

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXVIII. ÉVFOLYAM 1922.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1923.

A Pesti Lloyd-társulat könyvsajtója.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXVIII. évfolyam. 1922.

TARTALOM.

	Oldal
Fehér Dániel: lásd Vági István	33
Földi Zoltán: Aminok alkylezése sulfosaveszterekkel	2
Lakner Antal: A kozmaolajok zsírsavjainak szétválasztása ...	63
Mauthner Nándor: Aromás ketonok szintézise zinkorganikus vegyületek segítségével	39
— Az isoferulasav új szintézisei	45
Neumann Zsigmond: László Ernő-féle ellenáramú hűtő ...	1
Pacsu Jenő: Acylezett phenolcarbonsavak részleges elszappa- nosításakor jelentkező acylvándorlásról. I. Rész: A para-di- β - resorcylosav szintézise	7
— u. a. II. rész: A para-benzoyl-pyrogallolcarbonsav szintézise	54
Proszt János: Egy új mikrovoltaméter	17
Sass Loránt: Redukciós folyamatok a portlandcementgyár- tásnál	52
Schulek Elemér: Kis mennyiségű hydrogencyánid és hydro- genthiocyanát jodometriás meghatározása	48
Svehla Gyula: Aminosavak és formaldehyd egyensúlya vizes oldatokban	34
Vági István és Fehér Dániel: A chlorophyll és a növényi asszimiláció	22, 33
Könyvismertetés.	32

4125

455/1922.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GÉZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1922. JANUÁRIUS—JUNIUS

XXVIII. ÉVFOLYAM. 1—6. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1922.

TARTALOM.

	Oldal
László Ernő-féle ellenáramú hűtő. Ismertette: <i>Neumann Zsigmond</i>	1
Aminok alkylezése sulfosavesterekkel. Irta: <i>Dr. Földi Zoltán</i>	2
Acylezett phenolcarbonsavak részleges elszappanosításakor jelentkező acyl- vándorlásról. I. rész. Irta: <i>Dr. Pacsu Jenő</i>	7
Egy új mikrovoltaméter. Irta: <i>Dr. Proszk János</i>	17
A chlorophyll és a növényi asszimiláció. Írták: <i>Vági István és Dr. Fehér Dániel</i>	22
Könyvismertetés	32

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi adjunktus czimére (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) küldendők.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadret ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ér kapják; nem tagok részére előfizetési ára 80 K.

XXVIII. KÖTET.

1922. JANUÁRIUS—JUNIUS

1—6. FÜZET.

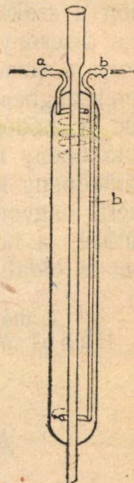
László Ernő-féle ellenáramú hűtő.¹

A Liebig-féle hűtőnél, vagy annak módosításánál úgy desztillálásakor, valamint visszafolyó hűtőnek való használatakor a víz, a hűtő szerkezeténél fogva, mindig alulról fölfelé halad a hűtőköpenyben.

Desztillációkor a meleg gőzök a hűtő felső végén áramlanak be, extrakciókor (visszafolyó hűtő) pedig alul. Ha tehát mind a két említett esetben az ellenáram elvét akarjuk helyesen érvényesíteni, akkor a víz áramlásának irányát kell megfelelően változtatni. Ezért extrakciókor az olyan hűtő, a melynél a hűtővíz alulról fölfelé, tehát a forró gőzökkel egyirányban halad, nem czélszerű, mert az ellenáram elve nem érvényesül. Ennek következtében extrakciókor az alacsony forráspontú folyadékokból sok vész kárba, mert a hűtés hiányossága miatt egy része nem csepeg vissza, hanem a levegőbe jut és így a tűzveszélyt is növeli. Ehhez járul még, hogy az eddigi rendszerrel nagyméretű hűtőket kell alkalmazni, a mi nagy vízpazarlással jár. A szóban forgó módosított hűtő célja ezeken a hátrányokon segíteni oly módon, hogy a hűtővizet bármikor alulról fölfelé vagy felülről lefelé vezethessük. Ennek elérésére a bevezető csövek egyike, *b*, a hűtőköpenyegen belül majdnem egész hosszán végig fut, miáltal desztillációkor a *b* csövön át a víz alulról fölfelé ömlik az *a* kifolyó csöve felé, tehát ugyanúgy alulról fölfelé, mint a Liebig-féle hűtőnél; extrakciókor ellenben a rövidebb *a* csövön vezetjük be a vizet, miáltal áramlásának irányja ez esetben felülről alulra menőre változott. Utóbbi esetben figyelembe kell vennünk, hogy a *b* cső végénél a víz a köpenyben levő levegőt elzárja és így a hűtővíz a köpeny felső részébe beleszorult levegő miatt rövid úton elmenne *b* csövön a nélkül, hogy a hűtőköpenyt teljesen megtöltene. Ennek kikerülésére a hűtőt előre megtöltjük vízzel.

Csak visszafolyó hűtőnek való használatakor kell e hűtőt előzetesen vízzel megtölteni és mivel ebben az esetben a hideg hűtővizet az *a* csövön keresztül kell bebocsátanunk, a hűtőnek vízzel való megtöltése végett előbb a *b* csövön eresztünk vizet a hűtőköpenybe és a levegőnek kiszorítása után a hűtővizet bevezető gummicsovét a *b* csőről átszereljük az *a* csőre.

De a levegő a gummicsovék megcserélése nélkül is kiszorítható a hűtő köpenyéből és evégből nem kell egyebet tenni, mint a gummicsovét



¹ Az 1922. évi február hó 28-án tartott szakosztályi ülésen bemutatta N e u m a n n Zsigmond.

normálisan a hűtőre kapcsolni, tehát a vizet *a* csövön keresztül beereszteni és a hűtőt fölfelé fordítva tartani mindaddig, míg a levegő az ily módon fölfelé került *b* cső végén eltávozott. A most ismét helyére állított hűtővel elkezdhetjük az extrakciót. Mivel a hűtő rendszerint az első használat után vízzel telten szokott maradni, a levegőnek kiszorítása jóformán csak akkor válik szükségessé, amikor a hűtőt először használjuk.

A mondottak szerint, ha a hűtőt extrakciókor visszafolyó hűtőnek használjuk, akkor a már előzetesen vízzel megtöltött hűtőt az *a* csövön keresztül tápláljuk hűtővízzel, míg desztillációkor a hosszabb *b* csövön. Mivel a nagyobb fajsúlyú hideg víz felülről jön, az átmelegedett meleg víz pedig alul van: a hideg víz a köpeny fala mellett gyorsan letódulna anélkül, hogy a gőzt vezető csövet érintené; ezt elkerülendő a hűtővizet spirális forgó mozgásba hozzuk, amely örvénylő forgó mozgást a hideg hűtővíznek is követnie kell és így a gőzt vezető csövet kénytelen körüljárni, anélkül, hogy egyenesen letódulhatna.

Ebből a szempontból lényeges módosítása a hűtőnek abból áll, hogy a hűtővíz bevezetése a köpenybe, nem mint eddig, sugár irányban (radiálisan), hanem érintő szerint (tangenciálisan) történik, miáltal a hűtővíz a gőzcső körül örvénylő, spirálisan forgó mozgást végez és így jóval nagyobb utat tesz meg, mint a szokásos hűtőknél, tehát annak hűtőképessége jobban kihasználódik, ami alacsony víznyomásnál vagy kis mennyiségű vízkészletnél nagy előny. Hogy a víznek e forgó mozgását elérjük, úgy az *a*, mint a *b* cső végét derékszögben meghajlítjuk és az így nyert könyököt félköralakúra görbítjük. A módosított hűtőnél a vizet ki- és bevezető csövek kiálló részei a hűtőköpeny felső részén a gőzcsővel majdnem párhuzamosak és azok a hűtőköpeny külső falának kerületén nem is nyúlnak túl. A hűtő kezelése ezért nagyon előnyös, de törekenysége is jóval kisebb, mint a régebbi hűtőké, a hol a hűtővizet be- és kivezető csövek a hűtőköpenytől lent is, fent is oldalt elállnak.¹

¹ E módosított hűtőt különböző nagyságban és kivitelben Huber Sándor és Hábel Mátyas G. üvegtechnikusok készítik.

Aminok alkylezése sulfosavesterekkel.¹

Irta: Földi Zoltán.

Aminoknak sulfosavesterekkel való alkylezésével szemben az irodalom igen mostoha, holott a sulfosavesterek aminok alkylezésére általában épp oly alkalmasak, mint phenolaeterek előállítására. Ullmann és Werner² mutatták ki néhány példával azt, hogy a sulfosavesterek különösen harmadrendű aminok alkylezésére előnyösen használhatók. Legújabban Hahn és Walter³ a hexamethylentetramin szerkezetének felderítésénél használták fel a sulfosavesterek ama tulajdonságát, hogy harmadrendű aminokkal simán negyedrendű sókat adnak.

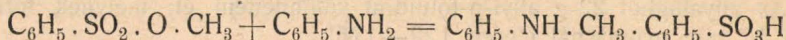
Kísérleteim célja az volt, hogy megállapítsam egyrészt, vajjon első-

¹ A „Chinoin“ gyógyszer- és vegyészeti termékek gyára r.-t. laboratóriumában készült dolgozat.

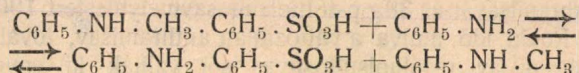
² Annalen, 327, 109 (1903).

³ Berichte 54, 1531 (1921).

és másodrendű aminok is épp oly egységes terméket adnak-e, mint a harmadrendűek, másrészt, hogy különböző aminoknak vizsgálataim körébe vonásával a sulfosavestereknek ez irányban való általános alkalmazhatósága felől tájékozást nyerhessek. Kísérleteim eredménye összefoglalva az, hogy a sulfosavesterek aminokkal épp oly kevésbé simán reagálnak, mint az alkylhalogének. Első- és másodrendű aminoknál ugyanis a reakció nem áll meg első fokon:



azért, mert a még változatlan elsőrendű amin a keletkezett másodrendű sőt még abban az esetben is, legalább részben, elbontja, midőn az elsőrendű amin gyengébb bázis, mint a másodrendű. E jelenség a következő reakció megfordíthatóságában találja magyarázatát:



Az ily módon szabaddá vált másodrendű amin a sulfosavesterral tovább reagál. Ennek folyamánaképp harmadrendű, sőt még negyedrendű sók is találhatóak a reakció végtermékei között. E kellemetlen mellékreakciókat részben háttérbe szoríthatjuk az által, hogy a kiindulási amint a sulfosavesterhez képest nagyobb fölöslegben vesszük; ennek viszont hátránya az, hogy az előbbi megfordítható reakció egyensúlyi állapota célunknak kedvezőtlen irányban tolódik el.

Míg a phenolok reakcióképessége sulfosavesterekkel szemben csökken akkor, ha a phenol savi jellege nő, addig hasonló összefüggést az amin lúgossága és reakcióképessége között nem találtam. Az alig bázisos diphenylamin és pyridin reakcióképesség tekintetében semmivel sem marad mögötte az anilinnak vagy methylanilinnak. A nagyobb molekulájú aminok azonban, mint pl. brucin, papaverin, már sokkal mérsékeltbben reagálnak.

A sulfosavesterek reakcióképességére vonatkozólag azt tapasztaltam, hogy az allylester a telített aliphás alkoholok estereit itt is, épp úgy, mint a phenoloknál, túlszárnyalja.

