazi u katranu kamenog uglja, a sintetski se najčešće dobiva Skraupovom sintezom, prema (22), (23). Variranjem reaktanata mogu se pripraviti različiti derivati kinolina. Döbner von Millerovom sintezom, koja je slična Skraupovoj, mogu se također sintetizirati derivati kinolina:



anilin

2-butenal

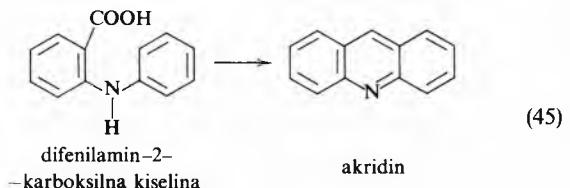
2-metilkinolin

Kinolin se kao dio veće molekule nalazi vezan u nizu alkaloida i bojila. Tako je npr. dio molekule kinina, alkaloida kojim se liječi malarija (v. Alkaloidi, TE1, str. 204).

Izokinolin je prvi put izoliran 1885. godine iz kinolinske frakcije katrana kamenog ugljena. Izoliran je također i iz sirove nafte. U reakcijama elektrofilne supstitucije zamjenjuje se vodik u položaju 5 (nitriranje i sulfoniranje), bromiranje i uvođenje žive odvija se u položaju 4, a nukleofilna supsticija u položaju 1.

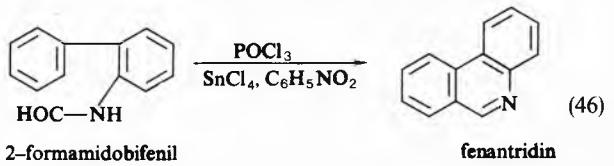
Izokinolin je nešto jača baza od kinolina i s reagensima za alkiliranje daje kvarterne soli. Kinolin se najčešće dobiva sintezom Bischler-Napieralskoga, prema (24), ali se može dobiti i dehidrogeniranjem tetrahidroizokinolina.

Akridin je prisutan u težim frakcijama katrana kamenog ugljena. Iritirajuće djeluju na sluznicu nosa i grla. Otopina akridina i njegovih derivata fluorescira plavo ili zeleno. Nitriranjem i bromiranjem dobiju se 2,7-disupstituirani, odnosno 2,4,5,7-tetrasupstituirani proizvodi (elektrofilna supsticija). U nukleofilnoj supsticiji dolazi do zamjene u položaju 9. Akridin-10-oksid može se dobiti oksidacijom akridina s perbenzojevom kiselinom. Akridin se najčešće dobiva ciklizacijom difenilamin-2-karboksilne kiseline:



Derivati akridina upotrebljavaju se kao bojila, a 9-aminoakridin-hidroklorid je antibakterijski agens.

Fenantridin se također nalazi u katranu kamenog ugljena. Nitriranjem daje 1- i 10-nitrofantridine, a u reakciji s kalij-amidom dobiva se 6-aminofenantridin. Fenantridin se najčešće sintetizira ciklizacijom 2-formamidobifenila:



Neke su soli fenantridina aktivne protiv infekcije stoke parazitima tripanosomima.

Spojevi sa dva ili više heteroatoma

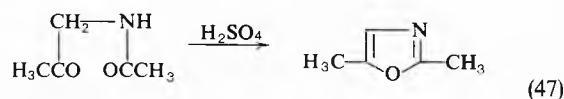
Najvažniji heterociklički spojevi, koji sadrže dva ili više heteroatoma u prstenu, navedeni su u tabl. 6. To su redovito heteroaromatski spojevi, koji mogu imati istovrsne ili raznovrsne heteroatome.