Kísérleti rész.

p-Toluidin és p-toluolsulfosavmethylester. 53 g p-toluidint és 93 g toluolsulfosavmethylestert óvatosan melegítettem; heves reakció esetén hűtöttem. A lúgos kémhatás eltünése után a nyers terméket vízben oldottam. Néhány nap múlva a kiindulási amin p-toluolsulfosavsója kristályosodik ki színtelen kockákban. Termelés 20 g. Olvadáspont 197°.

E test elsőrendű amin jellegét az analízisen kívül igazolja a diazotálási próba: 3 g anyagot diazotáltam és 1.1 g phenollal kapcsoltam (kupelláltam). A nyert azovegyület olvadáspontja 150°, a mi egyezik a p-toluolazophenol olvadáspontjával: 151°.¹

Az anyalúgból a másodrendű amint nitrosamin alakban különítettem el: a nyert nitrosamin súlya 22 g. Olvadáspontja többszöri átkristályosítás után 48—51°, a mi meglehetősen egyezik a methyl-p-tolylnitrosamin olvadáspontjával: 52—53°.²

¹ Berichte, 20, 905 (1887).

² Berichte, 24, 2081 (1891).

p-Toluidin és benzolsulfosavallylester. 53 g p-toluidint és 100 g benzolsulfosavallylestert acetonos oldatban melegítettem, miközben a változatlan p-toluidin benzolsulfosavsója ragyogó pikkelyekben kristályosodik ki. Termelés 28 g. Olvadáspont 201°. E testet, mint elsőrendű sót, az analízisen kívül a következőképp azonosítottam: 1·3 g-ot diazotáltam és 0·53 g p-toluidinnel kapcsoltam. A nyert diazaminotest olvadáspontja 115°. *Bernthsen* és *Goske*¹ a diazaminotest olvadáspontját 115—116°-nak adják meg.

Az anyalúgból 22 g allyl-p-toluidint különítettem el, melynek forráspontja 12 mm nyomásnál élesen 122—125°.

N-Methylanthranilsav. Abban a feltevésben, hogy a mellékreakciókat elháríthatom az által, ha olyan oldószert választok, melyből a kívánt termék oldhatatlansága folytán kicsapódik, e kísérletet benzolos oldatban végeztem. Az eredmény feltevésemet megerősítette.

27·4 g anthranilsavat és 38 g p-toluolsulfosavmethyllestert 100 cm³ benzolban forraltam. Rövid idő múlva a változatlan anthranilsav, továbbá a methyl és dimethylanthranilsav p-toluolsulfosavas sói válnak ki egymás mellett. A nyers termék methylalkoholos oldatából a változatlan anthranilsav p-toluolsulfosavas sója aetherrel kicsapható 20 g-nyi mennyiségben. Olvadáspont 227°. Ennek anyalúgjából a főterméket képező mono-methylanthranilsav csak nehéz munkával és nagy veszteséggel nyerhető ki tiszta állapotban, úgy hogy a methylanthranilsav elkülönítéséről lemondtam és megelégedtem a nyers methylanthranilsavban a mono-methylanthranilsav mennyiségének megállapításával.

E czélból 7 g-nyi nyers methylanthranilsavat sósavas közegben natriumnitrittel hoztam reakcióba. A methylanthranilsavból képződő nitrosamin szintelen tűkben kristályosodik. Termelés 4·6 g. Olvadáspontja aetheres oldatból petrolaetherrel kicsapva 126°. *Fortmann* szerint² a nitroso-methylanthranilsav olvadáspontja 128°. A nitrosaminból nyert szüredéket 2 g phenollal lúgos közegben kapcsoltam és eczetsavval való megsavanyítás után 2 g azotestet kaptam, melynek olvadáspontja methylalkoholból való átkristályosítás után 199—200°. E test a 4-oxy-azobenzol-carbonsav-(2'). Mint hogy e testet az irodalomban leírva nem találtam, azonosítás végett anthranilsavból phenollal való kapcsolással előállítottam. Elméleti termeléssel nyerhető és hosszú, vékony, sárga tűket képez. Olvadáspontja 203—250° és így az előbbi azotesttel való azonosságára kétségtelen.

E kísérlet eredménye tehát az, hogy az anthranilsavnak csak 50%-a alakult át methylanthranilsavvá, 39%-a változatlanul maradt és 11%-a magasabban methylált terméké alakult.

N-Diallyl-anthranilsav. Anthranilsavat és benzolsulfosavallylestert aequimolekuláris arányban acetonos oldatban forraltam. Rövid főzés után a változatlan anthranilsavnak benzolsulfosavsója válik ki meglehetősen mennyiségben. E test methylalkoholból átkristályosítva alig sárgás, finom tűket képez. Olvadáspontja 234°. Egy kis próba diazotálva és phenollal kapcsolva 202—203°-on olvadó ozyazobenzolcarbonsavat ad, ami a test elsőrendű só természetét bizonyítja.

Az acetonos anyalúgból az oldószert lepárolva, a maradékhoz nátrium-acetátoldatot öntöttem és aetherrel alaposan kivontam. Az aetheres oldatból több heti állás után pompásan fejlett, rhomboederekre emlékeztető kristá-

¹ *Berichte* 20, 928 (1887)

² *Journal f. prakt. Chemie* [2] 47, 400.

lyok válnak ki. E test a diallylanthranilsav. Termelés 15 g. Vízből átkristályosítva 86°-on olvad.

Methylanilin és p-toluolsulfosav-methylester. 53 g methylanilint acetonos oldatban 93 g toluolsulfosav-methylesterrel forraltam. Eközben ragyogó színtelen, erősen higroszkópos kristályok válnak ki nagy mennyiségben (40 g), melyek p-toluolsulfosavas trimethylphenylammoniumhydroxydnak bizonyultak. Olvadáspontja 159°. Nagyon könnyen oldódik vízben, alkoholokban, nehezen acetonban. Vizes oldata alkálihydroxydokkal csapadékot nem ad.

A negyedrendű só anyalúgójából meglúgosítással dimethylanilin nyerhető körülbelül 40 g-nyi mennyiségben. E dimethylanilin meglehetősen tiszta (vagyis methylanilinnel alig szennyezett); ugyanis 2 súlyrész ecetsavanhydriddel keverve csak 3° hőfokemelkedés mutatkozott.

Diphenylmethylamin. A diphenylamin igen hevesen reagál p-toluolsulfosav-methylesterrel. A reakció kivitele azonos azzal, melyet Ullmann¹ a diphenylaminnak dimethylsulfáttal való methylezésénél használ. A termelés igen jó: 16.9 g diphenylaminból 14 g diphenylmethylamin. E test gyengén sárgás olaj, melynek fajsúlya: $D_4^{15} = 1.056$. Methyl- és aethylalkohollal nem keveredik minden arányban.

A diphenylaminallal ellentétben hydroferrocyanssavval nehezen oldható csapadékot ad, melynek összetétele: $C_{13}H_{13}N \cdot 2H_4Fe(CN)_6$. E test színtelen, mikrokristályos port képez, mely vízben nagyon nehezen oldódik. Methylalkoholból apró tűkben kristályosodik. Fénnyel szemben meglehetősen érzékeny, néhány nap alatt bomlik fokozatosan erősödő kékülés közben.

Diphenylallylamin. Ugyanúgy állítjuk elő, mint a diphenylmethylamint. Míg azonban a diphenylmethylamin közönséges nyomás alatt bomlás nélkül desztillálható, addig a diphenylallylamin légköri nyomáson desztillálva észrevehetően bomlik, miközben sajátos jelenség következik be: a lecsapódó gőzök színtelen vagy alig sárgás cseppekké sűrűsödnek, melyek további lehűlés közben néhány perc alatt élénk bordópiros színt vesznek fel. E bordópiros párlat a forrponitig való újabb fölmelegítésre fokozatosan alig sárgás folyadékká halványodik vissza. 12 mm vákuum alatt a forrás-pontja 185—190°.

A diphenylallylamin gyengén sárgás, viszkózus olaj, a szokásos organikus oldószerekben oldható. Nem keveredik minden arányban methyl- és aethylalkohollal.

Hydroferrocyanssavval sósavas közegben a következő nehezen oldható csapadékot adja: $C_{15}H_{15}N \cdot H_4Fe(CN)_6$.

p-Toluolsulfosavas methylpyridinium. Pyridint és p-toluolsulfosav-methylestert aequimolekuláris arányban keverve óvatosan melegítettem. Miután a reakció megindult, exploziószerű hevességgel néhány másodperc alatt be is fejeződik. A nyersterméket amylalkohol és aceton keverékéből átkristályosítjuk. Olvadáspont 137°.

E pyridiniumsó rendkívül higroszkópos. Jellemző még rendkívüli oldhatósága chloroformban. Hasonlóképp jól oldódik alkoholokban és vízben.

Benzolsulfosavas allylpyridinium. Épp úgy állítható elő, mint a methylpyridinium. Annyira higroszkópos, hogy exsiccatorból kivéve azonnal elfolyósodik. Ennek következtében a nyerstermék további tisztítása nem sike-

¹ Annalen 327, 113 (1903).

rült. Sőt az olvadáspont-meghatározás is kivihetetlen. Oldhatósági viszonyai egyébként ugyanazok, mint a methylpiridiniuméi.

p-Toluolsulfosavas methylpapaverinium. 10 g papaverint, 5·7 g p-toluolsulfosavasmetyhlt és 15 cm³ chloroformot csőbe zárva, vízfürdőn néhány óráig melegítettem. Lehülés után a chloroformos oldatból a papaveriniumsó ligroinnal teljesen tisztán és quantitativ kicsapható. Olvadáspont 171°. Víz-ből 1 mol. kristályvízzel kristályosodik.

E test az isochinolinium-sóknál gyakran észlelt chromoisomériát mutatja. Az alig sárgás kristályok vízben szintelenül, chloroformban ellenben gyengén sárgán oldódnak. Megolvasztva az alig sárgás kristályok citromsárga olvadékokat adnak.

E papaveriniumsó alkáliakkal szemben nagyon ellenálló. Vizes oldatából tömény káliumcarbonáttal elbontatlanul kicsapható. Tömény ammóniából szintén bomlatlanul kristályosodik, és pedig szabályosan kifejlett, víztiszta, nagy kockákban.

Benzolsulfosavas allylpapaverinium. Előállítására úgy történik, mint a methylpapaveriniumé. Olvadáspont 175°. Víz-ből 2¹/₂ mol. kristályvízzel élénk citromsárga tűkben kristályosodik. A vízmentes kristályok halványsárgák.

Benzolsulfosavas allylbrucinium. 7·9 g brucint és 4 g benzolsulfosavallylestert benzolos oldatban csőbe zárva melegítettem. A benzolsulfosavas allylbrucinium kettős olvadáspontot mutat: 148—150° és 238°. Víz-ből, melyben jól oldódik, 3 mol. kristályvízzel kristályosodik; vizes acetontól szintelen, vízmentes tűkben nyerhető.

Benzolsulfamid alkylezése benzolsulfosav-allylesterrel. 54 g finoman porított benzolsulfamidnátriumot és 63 g benzolsulfosav-allylestert 200 cm³ benzollal forraltam. Kezdetben heves a reakció, később ellanyhul. Miután az alkálikus kémhatás (phenolphtaleinre) eltűnt, lehülés után kevés vizet és 20%-os nátronlúgot öntöttem hozzá és erősen kiaethereztem. Az oldószer eltávolítása után a maradékot vákuumban frakcionáltam. 180—190° között (11 mm nyomás alatt) sárgás, viszkózus olaj desztillál át; ez a benzolsulfodiallylamin. Fajsúlya: $D_4^{15} = 1\cdot086$.

A kiaetherezett lúgos vizes oldatot megsavanyítva, a kicsapódó ragacsos tömeget a változatlan sulfamid eltávolítása céljából vízzel néhányszor kifőztem. A visszamaradt olaj 10 mm-es vákuumban 197—199°-nál élesen forr. E test a benzolsulfon-allylamin. Hosszabb állás után kristályosodni kezd. E kristályok olvadáspontja 36°. Solonina¹ szerint a benzolsulfon-allylamin olvadáspontja 39—40°.

Végül megjegyzem még azt, hogy a sulfosavesterek cyánidokkal is simán reagálnak nitrilek keletkezése közben. A reakció kivitele épp úgy történik, mint azt Walden² az acetonitrilnek dimethylsulfattal való előállításánál megadja. A reakció a sulfosavesterek és cyánid között rendkívül heves; a termelések legtöbbször igen kielégítőek.

¹ Centralblatt 1899, II. 868.

² Berichte 40 3215 (1907).

Acylezett phenolcarbonsavak részleges elszappanosításakor jelentkező acylvándorlásról.

I. RÉSZ.

A para-di- β -resorcyilsav szintézise.¹

Irta: *Dr. Pacsu Jenő.*

Fischer E. és munkatársai a kristályos digallussavnak szintetikus előállítására három eljárást dolgoztak ki. Az első eljárás lényege abból áll, hogy 3,5-dicarbomethoxy-gallussavat tricarbomethoxy-galloylchloriddal kapcsolnak össze s a keletkezett termékből a carbomethoxy-csoportokat lehasítják.² A második módszer szerint a digallussavat úgy állítják elő, hogy a carbonylo-gallussavat kapcsolják össze tricarbomethoxy-galloylchloriddal és a reakziós termékből a carbonylo-gyököt, illetve a carbomethoxy-gyököt lehasítják.³ A harmadik eljárás szerint 3,5-diacetyl-gallussavat triacetyl-galloylchloriddal kondenzálnak s a keletkezett pentacetyl-digallussavból az acetyl-csoportok elszappanosítása után nyerik a kristályos digallussavat.⁴ Mindhárom eljárásnak közös végterméke van, még pedig a meta-digallussav. Ez annál meglepőbb, mivel az első és harmadik eljárás szerint előállított digallussavnak a para-származéknak kellene lennie, miután mindkét esetben a 4-es, — a carboxyl-csoporthoz viszonyítva para-helyzetű — hydroxyl-csoportnál történik a kondenzáció. Ez az intramolekuláris áthelyeződés egészen új és váratlan felfedezés volt, maga Fischer E. is csak későbbben jött rá, amikor az első eljárás szerint előállított s még para-digallussavnak ismertetett vegyületet diazomethánnal methylálta. Ekkor ugyanis a penta-methyl-meta-digallussavmethylestert⁵ nyerte, következésképpen a digallussavnak is a meta-származéknak kellett lennie.

Hasonló intramolekuláris eltolódás következett be akkor is, midőn a 3,5-diacetyl-gallussavnak benzoyl-származékát állították elő s a keletkezett 4-benzoyl-3,5-diacetyl-gallussav részleges elszappanosításakor a 3-benzoyl-gallussavat nyerték.

Fischer E. és munkatársai vizsgálataikat még a protocatechusav benzoyl-származékára is kiterjesztették és azt tapasztalták, hogy a 4-benzoyl-3-acetyl-protocatechusav részleges elszappanosításakor a benzoyl-csoport ebben az esetben is elvándorol a 4-es helyzetből és a 3-benzoyl-protocatechusav keletkezik.

Az aromás acyl-csoportnak ez a sajátos vándorlása még akkor is bekövetkezett, amidőn nem a szabad savakból, hanem azok methylesteréből indultak ki, valamint nem befolyásolta az sem, hogy az acetyl-csoportok lehasítása ammoniával, vagy alkáliakkal való kezelés útján alacsony hő-

¹ Dolgozat a budapesti kir. m. Pázmány Péter-tudományegyetem II. sz. vegytani intézetének laboratóriumából.

² E. Fischer, B. 41, 2890; E. Fischer és K. Freudenberg, Ann. 384, 242.

³ E. Fischer és K. Freudenberg, B. 46, 1127; E. Fischer, B. 46, 3280.

⁴ E. Fischer, M. Bergmann és W. Lipschitz, B. 51, 45.

⁵ F. Mauthner, Journ. f. prakt. Chem. [2] 85, 310.

mérsékleten, vagy pedig jégezetes oldatban híg savval való főzés útján történt.

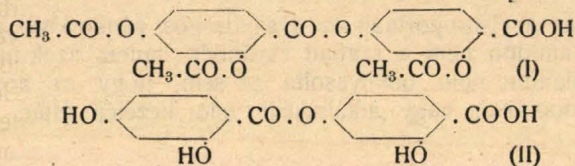
Az eddig ismert intramolekuláris áthelyeződéseknél az acyl-csoport rendszerint az oxygéntől a szénhez, illetve az oxygéntől a nitrogénhez, vagy megfordítva, vándorolt. A Fischer E. által fölfedezett intramolekuláris áthelyeződésnél az aromás acyl-csoport vándorlása két phenol-csoport között történik, melyek csak a carboxylhoz viszonyított helyzetükben különböznek egymástól, továbbá a vándorlás csak más acyl-csoportok (acetyl-, carbo-methoxy-) részleges elszappanosításakor következik be.

Fischer-nek ezen vizsgálatai folytán kétségtelenné vált a kristályos digallussav szerkezete, mely ezek szerint a depsidkötést a carboxyl-csoport-hoz viszonyítva meta helyzetben tartalmazza, viszont kérdésessé vált néhány régebben előállított didepsid szerkezete, így többek között az o-di- β -resorcylsavé is.

Bár valószínűnek látszott az a föltevés, hogy a Fischer-féle acyl-vándorlás csak abban az esetben következik be, ha a phenol-csoportok egymással szomszédos helyzetben vannak, amint ezt Bergmann és Dangschat¹ a β -resorcylsav benzoyl-származékaira vonatkozó vizsgálataiból következtetni lehet, mégis szükségesnek tartottam a másik lehetséges di- β -resorcylsavnak, a para-származéknek előállítását az acetyl-származékon keresztül megkísérelni egyrészt azért, hogy ezáltal a di- β -resorcylsavak szerkezete végleg eldöntötté váljék, másrészt azért, hogy a régebbi, általánosan használt carbomethoxy-származékok helyett a csak néhány esetben, legújabban alkalmazott acetyl-származékoknak használhatóságát az általános depsid-szintézis szempontjából megvizsgáljam.

A szintézis kiindulási anyagául a β -resorcylsav (2,4-dioxybenzol-1-carbonsav) szolgált, melyből eczetsavanhydrid és pyridin segítségével diacetyl- β -resorcylsavat állítottam elő, amelynek káliumsójából alacsony hőmérsékleten, híg nátronlúggal való óvatos elszappanosításakor a 4-es helyzetben levő acetyl-csoport lehasítható. Az így nyert 2-acetyl- β -resorcylsav azonos a Bergmann és Dangschat által ismertetett vegyülettel, melynek szerkezete azáltal bizonyítható, hogy a diazomethánnal való methylálás után nyert 2-acetyl-4-methylaether- β -resorcylsavmethylesterből nátronlúggal való teljes elszappanosításakor a már ismert p-methoxy-salicylsav keletkezik.

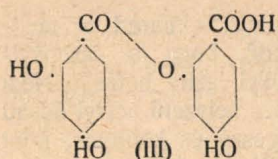
Diacetyl- β -resorcylsavból phosphorpentachlorid- vagy thionylchloriddal a megfelelő savchloridot állítottam elő és ezt a 2-acetyl- β -resorcylsavval kondenzáltam s a reakciótermékből a triacetyl-p-di- β -resorcylsavat elkülönítettem. (I.)



Ebből a vegyületből az acetyleket híg ammoniával való kezelés által hasítottam le, midőn a kristályos p-di- β -resorcylsavat (II) nyertem. Ugyanez a vegyület keletkezett akkor is, midőn az acetylek elszappanosítását forró jégezetes oldatban, híg sósavval való főzés útján végeztem. Hogy a kelet-

¹ B. 52, 371.

kezett didepsid valóban a para-származék, azt bizonyítja az a tény, hogy reacetyláláskor, melyet chloroformos oldatban pyridin és ecetsavanhydrid



segélyével végeztem, ismét az eredeti triacetyl-p-di- β -resorcylsavat nyertem. Az általam előállított p-di- β -resorcylsav tehát izomérje a Fischer E.¹ által — a monocarbomethoxy- β -resorcylsavnak phosphorichloriddal történt kondenzációja után keletkezett dicarbomethoxy-di- β -resorcylsavnak részleges elszappanosítása útján — már régebben elő-

állított o-di- β -resorcylsavnak (III) s attól különösen vízben való oldhatatlanságában különbözik.

Kétségtelen tehát, hogy a jelen esetben az aromás acyl-csoport nem vándorolt el eredeti helyzetéből.

A para-di- β -resorcylsavból diazomethánnal való kezelés után egy szépen kristályosodó vegyület, valószínűleg a 4'-methylaether-p-di- β -resorcylsavmethylester állítható elő.

Végül előállítottam még a 2-acetyl- β -resorcylsavnak és benzoylchloridnak alacsony hőmérsékleten történt kondenzációja után nyert 4-benzoyl-2-acetyl- β -resorcylsavnak methylesterét, melyből részleges, óvatos elszappanosítás után az acetyl-csoportot akartam lehasítani. Míg a protocatechusav megfelelő származékánál ez a reakció a benzoyl-csoport vándorlása közben végbemegy,² addig a jelen esetben, amikor tehát a phenol-csoportok nincsenek szomszédos helyzetben egymással, a legenyhébb elszappanosítási eljárás során nyert termék is β -resorcylsavmethylesternek bizonyult, vagyis ebben az esetben az acetyl-csoport nem hasítható le a 2-es helyzetből anélkül, hogy a 4-es helyzetben levő benzoyl egyidejűleg, sőt esetleg még előbb is le ne hasadna.

Vizsgálataim eredményeként most már végérvényesen meg lehet állapítani, hogy egyrészt az általános depsid-szintézis szempontjából a kényelmesebben előállítható acetyl-származékok előnyösen pótolják a régebben általánosan használt carbomethoxy-származékokat, másrészt a Fischer-féle acylvándorlás a phenolcarbonsavaknál csakis abban az esetben következik be, ha a két phenol-csoport egymással ortho-helyzetben van, más esetben pedig elmarad.

Ami pedig e jelenségnek az okát illeti, föltételezem, hogy az a carboxyl-csoportnak bizonyos lazító hatásában keresendő. Az a tény ugyanis, hogy a polyoxycarbonsavak legmagasabb acetylszármazékainak részleges elszappanosításakor mindig a carboxyllal para-helyzetű phenol-csoportnál hasad le igen könnyen az acetyl-csoport, azt bizonyítja, hogy a carboxyl-csoport bizonyos lazító hatást („auflockernde Wirkung“) fejt ki a vele szemben álló hydroxyl-csoportra s az a tendenciája, hogy ebben a phenol-csoportban az oxygen a hydrogenhez legyen kapcsolva, azaz a csoport ne legyen esterifikálva. Hogy az így szabaddá tett phenol-csoportot mégis esterifikálhatjuk, valamilyen aromás savchloriddal, ez csak azért történhetik meg, mert a szomszédos phenol-csoport, tehát a carboxyl-csoporthoz viszonyítva meta helyzetű hydroxyl, esterifikálva van. Mihelyt ez utóbbit elszappanosítjuk, a carboxyl lazító hatása a para helyzetű, esterifikált hydroxyl-csoportra teljes erővel életbe lép, s az esterifikáló aromás acyl-csoport lehasad és át-

¹ Ann. 384, 233.