Tablica 6
VAŽNIJI HETEROCIKLIČKI SPOJEVI SA DVA ILI VIŠE HETEROATOMA

| Struktura | Ime (nesistematsko) | Talište °C | Vrelište °C |
|-----------|---------------------|------------|-------------|
| | oksazol | | 69 |
| | izoksalol | | 95 |
| | tiazol | | 117 |
| | izotiazol | | 112 |
| | imidazol | 90 | 256 |
| | pirazol | 70 | 187 |
| | piridazin | -8 | 207 |
| | pirimidin | 23 | 124 |
| | pirazin | 54 | 121 |
| | purin | 212 | |
| | pteridin | 139 | |
| | 1,3,5-triazin | 86 | 114 |

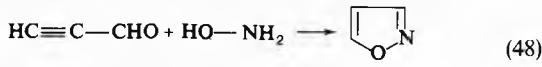
Spojevi sa dva atoma kisika ili dva atoma sumpora nisu česti i nemaju preparativnu ni industrijsku važnost.

Oksazol je prvi put pripravljen 1947. godine. Slaba je baza i stabilan je prema djelovanju kiselina na nižim temperaturama. Oksazolski prsten otvara se uz prisutnost kiseline na višim temperaturama. Jedan od postupaka za dobivanje oksazola jest ciklizacija acilamidoketona:



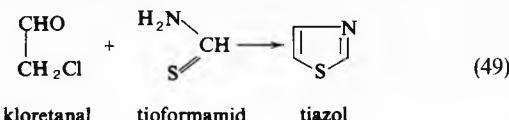
metil-acetamidometilketon 2,5-dimetiloksazol

Izoksalol je strukturalni izomer oksazola i posjeduje slične karakteristike. Otporan je prema kiselinama, slaba je baza, a s alkilirajućim agensima daje kvarterne soli. Pod utjecajem lužine izoksalolski prsten se otvara. U elektrofilnoj supstitucijskoj reakciji dolazi do zamjene u položaju 4. U sintezi izoksalola upotrebljava se reaktant koji već posjeduje O—N vezu:



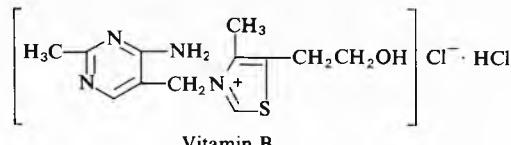
propargilaldehid hidroksilamin izoksalol

Tiazol, iako slabija baza od piridina, također tvori kristalinične hidrokloride. U elektrofilnoj supstituciji (npr. nitriranjem) dolazi do zamjene u položaju 5, a nukleofilnom supstitucijom (npr. pomoću NaNH_2) dobiva se 2-supstituirani produkt. Tiazol se pripravlja Hantzschovom sintezom iz α -halogeniranih aldehida:



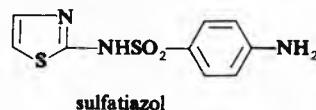
kloretanal tioformamid tiazol

S alkilhalogenidima tiazol tvori tiazolijske soli, od kojih neke imaju važnu biološku funkciju. Poznata tiazolijska sol je vitamin B_1 (tiamin, aneurin). Manjak tog vitamina u čovjeku uzrokuje bolesti (beri-beri, polineuritis).



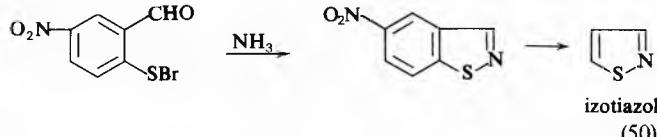
Vitamin B_1

Sulfatiazol, važan antibakterijski agens, također sadrži tiazolski prsten.



sulfatiazol

Izotiazol se dobiva komplikiranom sintezom od šest stupnjeva, u kojoj se već u prvom stupnju stvara izotiazolski prsten:



Izotiazolski prsten prisutan je u molekuli saharina, koji se često upotrebljava umjesto saharoze zbog jakog slatkog okusa.