² E. Fischer stb. B. 51, 77

vándorol a szomszédos — a carboxylhoz viszonyítva meta helyzetű — phenol-csoporthoz, ahol, úgy látszik, a carboxyl-csoport lazító hatásának nincs oly nagy mértékben kitéve.

Hogy pedig a β -resorcylsav típusú vegyületeknél elmarad az acyl-vándorlás, ennek oka valószínűleg abban keresendő, hogy a carboxyl-csoport mellett levő hydroxyl meggyengíti a carboxyl lazító hatását. Nem szünteti meg, mert a diacetyl-vegyületben itt is a para helyzetű acetyl hasad le részleges elszappanosításkor, bár nem oly egységesen és könnyen, mint a megfelelő gallussav- és protocatechusav-származéknál, hanem annyira lecsökkenti, hogy a para-származékok is állandókká válnak. Ennek a feltetésnek igazolása céljából vizsgálataimat kiterjesztettem a pyrogallolcarbon-savra (2,3,4-trioxybenzol-1-carbonsav), ahol adva van az acylvándorlás feltétele, a hydroxyl-csoportok ortho helyzete, de egyszersmind benne foglaltatik a molekulában a β -resorcylsav-típus is, vagyis a carboxyl-csoporttal szomszédos szénatom phenol-csoportot tartalmaz, ami pedig megakadályozza az acylvándorlást.

Kísérleti rész.

2,4-diacetyl- β -resorcylsav. A kiindulási anyagul szolgáló 2,4-dioxybenzol-1-carbonsavat, vagy β -resorcylsavat A. Bistrzycki és St. v. Kostanecki¹ eljárása szerint némi módosítással úgy készítettem, hogy 100 g resorcin és 500 g KHCO_3 keverékéhez egy liter vizet öntöttem és visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban 70—80^o-os vízfürdőn két óráig melegítettem. A széndioxid fejlődésének megszűnése után az oldatot rövid ideig szabad lángon forraltam, majd kihűlni hagytam. A vöröses sárga folyadékot nagyobb lombikba öntve addig adtam hozzá kis részletekben tömény sósavat, míg a széndioxid fejlődése meg nem szűnt. A β -resorcylsav amorf alakban kiválik s néhány órai hideg helyen való állás után könnyen leszűrhető. A vízzel jól kimosott nyers terméket forró vízben feloldottam, csontszénnel szintelenítettem és gyorsan megsűrtem. Kihüléskor az oldatból hosszú, fehér tűk alakjában válik le a β -resorcylsav, melyet 100^o-on 1 mm nyomás alatt P_2O_5 fölött szárítottam.

A β -resorcylsav olvadáspontjára vonatkozólag az irodalomban eltérő adatokat találunk.² Különböző szerzők 194^o és 213^o közt más és más olvadáspontot adnak meg. Az általam előállított β -resorcylsav 194^o-on heves gázfejlődés közben vörös folyadékká olvadt s ez megegyezik Blomstrand adatával. Termelés 72 g. Vizes oldata vaschlorldtól intenzív vörösibolya színeződést ad.

A β -resorcylsav teljes acetylálását úgy végeztem, hogy 50 g β -resorcylsavra 100 g czezsavanhydridet öntöttem és jeges vízzel való hűtés közben 90 g pyridint csepegtettem hozzá. Az így keletkezett tiszta oldatot 18 órán át szobahőmérsékleten állani hagytam, majd híg, jéggel hűtött kénsavba csurgattam. A leváló olaj csakhamar megszilárdult s ezt szűrés után híg kaliumbicarbonatoldatban feloldtam. A csekély mennyiségű barnaszínű oldhatatlan anyagról leszűrve, a tiszta szűrletet híg sósavval megsavanyítottam, mire hófehér, amorf-alakban leválik a diacetyl- β -resorcylsav. Néhány órai 0^o-on való állás után leszűrtem és vízzel jól kimosam. A terméket forró

¹ B 18, 1985.

² l. c.

vízfürdőn methylalkoholban feloldtam és kezdődő zavarodásig meleg vízzel elegyítettem. Lassú kihüléskor csillogó lapokban leválik a diacetyl- β -resorcyll-sav, melyet 1—2 mm nyomásnál P_2O_5 fölött megszáritottam. Termelés 70 g, azaz az elméletinek 91⁰/₀-a. Az ily módon előállított termék azonos a Bergmann és Dangschat¹ által eczetsavanhydrid és zinkchlorid segítségével előállított diacetyl- β -resorcyllsavval s azzal minden tulajdonságában megegyezik. O. p. 136—137 C⁰. Vizes alkoholos oldata vaschloriddal nem színeződik.

2,4-diacetyl- β -resorcoylchlorid. E vegyület előállítása céljából 15 g finoman porított, száraz diacetyl- β -resorcyllsavat 30 cm³ száraz chloroformban suspendáltam és 15 g (1¹/₁₀ mol) gyorsan porított phosphorpentachloridot adagoltam hozzá. Csekély hőmérsékletemelkedés mellett heves hydrogenchloridfejlődés indul meg s az anyag nagy része feloldódik. 40—50⁰-os víz-fürdőn történő félórás melegítés után tiszta oldatot nyertem, melyet a csekély változatlan PCl_5 -ről leöntve, a chloroformot és a képződött phosphoroxychloridot alacsony hőmérsékleten, vacuumban ledestilláltam. Az edényben gyengén sárgás, sűrű olaj marad vissza, mely hűtő keverékben sem szilárdul meg. Tisztítás céljából a terméket kevés chloroformban oldottam és petroleumaetherrel kicsaptam. Ezt a műveletet néhányszor ismételve, a chloridot tiszta állapotban nyertem. A vegyület nedvesség iránt igen érzékeny, óra-üvegen kis idő múlva megdermed s részben savvá alakul vissza. Ezért a tisztítási műveletet gyorsan kell végezni s a savchloridot vacuumexsiccatorban kell tartani.

Ugyanezt a terméket kapjuk akkor is, ha a diacetyl- β -resorcyllsavat ötszörös mennyiségű thionylchloriddal enyhén melegítjük s a heves gázfejlődés megszűnése után nyert tiszta oldatot vacuumban, alacsony hőmérsékleten lepároljuk. Termelés mindkét eljárás szerint igen jó.

0.2106 g anyagra elfogyott 8.4 cm³ ¹/₁₀ n.-ezüstnitrát-oldat (H. Meyer módszere szerint).

$C_{119}HO_5Cl$ (256.53) képlet alapján számított érték:

$$Cl = 13.82\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$Cl = 14.14\%$$

A diacetyl- β -resorcoylchlorid 10 mm nyomás alatt 173⁰-on forr, azonban a desztillálólombik tartalmának nagy része elbomlik és elszenesedik. A chlorid vízbe cseppentve lesüllyed, majd rövid idő múlva heves reakció és hőfejlődés közben diacetyl- β -resorcyllsavvá alakul.

2,4-diacetyl- β -resorcyllsavanilid. E vegyület amorfi alakban azonnal kiválik, ha a savchlorid aetheres oldatát feles mennyiségű anilinnak aetheres oldatával elegyítjük. Az aether elpárolgása után visszamaradt anyagot a feles anilinnak eltávolítása végett híg sósavval, majd vízzel jól kimostam és megszáritottam. Nagyon sok forró vízből selymes fényű, finom tűkben kristályosodik. Szűrés után vacuumexsiccatorban P_2O_5 fölött szárítottam. Termelés quantitativ.

0.1407 g anyag adott: 0.3358 g CO_2 -ot és 0.0614 g H_2O -et.

0.2173 g anyag adott: 8.95 cm³ nitrogént (752 mm és 21 C⁰)

$C_{17}H_{15}O_5N$ (313.13) képlet alapján számított értékek:

$$C = 65.15\%; H = 4.83\%; N = 4.47\%$$

¹ l. c.

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 65.09\% ; H = 4.88\% ; N = 4.61\%$$

A diacetyl- β -resorcylsavanilid 126—127 C^o-nál élesen, szintelen folyadékává olvad. Alkoholban, benzolban, acetonban és chloroformban hidegen is nagy mértékben oldódik. Forró víz és ligroin nehezen oldják, aetherben és petroleumaetherben oldhatatlan. Acetonos vizes oldatból az aceton elpárolgása után selyemfényű tükben válik le.

Triacetyl-para-di- β -resorcylsav. E vegyület előállításához szükséges 2-acetyl- β -resorcylsavat a 2,4-diacetyl- β -resorcylsavból oly módon állítottam elő, amint azt Bergmann és Dangschat¹ közleményükben ismertetik, azzal a különbséggel, hogy a számított mennyiségű nátronlúgot nem a diacetyl- β -resorcylsav vizes suspensiójához, hanem káliumsójának jéggel hűtött, vizes oldatához csurgattam hozzá.

Ez a módosítás a termelési hányadot kedvezően befolyásolja. A vegyület egyébként ugyanazokat a sajátságokat mutatja s minden tulajdonságában megegyezik Bergmann és Dangschat praeparatumával.

A 2-acetyl- β -resorcylsavnak diacetyl- β -resorcoylchloriddal való összekapcsolását a következőleg végeztem:

200 cm³-es, jól záró becsiszolt üveg dugóval ellátott kémszeres üvegben 4.9 g (1 mol) 2-acetyl- β -resorcylsavat 25 cm³ vízmentes acetonban feloldottam, majd jég és só keverékével —15^o C-ra lehűtöttem. Az oldathoz most kis részletekben, kezdődő jégkiválásig lehűtött, 25 cm³ n.-nátronlúgot (1 mol) csepegtettem. Ha a hőmérséklet a lúg hozzáadása után ismét —15^o-ra süllyedt, akkor további 25 cm³ erősen lehűtött n.-nátronlúgot és 6.42 g diacetyl- β -resorcoylchloridnak (1 mol) 10 cm³ vízmentes acetonban való oldatát öntöttem hozzá. Ezt a műveletet 3—3 részletben, két perc alatt, a kémszeres üveg heves összerázása közben végeztem. A hőmérséklet +5^o-ra emelkedik s az oldat közömbös kémhatásúvá válik. A vízzel azonnal erősen felhígított oldatból n.-sósav hozzáöntése után sűrű olaj válik le, mely az edény falához tapad és —20^o-on sem szilárdul meg. Néhány órai hűtőkeverékben való állás után a folyadékot az edényből kiöntöttem, az edény falához tapadt nyúlós, ragadós terméket vízzel néhányszor kimostam, majd acetonban feloldottam. Az acetonos oldathoz hűtés közben 30 cm³ KHCO₃-oldatot adtam és 15 percig erősen összeráztam. A rázás után vízzel erősen felhígított, csak kissé zavaros oldathoz híg sósavat öntünk, mikor is teljes zavarosodás keletkezik, melyet az olajos leváló termék okoz, amely azonban 12 órai 0^o-on való állás után szilárd halmazállapotú lesz. A szűrés és vízzel való kimosás után nyert nyersanyag kevés acetylben szegényebb kondenzációs terméket is tartalmaz, amelytől a triacetyl-p-di- β -resorcylsavat nehéz elválasztani. A szabad didepsid előállításához nem szükséges e nyersterméknek további tisztítása, de ha tiszta állapotban akarjuk megkapni a triacetyl-származékot, akkor úgy járunk el, hogy a nyersanyagot kevés jégcetben feloldjuk és vizet adunk hozzá. Az olajos leválás miatt tejszerű zavarosodást mutató anyaghoz ekkor addig öntünk acetont, míg ismét tiszta oldatot nyerünk. Az oldatot magára hagyva, az aceton lassan elpárolog s a triacetyl-p-di- β -resorcylsav szilárd halmazállapotban válik le. Ezt a műveletet négyszer, ötször megismételve, sikerül a savat tiszta, kristályos állapotban

¹ l. c.

elkülöníteni. Termelés a 90° -on 1 mm nyomás alatt P_2O_5 fölött szárított anyagból 4.5 g, azaz az elméletinek 43% -a.

0.1477 g anyag adott 0.3109 g CO_2 -ot és 0.0534 g H_2O -et.

$C_{20}H_{16}O_{10}$ (416.13) képlet alapján számított értékek:

$$C = 57.67\%; \quad H = 3.87\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 57.41\%; \quad H = 4.04\%$$

Az acetyl-csoportok meghatározása céljából 1.0024 g pontosan lemért anyagot 20 cm^3 n.-nátronlúggal egy órán át állani hagytam, majd az oldatot főlős mennyiségű phosphorsavval megsavanyítottam s 150 — 160° -os olajfürdőbe állítva, ledesztilláltam. A desztillálást 20 — 20 cm^3 víz hozzáadása után még kétszer megismételtem s a párlatot phenolphthaleinnal indikálva, $n/10$ nátronlúggal megtitráltam. Elfogyott 71.8 cm^3 $n/10$ nátronlúg, míg számítás szerint 72.26 cm^3 -nek kellett volna.

A vegyület rosszul kifejlődött prizmákban kristályosodik és 151 — 153° -on előzetes zsugorodás mellett szintelen folyadékká olvad meg. Alkoholban és acetonban, valamint eczetesterben, jégezetben és chloroformban könnyen oldódik. Aetherben és eczetsavanhydridben kissé nehezebben oldódik, forró benzol jól oldja, míg petroleumaetherben és vízben oldhatatlan. Oldataiból nem kristályosodik, víz hozzáadása után olajosan válik le s csak huzamosabb állás után szilárdul meg. Methylalkoholos oldata ferrichlorid-oldattól nem színeződik. Híg kaliumbicarbonat-oldatban pezsgés közben könnyen feloldódik.

para-di-β-resorcylsav. A triacetyl-p-di-β-resorcylsav részleges elszappanosítását a következőképpen végeztem:

I. 2 g anyagot 5 cm^3 jégezetben forró vízfürdőn feloldottam és 8 cm^3 5 n.-sósavat adtam hozzá. A tiszta oldat néhány perc múlva zavarosodni kezd az alaktalan módosulatban kiváló p-di-β-resorcylsavtól. Félórai melegítés után az elszappanosítás befejeződött s a depsid 0° -on való állás után tökéletesen kiválik. A nehezen szűrhető terméket vízzel jól kimostam és 100° -on 1 mm nyomás alatt P_2O_5 fölött megszáritottam. Termelés 0.8 g, vagyis 57% -a az elméletinek.

II. 5 g triacetyl-származékot 20 cm^3 vízben suspendáltam és jeges vízzel való hűtés közben, kis részletekben 20 cm^3 5 n. ammoniumhydroxyddal (6 mol) elegyítettem. Két órai szobahőmérsékleten való állás után a sötétszínű oldatot sósavval megsavanyítottam és a kiválott kocsonyás, csak nehezen szűrhető alaktalan terméket szűrés után vízzel jól kimostam, majd ugyanúgy szárítottam, mint az előbbi. Termelés 2.1 g, azaz 60% -a a számítottaknak.

Az alaktalan depsidet a kristályos állapotba úgy vihetjük át, hogy 2—3 g-ot 200 — 300 cm^3 élénk forrásban levő vízbe viszünk és addig öntünk hozzá további forralás közben jégezetet, míg egészen tiszta oldatot nyerünk. Lassú kihülés után a depsid igen finom, túalakú kristályokban válik ki s e kristályok a felhasznált oldószer mennyisége és a kihülés időtartamától függően a mikroszkop alatt különböző képet mutatnak. Leggyakoribb az a kép, ahogy a felkelő napot szokás ábrázolni, elég gyakran, különösen gyorsabb lehüléskor az igen finom tűk összekuszálva, csomókba állanak össze. Lassúbb lehüléskor a jobban kifejtett, nagyobb tűk csillagokat,

vagy rozettákat képeznek. A kristályosítást még kétszer megismételve, egészen tiszta, fehér terméket kaptam, mely levegőn megszárítva sem tartalmaz kristályvizet. Az analízisre felhasznált anyagot 1 mm nyomás alatt 100°-on P_2O_5 fölött szárítottam.

0·1190 g anyag adott: 0·2523 g CO_2 -ot és 0·0383 g H_2O -et.

$C_{14}H_{10}O_7$ (290·08) képlet alapján számított értékek:

$$C = 57·91\%, H = 3·47\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 57·82\%, H = 3·60\%$$

A depsid 206 C°-on (211 C° korr.) heves pezsgés közben elbomlik és vörössárga folyadékká olvad. Acetonban, jégecetben és methylalkoholban igen könnyen, eczetesterben és aetherben kissé nehezebben oldódik. Benzolban, chloroformban, széntetrachloridban, valamint petroleumaetherben oldhatatlan. Híg kaliumbicarbonat-oldatban elég könnyen feloldódik, sósavval való megsavanyításkor terjedelmes, kocsonyás alakban válik le, a mi valószínűleg arra vezethető vissza, hogy amorf állapotban vizet köt meg. Methylalkoholos oldata ferrichlorid-oldattól ugyanolyan intenzív vörösbolya színeződést ad, mint a β -resorcylsav.

A p-di- β -resorcylsav a Fischer E.¹ által dicarbomethoxy-di- β -resorcylsavból előállított o-di- β -resorcylsavtól (kb. 210 C° korr.) különösen abban különbözik, hogy míg az orthovegyület forró vízben könnyen oldódik, addig a para-származék úgyszólván teljesen oldhatatlan.

A p-di- β -resorcylsav *reacetylálásakor* ismét a triacetyl-p-di- β -resorcylsav keletkezik, a mi azt bizonyítja, hogy a részleges elszappanosításkor a β -resorcoyl-csoport nem vándorolt el eredeti helyzetéből.

1 g száraz depsidet 5 cm³ chloroformban suspendáltam és 1·1 g eczetsavanhydridet adtam hozzá. Ezután jeges vízzel való hűtés közben 1·5 g pyridint csepegtettem hozzá, amikor azonnal tiszta oldatot nyertem. Szobahőmérsékleten 18 órai állás után a vörösbarna oldatot néhány cm³ chloroformmal felhígítottam és a pyridin eltávolítása végett választó tölcserben híg sósavval, majd vízzel összeráztam. A chloroformnak vacuumban alacsony hőmérsékleten történő elpárologtatása után visszamaradt fehér, szilárd anyagot 10 cm³ acetonban feloldottam és annyi $KHCO_3$ -oldatot adtam hozzá, hogy sem olajos kiválás, sem pedig kristályos káliumsó-kiválás ne következék be. Félórai rázógépen való erős rázás után a tiszta oldatot 60–80 cm³ vízzel felhígítottam s a csak alig zavaros oldatot n/2-sósavval gyengén megsavanyítottam. A leváló, tejes zavarodást okozó olaj 0°-on néhány órai állás után kristályosodni kezd. Szűrés és vízzel való mosás után az anyagot vacuumban P_2O_5 fölött megszárítottam. Termelés 1·1 g, azaz 76%-a a számítottnak.

Vizes acetonból való néhányszori átkristályosítás után az anyag 152°-on olvad és a triacetyl-p-di- β -resorcylsav sajátosságait mutatja. A kétféle úton előállított anyag keveréke minden depressio nélkül, szintén 152–153°-on olvad meg.

4'-methylaether-para-di- β -resorcylsavmethylester: 1·5 g p-di- β -resorcylsavat 20 cm³ absolut aetherben suspendáltam és hűtés közben 3 cm³ nitroso-methylurethánból és 2 cm³ 25%-os methylalkoholos KOH-ból fejlesztett

¹ Ann. 384, 233.

szükséges 4-benzoyl-2-acetyl- β -resorcylsavat ugyanazon eljárással készítettem benzoylchloridból és 2-acetyl- β -resorcylsavból, mint a triacetyl-p-di- β -resorcylsavat komponenseiből. A kondenzációt alacsony hőmérsékleten, —18 C⁰-on végeztem és a sósavval leválasztott terméket tisztítás céljából híg KHCO₃-oldatban feloldottam, mikor az esetleg keletkezett anhydridszerű tisztátalanságok nem oldódnak. A sósavval leválasztott anyagot forró eczetsavban oldottam, majd kihülés után kezdődő zavarodásig vízzel elegyítettem. Azonnal megindul a kristályosodás, melyet 0⁰-ra való hűtéssel tökéletesítettem. A leszűrt és vízzel jól kimosott anyagot 100⁰-on 1 mm nyomás alatt P₂O₅ fölött szárítottam. Termelés igen jó, 93⁰/₀-a az elméletinek. Az így előállított anyag ugyanazt az olvadáspontot, (148—149⁰) és ugyanazokat a sajátságokat mutatja, mint a Bergmann és Dangschat¹ által pyridin és benzoylchlorid segítségével előállított vegyület, a termelés azonban lényegesen jobb s az előállítási mód is kényelmesebb, mint ez utóbbi esetben, ahol a benzoylchlorid nagyrésze a savcsoporthoz kapcsolódik.

Az ester előállítása céljából 1·5 g száraz 4-benzoyl-2-acetyl- β -resorcylsavat 10 cm³ absolut acetonban feloldottam és ehhez részletekben, hűtés közben 2 cm³ nitrosomethylurethánból és 1·2 cm³ 25⁰/₀-os methylalkoholos KOH-ból fejlesztett diazomethán aetheres oldatát öntöttem. Szobahőmérsékleten 2 órai állás után a feles diazomethántól sárgaszínű oldatot vacuumban bepároltam. A visszamaradó szintelen olaj csakhamar kristályosan megmerevedik, melyet ezután 10—12 cm³ forró methylalkoholból átkristályosítottam. Erősen fénytörő, szépen fejlett hatszöges prizmákban kristályosodik. Termelés 1·3 g.

0·1201 g anyag adott: 0·2857 g CO₂-ot és 0·0478 g H₂O-et.

C₁₇H₁₄O₆ (314·11) képlet alapján számított értékek:

$$C = 64·95\%, H = 4·49\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 64·88\%, H = 4·45\%$$

Az ester 99—100⁰-on élesen olvad. Acetonban eczetestemben, chloroformban és benzolban könnyen oldódik, methylalkohol, ligroin és aether kissé nehezebben oldja, míg petroleumaetherben csaknem oldhatatlan.

β -resorcylsavmethylester. A 4-benzoyl-2-acetyl- β -resorcylsavmethylesterből az acetyl-csoport nem hasítható le anélkül, hogy egyidejűleg a benzoylgyök le ne hasadna.