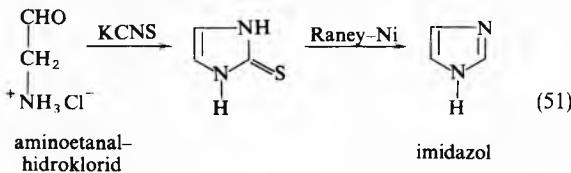
Imidazol je pripravljen prvi put 1858. godine. Pojavljuje se u dvije tautomerne forme, jer vodik može biti na bilo kojem od dušikovih atoma. Tako su npr. 4-metilimidazol i 5-metilimidazol tautomerni oblici, pa se taj spoj često naziva 4(5)-metilimidazol.



4(5)-metilimidazol

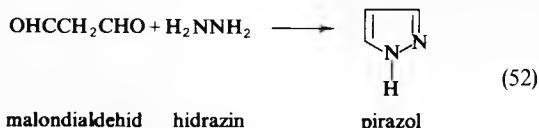
Visoko vrelište imidazola (256°C) može se objasniti njegovom sposobnošću da tvori vodikove veze. U tekućem stanju

i u otopini veže se imidazol vodikovim vezama u aggregate do dvadeset molekula. Imidazol je jača baza od piridina. U elektrofilnoj supstituciji (npr. nitriranju) dolazi do zamjene na položaju 4(5), a u halogeniranju nastaju polihalogeni spojevi (2,4,5-trihalogen-derivati). Najčešća metoda dobivanja imidazola je kondenzacija α -aminoaldehida s kalij-tiocijanatom:

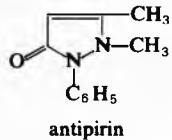


U prirodi se imidazolski prsten pojavljuje u aminokiselinu histidinu (v. *Aminokiselina*, TE 1, str. 273), i u spojevima, u kojima je histidin vezan, npr. u vitaminu B₁₂, biotinu itd. Brojni derivati imidazola važni su kemoterapeutici.

Pirazol se, kao i imidazol, pojavljuje u dva tautomerna oblika. Ima više vrelista, jer vodikovim vezama tvori bimolekularne komplekse u otopini i tekućim spojevima. Elektrofilna supstitucija (halogeniranje, nitriranje, sulfuriranje) odvija se na položaju 4. Pirazol se pripravlja iz malondialdehida i hidrazina u prisutnosti kiseline:

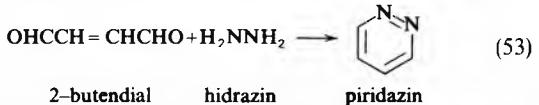


Iz bilo kojeg 1,3-dikarbonilnog spoja i monosupstituiranog hidrazina moguće je pripraviti brojne derivele pirazola. Najvažniji među njima su pirazoloni koji su snažni antipiretici. Najpoznatiji je antipirin. Neki pirazoloni upotrebljavaju se kao bojila u tekstilnoj industriji.



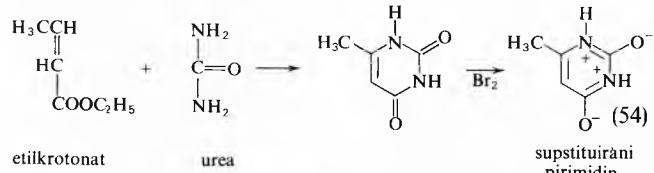
antipirin

Piridazin je slaba baza koja tvori kristalinične soli. Ni je podložan elektrofilnoj supstituciji, a pripravlja se slično pirazolu:



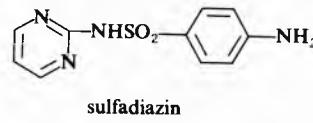
Pirimidin je slabija baza od piridina. Ne podliježe reakcijama elektrofilne supstitucije. Pirimidin-hidroklorid može se bromirati u položaju 5. Položaji 2, 4 i 6 podložni su elektrofilnom napadu (npr. s natrij-amidom i fenilmagnezij-halogenidom).