Ha 3 g estert 80 cm³ acetonban feloldunk és 25 cm³ 1·5 n.-ammoniumhydroxyddal elegyítve, 20 óráig szobahőmérsékleten állni hagyjuk, a kivett próba víztől erősen megzavarosodik annak jeléül, hogy az acetyl lehasadása nem történt meg. Ha az elszappanosításhoz 5.-n-ammoniumhydroxydot alkalmazunk, akkor négy órai szobahőmérsékleten való állás után víz hozzáadásakor zavarodás nem mutatkozik. A tiszta oldatot híg sósavval megsavanyítottam és vacuumban, alacsony hőmérsékleten 10—20 cm³ térfogatra bepároltam. A leváló olaj 0⁰-on való rövid idei állás után megszilárdul. A leszűrt anyagot híg kaliumbicarbonát-oldattal kezeltem s az oldatlanul maradt estert szűrés és vízzel való mosás után kevés methylalkoholból víz hozzáadása által kikristályosítottam. Analízis céljából a

¹ l. c.

kristályosítást megismételtem s a fehér tűkben leváló anyagot P_2O_5 fölött, 1 mm-es vacuumban megszáritottam. Termelés 1·2 g.

0·1593 g anyag adott: 0·3331 g CO_2 -ot és 0·0686 g H_2O -et. $C_8H_8O_4$ (168·06) képlet alapján számított értékek:

$$C = 57·12\%, H = 4·79\%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 57·04\%, H = 4·81\%.$$

Az analízis szerint a vegyület $C_8H_8O_4$ összetétellel bír, tehát a 4-benzoyl-2-acetyl- β -resorcylsavmethylester elszappanosításakor a töményebb ammoniumhydroxyd nemcsak az acetyl-, hanem a benzoyl-csoportot is lehasítja s az így keletkezett termék a β -resorcylsavnak methylestere.

Az ester 121—122°-on élesen olvad, methylalkoholban, aetherben, acetonban és eczetesterben nagyon könnyen, forró benzolban jól oldódik. Ligroin csak nehezen oldja, míg petroleumatherben oldhatatlan.

Egy új mikrovoltaméter.¹

Irta: Dr. Proszk János.

Egy elektrochemiai kérdés tanulmányozása kapcsán kis elektromosság-mennyiségeket kellett meghatároznom. Néhány coulombnyi elektromosságnak néhány milliampère-nyi intenzitás mellett mintegy százaléknyi pontossággal való méréséről lévén szó, mindenekelőtt azokat a módszereket tettem tanulmány tárgyává, melyek e czélnak megfelelni látszottak.

Első helyen említendők Bose és Conrat,² akik az ezüstvoltaméteres módszert dolgozták ki e czélra. Eljárásuk lényege abban állott, hogy katodként a szokásos platinacsésze helyett mintegy 1—2 cm hosszú, vékony platinadrótot alkalmaztak s az arra leválasztott ezüst súlyát Nernst-féle mikromérleggen határozták meg. Eltekintve attól, hogy a súlymérések, különösen pedig a subtilis mikromérleggel való bánás a módszert igen körülményessé teszik, hátránya az, hogy segítségével maximálisan csupán kb. 2 coulombnyi elektromosságot lehet meghatározni s hogy az áram intenzitását is csak szűk határok között változtathatjuk. A katodnak Bose és Conrat által megadott méretei mellett az alkalmazható legnagyobb intenzitás kb. 0·1 milliampère-t tesz ki, amit a felület növelésével fokozhatunk ugyan, de csak egy, a mikromérleg által megszabott határig.

Ezen az eszközön kívül az irodalomban még két mikrovoltaméter ismertetését találjuk. Mindkettő higanyos volumvoltaméter s így használatuk jóval kényelmesebb, mint az előbbié. Ezek elseje Lehfeldt³-tól származik, aki egy merőlegesen felállított szűk kapillárist úgy tölt meg higanyval, hogy a két részre szakított higanyfonál közötti néhány tizedmilliméter hosszú csőrészletet mercuronitrát-oldat foglalja el. Az alsó higanyfonalat katodul kapcsolva, áramáthaladásakor annak hosszúsága növekedik, a felső pedig csökken, ami a közékük zárt elektrolytfontalnak fölfelé való eltolódását eredményezi. Ez az eszköz csak hosszú ideig tartó igen kis intenzitású áramoknál

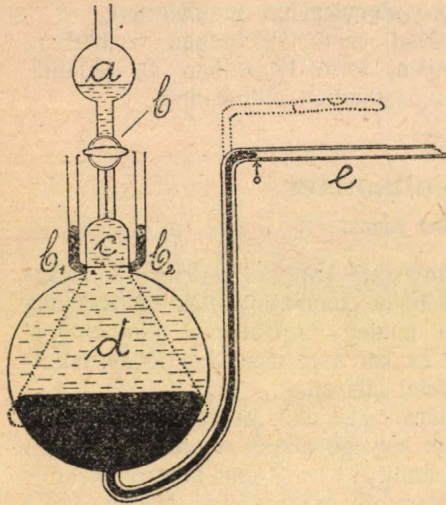
¹ Dolgozat a budapesti Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem III. sz. Chemiai Intézetéből.

² Zeitschr. f. Elektrochemie XIV. 86. (1908.)

³ Jahrb. d. Elektrochemie IX. 26.

használható. Egy 2 mm^2 keresztmetszetű csőnél például a maximális áram intenzitás csupán 0.3 milliampère-re rúg, a meniscus eltolódása pedig egy óra alatt ugyanezen intenzitás mellett mindössze 0.0061 mm -t tesz ki. Jóval érzékenyebb eszköznek látszik a C. T. R. Wilson¹ által szerkesztett ugyancsak higanyos mikrovoltaméter, melynek alap gondolata az, hogy egy katodul alkalmazott higanycsepp átmérőjének megnövekedése mikroszkop segítségével igen pontosan mérhető. Nevezett szerző közlései szerint e módszer néhány tízmilliomod coulombtól egészen egy coulombig alkalmazható.

A kitűzött célnak — mint látható — ezen eszközök egyike sem felelt meg. Még legjobban az ezüst mikrovoltaméter közelítené meg, esetleg



a Nernst-Farup²-féle káliumezüst-cyanidos eljárással kombinálva. Mint-hogy azonban ennél az eljárásnál inkább a mikromérleg az a tényező, amely a módosításnak határt szab, ez irány-ban nem kísérleteztem. Miután rövid ideig a jód-voltaméterrel³ is próbálkoztam, — sajnos eredménytelenül — folytatom csak az alábbiakban ismertetendő mikrovoltaméterhez.

Az eszköz megszerkesztéséhez az az alap gondolat vezetett, hogy kellő érzékenységu mikrovoltaméter, melynél az áram intenzitása is kissé tágabb határok között változtatható, csak gáz-volumen-voltaméter lehet. Gáz-voltamétereket, mint technikai eszközöket már régóta használnak, precíziós eszközként való alkalmazásuk azonban számos nehézségbe ütközött. A leg-

számottevőbb eredményt ez irányban Stafford-Hatfield⁴ érte el hydrogen-voltaméterével, melyet megfelelő shunt-tel mellézkárlatban alkalmazva, elsősorban technikai áramfogyasztásmérőnek szánt ugyan, amely azonban közvetlen kapcsolással precíziós eszközzül is használható. Ezen

eszköz érzékenysége meglehetősen nagy $\left(\text{kb. } \frac{5 \text{ o. r.}}{\text{coulomb}} \right)$ emellett azonban hibája, hogy a mérőcsőben összegyűlő gáz nyomása a kísérlet alatt el nem hanyagolható mértékben növekedik. Ez a nyomásváltozás pedig legkevésbé akkor hanyagolható el, ha az összes nyomás sem nagy, mely utóbbi körülmény viszont annál inkább teljesítendő, minél inkább kívánjuk az érzékenységet növelni. Az érzékenység növelésére itt t. i. más mód nem áll rendelkezésre, mert a gázgyűjtő cső keresztmetszete egy bizonyos határon túl nem csökkenthető anélkül, hogy annak a veszélynek ne volnánk kitéve, hogy abban a gázbuborékok, az elektrolyt mindenkori viscositása folytán nem gyülekeznek kellőleg.

Az általam használt készüléknél (I. rajz) elsősorban éppen ezzel a

¹ Cambridge Proceedings. 1919.

² Zschr. f. Elektrochemie VIII. 569. (1902.)

³ V. ö. Kreider: Physikalische Zeitschr. 6. 582. (1905.)

⁴ Zschr. f. Elektrochemie XX. 547. (1914.)

körülménnyel számoltam, midőn azt dilatométerre képeztem ki. A 40⁰/₀-os foszforsavval és higannyal töltött készülékbe „b₁” és „b₂”-nél egy-egy rövid platinadrótból álló elektrod van beforrasztva. Ha már most ezek segítségével a foszforsavon áramot küldünk keresztül, egészen közömbös, hogy a fejlődő durranógáz teljes egészében a „c” térben gyülik-e fel, vagy pedig részben az elektrodokon buborékok alakjában tapadva marad, mert a gáz térfogata a vízszintesen elhelyezett skálával ellátott „e” kapillárisban lévő higanyfonál eltolódásából olvasható le. A „b”-nél felforrasztott csap a felgyült gáznak időnkénti kibocsátására való, az „a” pipetta pedig a megtöltéshez szükséges. A „c”-vel jelzett hengerded rész térfogata az elektrodokig kb. 1 cm³ s előnyös, ha az minél alacsonyabb, tehát nagyobb keresztmetszetű. A „d” gömb köbtartalma kb. 25—30 cm³, az „e” egyenletes keresztmetszetű, kapilláris belső átmérője kb. 2 mm, hossza pedig 25 cm s így térfogata közelítőleg szintén 1 cm³, mint a gáz befogadására szolgáló „c” tér.

Az eszköz használata igen egyszerű. A higanymeniscus eltolódása a megfelelő csőszakasz átlagos keresztmetszetével szorozva, a gáz térfogatát adja, melynek most már csak hőmérsékletét és nyomását kell ismernünk, hogy a redukciót elvégezvén, abból az áthaladt áram mennyiségére következtethessünk.

Hogy a gáz hőmérsékletét mindenkor meghatározhassuk, a készüléket csaknem „b” csapig állott vízzel telt hengerpohárba mártjuk, melybe tizedfokokra osztott hőmérő is merül. Thermostat alkalmazása fölösleges, mert ha a rendszer hőmérséklete a kísérlet alatt meg is változik, feltéve, hogy annak kitágulási együtthatóját ismerjük, az ebből származó hiba könnyen kiküszöbölhető. Minthogy azonban a rendszer állaga a kísérlet kezdetén és végén nem egészen ugyanaz, a kitágulási együttható értéke némi változásnak van alávetve. A kiszorított higany helyét ugyanis a nagy kitágulási együtthatójú gáz foglalja el, még pedig a kísérlet folyamán mind nagyobb mértékben. Az általam használt készüléktágulási együtthatója, midőn az csak foszforsavoldatot és higanyt tartalmazott (higanyfonál a skála elején) 3·6 o. r.-el, midőn a „c” tartó kb. félig gázzal volt töltve (higanyfonál a skála közepén) 3·9 o. r.-el és végül midőn ez utóbbi csaknem egészen gázzal volt töltve (higanyfonál a skála végén) 4·2 o. r.-el volt egyenlő. Sem az együttható, sem annak változása tehát nem nagy, mely utóbbi körülmény abban leli magyarázatát, hogy a folyadéktöltés térfogatához képest a maximális gáztöltés térfogata is kicsiny. Különben magának az együttható értékének csökkentése is lehetséges volna, még pedig azáltal, ha az összes folyadéktöltés, különösen pedig a higanytöltés térfogatát kisebbítenők pl. azáltal, hogy az edénynek nem gömb, hanem lapított ellipsoid, vagy még inkább olyan alakot adnánk, mint azt a rajzon látható pontozott vonal feltünteti. A készüléket vízfürdő helyett, ha erre módunk van, olvadó jégbe is mártthatjuk s ilyenkor természetesen ez a korrekció teljesen elmarad.

A gáz nyomásának meghatározásánál viszont a barométerálláson kívül természetesen azt a túlnyomást is figyelembe kell vennünk, amely alatt a gáz áll. Ez a túlnyomás nincsen ugyan egészen szigorúan definiálva, még pedig főként amiatt, hogy a kísérlet alatt a foszforsav oszlopmagassága kissé csökken, a higanyoszlop magassága pedig nő, továbbá hogy talán a mérőkapilláris sem mindig teljesen vízszintes,¹ a hiba azonban, melyet el-

¹ Hogy a mérőcsövet könnyen és biztosan vízszintesre állíthassuk, arra kis csőlibellát forraszthatunk, amint az a rajzon pontozott vonallal fel van tüntetve.

követhetünk, az adott elrendezés és méretek mellett mégis alig nagyobb néhány higanymilliméternél, ami, lévén a túlnyomás maga is tekintélyes nagyságú (100 mm), az átlagos összes nyomás (860 mm) mellett bizvást elhanyagolható.

Mindezeket egybevetve, az így megszerkesztett durranólég-voltaméter kis elektromosságmenntiségek mérésére már akkor is alkalmasnak volna mondható, ha százalékos hibája a közönséges durranólég-voltaméter hibáját meg nem haladja, ami pedig teljes bizonyossággal föltehető.

I. táblázat.

t	p	1 coulomb = v_0 mm ³				Jegyzet
+ 13·34	849·9	176·5	177·8	177·9	177·9	$i = 0·0040$ amp.
+ 13·64	849·9	178·1	179·2	179·5	179·2	
± 0·00	849·9	176·5	176·5	175·8	—	
± 0·00	849·9	174·5	177·8	175·8	177·9	
± 0·00	846·4	175·8	178·2	177·2	177·6	
± 0·00	846·4	178·8	178·2	178·2	177·9	
		176·8	177·8	177·5	178·2	
Közéértékben = 177·3						$\frac{v_0}{q} = 52·8$ mm

A készülék állandói közül a mérőcső kaliberhibájának, továbbá a kitégülni egyíthetőnek és az állandó túlnyomásnak a meghatározása igen egyszerű. Az érzékenységek vagyis az egy coulombnak megfelelő meniscus-eltolódásnak meghatározásáról még röviden meg kell emlékezni. Az egy coulombnak megfelelő durranógáz mennyisége, elmélet szerint, mint ismeretes, 0·174 normál cm³-t tesz ki. Ha a mérőcsövet térfogat szerint kalibráltuk, az áthaladt áram mennyisége ezen az alapon kiszámítható volna ugyan az

II. táblázat.

t	p	$\Sigma \frac{v}{q}$ mm	Ag. mg.	Coulombok száma	1 coulomb =		
					$\frac{v}{q}$ mm	$\frac{v_0}{q}$ mm	v_0 mm ³
+ 18·25	855·5	918·0	20·52	18·354	50·0	52·8	175·9
± 0·00	849·7	558·6	13·12	11·738	47·6	53·2	177·2
+ 18·73	856·2	1097·3	24·34	21·771	50·4	53·1	176·9
Közéértékben						53·0	176·5

egy coulombnak megfelelő eltolódással egyetemben, de ezáltal végeredményben hallgatóságosan az ezüstvoltaméter esetleges abszolút hibáját vinnők be számításunkba. Eppen ezért sokkal megfelelőbbnek látszott direkt módszerrel eljárni, vagyis az eszközön áthaladt áramintegrált pontos galvanométer és chronométer segítségével meghatározva, a térfogatnövekedést, illetőleg a meniscus-elmozdulást megfigyelni. Az áramintegrálnak ily módon való meghatározása azonban eleinte némileg bizonytalannak látszott, még pedig

azért, mert az áram intenzitása nem volt eléggé állandó. Ez utóbbi ugyanis a bekapcsolás után rövid ideig csökkent s csak később vált annyira állandóvá, hogy a mérésre gondolni lehetett volna. Miután ez a jelenség, mely azzal hozható összefüggésbe, hogy gázbuborékok az elektrodokon tapadva maradnak s annak amúgy is kicsiny felületét tekintélyesen kisebbítik, kisebb-nagyobb mértékben minden egyes bekapcsolásnál bekövetkezett, kénytelen voltam az időmegfigyeléseket mozgó meniscuson megejteni, ami által a mérési bizonytalanság egy kissé fokozódott. Ezen mérések eredményei az I. táblában vannak feltüntetve, míg a II. tábla egy megfelelőleg módosított méretű ezüst-voltaméterrel, a III. tábla pedig egy ezüst-mikrovoltaméterrel való összehasonlítás eredményeit tartalmazza. Ezen két utóbbi mérés kivételére vonatkozólag megjegyzem még, hogy az ezüstvoltaméter katodja egy meghajlított, kb. 1 mm vastag platinadrótból állott, melyre kb. 20 mg ezüstöt

III. táblázat.

1 coulomb = 1·118 mg Ag = v_0 mm ³	Jegyzet
178·2	$p = 850 \text{—} 860 \text{ mm}$
177·2	$t = 13 \text{—} 15 \text{ C}^0$
179·5	$i = 0·0008 \text{ ampère}$
174·2	—
175·8	Ag = kb. 2 mg
174·2	—
170·5	Mikromérleg érzékeny-
168·6	sége: 32—34 o. r.
180·2	—
175·2	—
172·4	$\frac{v_0}{q} = 52·1 \text{ mm}$
K. é. 174·5	

választottam le, az ezüst-mikrovoltaméter pedig Bose és Conrat előírása szerint készült s attól csak abban különbözött, hogy a katod egy kb. $\frac{1}{2} \text{ cm}^2$ felületű platina foliából állott, melyhez egy vékony platinakampó volt hegesztve. A mérlegelést az első esetben egy megfelelő érzékenyséű analytikai mérlegen, második esetben pedig egy általam improvizált Nernst-féle nikromérlegen végeztem. Az ezüst-voltaméterrel való kalibrálásnál, miután az általam használt készülékkel egyhuzamban csupán mintegy 4—5 coulombot lehetett mérni, szükségessé vált a higanyfonálnak többször a zérusponttra való visszabocsátása s így ezeknél a méréseknél a hiba egy részét ezen leolvasási hibák összege teszi ki. A mikrovoltaméteres mérések eredményeinek hibájában természetesen a mikromérleg hibája dominál s éppen ezért az egyes adatok jóval nagyobb ingadozást mutatnak, mint akár az ezüst-voltaméteres, akár az ampèreméteres módszer adatai. Az ez utóbbi két módszer szolgáltatta adatok középértékeiből vettem tehát középértéket, hogy az egy coulombnak megfelelő durranógáz valószínű térfogatának, valamint az ennek megfelelő meniscus-eltolódásnak vagyis a készülék érzékenységének birtokába jussak. Az egy coulombnak megfelelő durranógáz normál-

térfogata így 0.1769 cm^3 -nek adódott, szemben a theoretikus 0.1740 cm^3 -rel. A mikrovoltaméter érzékenysége pedig, ugyancsak középértékben: 52.9 redukált millimétert tett ki.

Mint hogy pedig az eszközön áthaladó áram intenzitása néhány tizedmilliampéretől kb. 20 — 30 milliampéreig veszély nélkül változtatható, láthatjuk, hogy az előbbieken ismertetett mikrovoltaméter a kitűzött czélnak valóban megfelel.

A chlorophyll és a növényi asszimiláció.

Írták: *Vági István* és *dr. Fehér Dániel*, adjunktusok a m. kir. bányász- és erdőmérnöki főiskolán.

A növénytársadalom életének egyik legfontosabb mozzanata az *asszimiláció*; ezen a kémiai folyamaton épül fel a növény növekedése, táplálkozása, szóval mindaz, amit röviden a növény életének nevezünk.

Tágabb értelemben *asszimiláció* alatt olyan fiziológiai folyamatot foglalnunk össze, mikor valamely élő lény a saját testét alkotó kémiai vegyületektől eltérő tápláló anyagokat neki megfelelő vegyületekké alakítja át. Ennek a fordítottja a *disszimiláció*, mikor valamely élő lény, legtöbbször a különböző mozgásaihoz szükséges hőenergia nyerése czéljából az asszimilált tápanyagokat szétbontja, disszimilálja.

A növényi asszimiláció alatt szűkebb értelemben azt a folyamatot értjük, mikor a zöld növény a levegő széndioxydjából, a gyökerek által fölvevett vízből és az ebben oldott tápsókból, tehát kimondottan szervesen tápanyagokból megfelelő hő- és fényintenzitás mellett a chlorophyll nevű zöld plazmatikus festőanyag jelenlétében neki alkalmas szerves vegyületeket készít. Ezen folyamat alatt tehát a levegő széndioxydját felveszi és helyette oxigént bocsát ki.

Ez a jelenség szervesen bekapcsolódik a lélegzés folyamatába, mikor az állat és a növény oxigént vesz fel és széndioxydot bocsát ki.

Az asszimiláció még ma is a legnehezebben megoldható problémák egyike. Ez a jelenség konokul daczol még ma is minden megoldási kísérlettel, és daczára a hosszú időn keresztül, különösen pedig az utolsó két évtizedben végzett beható kutató munkának, a kérdés teljes tisztázása még mindig nem sikerült.

Ingenhous 1779-ben, Theodor de Saussure pedig 1804-ben arra jöttek rá, hogy a növények szájadék-nyílásain széndioxyd-gáz tűnik el és helyében egy másik gáz, az oxigén távozik el a zöld levélből, tehát a növény a levegő széndioxyd-, illetve széntartalmát a saját czéljaira felhasználja. Ez a két kutató ugyanekkor jött rá arra is, hogy a növény a széndioxydot csak akkor tudja felhasználni, ha zöld részei vannak, amelyben egy zöld festőanyag, a chlorophyll foglal helyet, mely viszont csak kellő hő- és fényintenzitás mellett tudja ezt a most vázolt feladatát elvégezni.

Miután a mikroszkópiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a chlorophyllt tartalmazó, ú. n. *chloroplasztokban* és körülöttük, viszonylag nagyszámú keményítő-szemcse keletkezett, kézenfekvő volt a következtetés, hogy a keményítő és a széndioxyd felvétele között összefüggésnek kell lennie.

A chloroplasztokat legnagyobb számban a lomblevelek ú. n. *pallisd-sejtjeiben* találjuk, ahol számuk mm^2 -ként 3 — 4 százezer is lehet. A pallisd-

sejtek alatt az ú. n. *szívacsos parenchym*-sejtek vannak elhelyezve, melyek már inkább az asszimilált szerves anyagok elvezetésére szolgálnak és csak másodsorban szolgálják az asszimiláció feladatát. A fenyők tűiben a tipikus pallisád-sejteket gyakran az ú. n. *karós pallisád*-sejtek helyettesítik (például Pinus-ok).