Postoji nekoliko načina priprave pirimidina i derivata, prema (25). Kondenzacijom amidina ili uree s nezasićenim spojevima poput etilkrotonata mogu se također pripraviti supstituirani pirimidini:

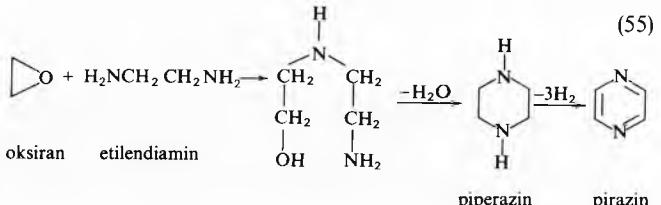


Pirimidin nije pronađen u prirodi, ali se mnogi supstituirani pirimidini pojavljuju kao dijelovi složenih cikličkih spojeva važnih za odvijanje mnogih procesa u živim organizmima. Vitamin B₁ i B₂ jesu derivati pirimidina. Neki pirimidinribozidi i deoksiribozidi (nukleozidi) pojavljuju se u obliku fosfornih estera (nukleotida) u većini živih ćelija, te izgrađuju nukleinske

kiseline, makromolekule sastavljene od nukleotida povezanih preko fosfatnih skupina. Pirimidinski prsten pojavljuje se i u farmakološki interesantnim spojevima. Derivati barbiturne kiseline (2,4,6-trihidroksipirimidin) jesu hipnotici i anestetici (Veronal, Luminal, Pentotal itd.). Kao antibakterijski agensi poznati su Sulfadiazin, Sulfamerazin i Sulfametazin.

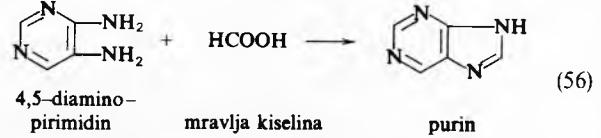


Pirazin je slaba baza i ne podliježe elektrofilnoj supstituciji. U reakciji s klorom na 400°C dobije se 2-klorpirazin vjerojatno mehanizmom slobodnih radikala. Nukleofilnom supstitucijom sa NH₂ nastaje 2-aminopirazin. Pirazin se može dobiti na nekoliko načina i u svima se kao međuprojekt pojavljuje piperazin (heksahidropirazin):

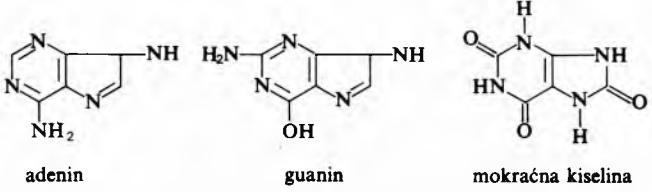


Pirazinski prsten nalazi se u mnogim prirodnim spojevima, npr. u antibiotiku aspergilnoj kiselinu.

Purin je heterociklički aromatski spoj s priljubljenim prstenima pirimidina i imidazola. Jača je baza od pirimidina, a slabija od imidazola, jer pirimidinski prsten odvlači elektrone iz imidazolnog dijela molekule. Purin se može sintetizirati iz 4,5-diaminopirimidina i mrvljive kiseline:

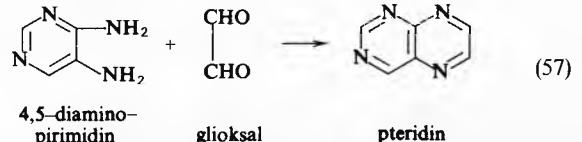


Već prema ostalim supstituentima u pirimidinu i prema izboru reaktanata (ClCOOC₂H₅, H₂NCONH₂, itd.) mogu se dobiti različiti supstituirani purini. Hidrolizom ribonukleinske kiseline (RNA) i deoksiribonukleinske (DNA) kiseline mogu se dobiti brojni pirimidinski i purinski nukleozidi. Najčešći purini su adenin i guanin, a hidrolizom RNA dobije se nukleozid adenozin. Ti su spojevi vrlo važni u metaboličkim procesima čovjeka.



Adenin je vjerojatno najvažnija purinska baza u živim organizmima. Mokraćna kiselina izlučuje se u ljudskom urinu, a izolirana je još 1776. iz izlučina ptica. Jedan od derivata purina je i kofein, koji je glavni stimulans u čaju i kavi. Mnogi purini upotrebljavaju se kao kemoterapeutici.

Pteridin. Derivati pteridina izolirani su 1891. godine, ali je struktura određena tek oko 1940. godine. Pteridin se može pripraviti iz 4,5-diaminopirimidina i glioksala:



Pteridini su žute boje i često se susreću u prirodi (npr. žuta boja pčela i osa). Neki pteridini (npr. folna kiselina i

vitamin B₂) vrlo su važni za žive organizme. Pteridini su također korisni protiv određenih vrsta leukemije.

Triazin. Od tri moguća triazina poznat je samo 1,3,5-triazin. Triazinski prsten lako se otvara u razrijeđenoj kiselini, te daje mrvljvu kiselinu i amonijak. I nukleofilni napad dovodi do otvaranja prstena. U reakciji triazina s natrij-amidom dobije se natrij-cijanid i amonijak. Triazini se mogu pripraviti adicijom azida na olefine. Cijanuril-klorid (2,4,6-triklor-1,3,5-triazin) je važan u industriji boja. S amonijakom lako prelazi u melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin), koji je sastavni dio melaminformaldehidnih smola za električne izolatore. Neki supstituirani triazini upotrebljavaju se kao kemoterapeutici i insekticidi.

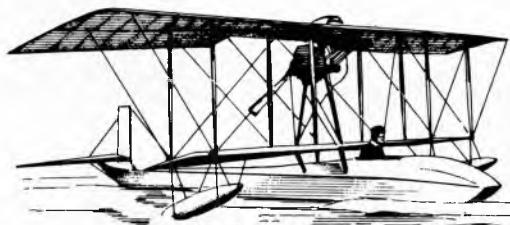
LIT.: R. M. Acheson, Introduction to the chemistry of heterocyclic compounds. Interscience Publishers, Inc., New York 1960. — Advances in heterocyclic chemistry, Monographies, A. R. Katritzky et al., Eds. Academic Press, New York, Vol. 1, 1963 . . . — H. M. Palmer, Heterocyclic compounds. Arnold, London 1967. — R. T. Morrison, R. N. Boyd, Organic chemistry. Allyn and Bacon, Inc., Boston 1973.

K. Humski

HIDROAVION (hidroplan), leteći stroj iz kategorije dinamičkih letećih strojeva (v. Avion, TE1, str. 562) prilagođen za polijetanje s vode, slijetanje na vodu i plovljene po vodi. Hidroavion opremljen stajnjim trapom koji omogućava polijetanje i slijetanje na tvrdo tlo naziva se amfibijom.

Razvoj hidroaviona omogućili su teoretski radovi D. Bernoullija, J. S. Russela i W. Froudea, na kojima se temelji hidrodinamika, i eksperimenti mnogih graditelja letjelica koji su veoma brzo otkrili izvjesne prednosti polijetanja s vode i slijetanja na vodu. U tome su znatan doprinos dali Francuz A. Pénaud (1871), Englez C. M. Ramus (koji je 1872. otkrio prednost stepenice na dodirnoj površini plovka s vodom), Austrijanac W. Kress (1901), Amerikanac S. P. Langley i Francuz G. Voisin, koji je 1905. godine prvi poletio s rijeke uz pomoći motornog čamca jer nije raspolagao motorom dovoljno snažnim za postizanje brzine odljepljivanja. Prvi je poletio s vode i sletio na vodu Francuz H. Fabre 1910. na jezeru Barre na hidroavionu sa tri plovka bez stepenice, koji su svojim oblikom jedno vrijeme služili kao uzor i drugim konstruktorima.

Ratne flote velikih pomorskih država počele su eksperimentirati s upotrebom hidroaviona za ratne svrhe već 1910—1911. godine, a 1912. održano je prvo natjecanje hidroaviona u Monaku. Prvi tip hidroaviona proizведен u većem broju bio je francuski leteći čamac Donnet-Lévéque iz 1913. godine (sl. 1), koji je oblikom svog hidrotrupa poslužio kao uzor za gradnju većine hidroaviona koji će biti upotrijebljeni u prvome svjetskom ratu.



Sl. 1. Hidroavion Donnet-Lévéque iz 1913.

U prvome svjetskom ratu najširu primjenu našao je laki hidroavion za izviđanje. Snaga motora tih hidroaviona bila je 100—200 KS, mogli su da razviju brzinu 120—140 km/sat i mogli su ostati u zraku 4—6 sati. Engleska mornarica već u početku rata uvodi brodove nosače hidroaviona. Prvi uspješan torpedni napad izvršen je 1915. u Mramornom moru (Savezničke operacije u Dardanelima) lansiranjem torpeda s hidroaviona tipa Short 184 (sl. 2). U toku prvoga svjet-



Sl. 2. Torpedni hidroavion Short iz 1915.

skog rata hidroavion je znatno tehnički usavršen i konstruirano je mnogo tipova izviđačkih, torpednih i lovačkih hidroaviona. Znatno je porastao i njihov broj, pa su npr. na kraju rata hidroavioni sačinjavali 55% ukupne snage francuskog ratnog zrakoplovstva. To je već nagovještavalo ono što će se dogoditi u razdoblju između dva rata — da će hidroavion nadmašiti avion gočovo u svim važnijim performansama i obujmu primjene.

Jedan od razloga za takav razvoj bila je potreba za uvođenjem prekoceanskih zračnih veza. Hidroavioni nisu zahtijevali gradnju dugačkih pisti i, kako im dužina zaleta nije bila ograničena, mogli su ponijeti i 20% korisnog tereta više nego avioni. Sposobnosti hidroaviona da se održe na vodi i na uzbunjanim moru bila je također jedan od faktora koji su utjecali na to da se u prekoceanskom putničkom i poštanskom prometu upotrebljavaju isključivo hidroavioni. Era velikih putničkih hidroaviona započela je gradnjom gigantskog letećeg čamca Dornier Do-X (1929. godine; sl. 3) koji je mogao ponijeti 170 putnika, a završila je gradnjom najvećeg ikad konstruiranog hidroaviona, Hughesovog Herculesa, predviđenog za 700 putnika, koji je izvršio samo jedan pokusni let 1947. godine (zbog poteškoća s materijalom za vrijeme rata izrađen je kao drvena konstrukcija).



Sl. 3. Hidroavion Dornier Do-X iz 1929.

Iako je aerodinamički otpor hidroaviona tadašnje konstrukcije bio osjetno veći od otpora aviona istih dimenzija, neograničena dužina zaleta hidroaviona i njegova mogućnost slijetanja većim brzinama (uredaji za hiperpotisak i smanjenje brzine slijetanja još nisu postojali) omogućavale su primjenu većih specifičnih opterećenja krila i upotrebu snažnijih motora, pa su od 1927. do 1939. godine apsolutni rekordi brzini leta držali specijalno građeni hidroavioni. U tome je posebno bilo važno takmičenje za Schneiderov pehar koji su naizmjenično osvajali Amerikanci, Italijani i Englezi na trkačkim hidroavionima tvrtki Curtiss (SAD), Macchi (Italija) i Supermarine (V. Britanija, sl. 4). Iskustva s tim letjelicama poslužila su kao osnova za stvaranje lovačkog aviona niskokrilca, koji će doživjeti svoj vrhunac u drugome svjetskom ratu.



Sl. 4. Hidroavion Supermarine S 6B (Schneiderov pehar 1931)



Sl. 5. Hidroavion SM iz 1924.