Tekintettel arra, hogy a keményítő kémiai összetétele a $(C_6H_{10}O_5)_n$ képletnek felel meg, még a hidrogén jelenlétét is számba kell venni, ami csak úgy lehetséges, ha a már említett három tényezőt (széndioxid, fény, hő) kívül még a gyökerek által felvett és a zöld levelekhez szállított víz is hozzájárul.

A kutatók egy része elsősorban a chlorophyll kémiai összetételét igyekezett kideríteni. Ehhez az első lépés volt magának a zöld festőanyagnak, a chlorophyllnak tiszta állapotban való előállítás.

A chlorophyll-szemcse (az ú. n. protoplaszt) maga áll a plazmatikus alapanyagból, a *strómából*, amelybe a „grana“-nak nevezett szemcsék alakjában rakódik le a zöld festőanyag: a *chlorophyll*. A chlorophyll kémiai vizsgálata terén a legfontosabb eredményeket Willstätter kutatásainak köszönhetjük, akinek vizsgálatai e téren legtöbb eredménnyel jártak. Természetesen előtte sem hiányoztak kutatók, akik az ő vizsgálatainak útját egyengették, így Berzelius (1838), Mulder (1844), Morot (1849), Verdeil (1851), Frémy (1860—77), Schunck (1891), Hoppe-Seyler (1879), Stoklasa (1908), Marchlewski (1895), Nencki (1896), Gautier (1909), Etard (1909) stb., stb.

A chlorophyll előállításánál extrakcióval a chloroplastokból a zöld festékanyagon kívül még egy sárga festék is kioldódik és Stookes már 1864-ben spektroszkopiai vizsgálatok alapján gyanította, hogy a chlorophyll és az őt kísérő sárga festékek több komponensből állanak. Feltevését azonban bizonyítani nem tudta. Az újabb kutatók, s közöttük elsősorban Willstätter vizsgálatai alapján bizonyossá vált, hogy a zöld festőanyag, a chlorophyll, négy komponensből, nevezetesen: *a*- és *b*-chlorophyllból (zöld), *xanthophyll*ből (sárga) és *carotín*ből (piros) áll.

Az extrahálás alkalmával mind a négy komponens oldatba mehet, azonban egymáshoz való viszonyuk az oldószerrel függ.

Ha például jól szárított csalánleveleket 85 tf-%-os acetonnal, vagy 90%-os alkohollal szivattyús tölcserben extrahálunk, akkor mind a négy komponens átmegy és az oldat erősen fluoreszkál. Ebből az oldatból az egyes komponenseket úgy választjuk el, hogy az oldatot petrolaetherrel és vízzel keverjük, mikor is a petrolaether eltérő fajsúlyánál fogva külön réteget fog alkotni. Ha már most a petrolaetherreteget 92% methylalkohol-oldattal összerázzuk, akkor a methylalkoholba átmegy a *b*-chlorophyll és a *xanthophyll*, míg a petrolaetherben visszamarad az *a*-chlorophyll és a *carotín*.¹

Friss állapotban lévő levelek megközelítőleg 0.2% *a*-chlorophyllt, 0.075% *b*-chlorophyllt, 0.033% *xanthophyll*t és 0.0160% *carotín*t tartalmaznak. Willstätter vizsgálatai szerint a *Picea excelsa* tűiben, 1 kg

¹ Az acetonos oldatból a komponenseket Willstätter szerint még olyan módon is leválaszthatjuk, hogy ezt választó-tölcserben aetherrel és vízzel összekeverjük és az aetherreteget a választó-tölcserből eltávolítjuk. Többszöri vízzel való mosás után az aetheres oldat egy részét erős methylalkoholos kálilúggal, vízzel és kevés aetherrel összerázzuk, amikor egy vizes és egy aetheres réteget nyerünk. A vizes lúgos réteg a chlorophyllt, az aetheres réteg pedig a sárga festékeket tartalmazza. Ha már most az aether petrolaetherrel és 90% methylalkohollal keverjük, akkor ez utóbbiba átmegy a *xanthophyll*, az előbbiben pedig visszamarad a *carotín*.

mennyiséget véve alapul, 2·51 g chlorophyll van, melyből 1·87 g az *a*-, 0·67 g pedig a *b*-komponensre esik, az *Aesculus hypocastaneum* 1 kg súlyú száraz levele 9·93 g chlorophyllt, és pedig 7·16 g-ot az *a*-komponensből, 2·77 g-ot pedig a *b*-komponensből tartalmazott. Kísérleti adatok azt bizonyították, hogy a növényeknél az *a*- és a *b*-komponens közötti viszonyszám megközelítőleg állandó, vagyis 1 molekula a *b*-komponensre, 3 molekula pedig az *a*-komponensre esik.

A carotin és a xanthophyll arányszáma szintén megközelítőleg állandó, és pedig: 1 mol. carotinra kb. 1·51 mol. xanthophyll esik.

Az *a*-chlorophyll összetétele $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, míg a *b*-chlorophyll képlete $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$. Ebből látható, hogy a két komponens között csak H_2O a különbség. A vas teljesen hiányzik a chlorophyll képletéből, ami annál meglepőbb, miután exakt kísérleti alapon már be van bizonyítva, hogy a chlorophyll kifejlődése teljesen elmarad, ha a növény tápanyagaiban a vas hiányzik.¹ A vas tehát minden valószínűség szerint a chlorophyll képződésénél katalizátor. Egyébként a chlorophyll magnéziumtartalma miatt az elégségnél 4·5% hamut hagy hátra.

Az *a*-komponens, ha aether-petrolaether keverékéből kikristályosítjuk, hosszú lándzsaszerű lemezeket képez, melyek kékes-fekete színűek és könnyen porrá őrölhetők. Absolut alkoholban, 90% alkoholban, aetherben, acetonban, chloroformban és szénkénegben nagyon könnyen oldódik, azonban 80% methylalkoholban még melegítve is majdnem oldhatatlan. Aethylalkoholos oldata zöldes és vörös színben fluoreszkál, tömény aetheres oldata kék színű.

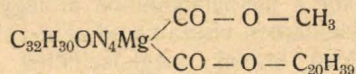
A *b*-komponens kevésbé oldódik; alkoholos oldata tompazöld, aetheres oldata világoszöld színű. Petrolaetherben úgyszólván teljesen oldhatatlan, absolut alkoholban és aetherben, forró methylalkoholban, chloroformban, szénkénegben és acetonban könnyen oldódik.

A *b*-komponens sötét-feketés zöld por, mely 120—130 C^o-on, míg az *a*-komponens 117—120 C^o között nehezen folyó tömeggé olvad.

A két komponens spektruma nagyon eltérő. Mert az *a*-komponens 7 belső abszorpciós szallagot és egy szélső szallagot, addig a *b*-komponens 9 belső és egy szélső szallagot mutat. A nyers chlorophyll-oldat abszorpciós spektruma 7 jellemző sávot ad a vörös és ibolya mezőben.

A chlorophyll szerkezete csak bomlási termékeinek, az ú. n. *porphyrinek*-nek oxidációja és redukciója folytán vált ismeretessé.

Willstätter vizsgálatai alapján tudjuk, hogy az *a*-chlorophyll $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ egy kettős ester, mely

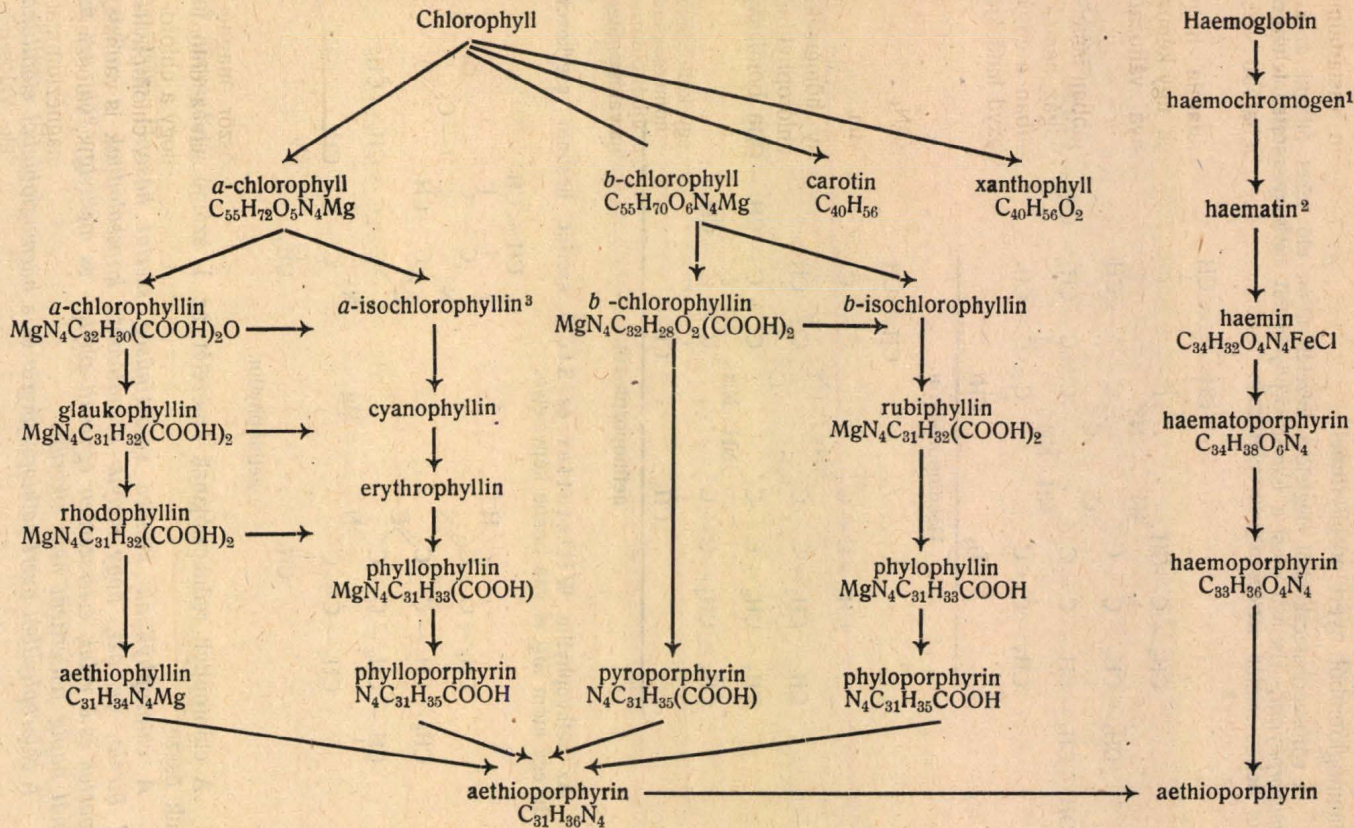


képletnek felel meg, vagyis az *a*-komponensből két carboxyl-csoport van, melyek a methylgyökekkel és a phytollal esterszerszerűen kapcsolódnak, míg a harmadik carboxyl-csoport laktam-alakban van benne a strukturában. A phytol kapcsolata a Willstätter által felfedezett *chlorophyllaze*² segítségével

¹ Ha a vas nincsen kellő mennyiségben képviselve a növény tápanyagaiban, akkor a levelek elsárgulnak és egy pathologikus jelenség áll be, amelyet „chlorosis” névvel jelölnek.

² A chlorophyllaze majdnem az összes zöld növényeken előfordul, azonban a levelek kiszáradásánál elveszíti a hatását.

I. táblázat. A chlorophyll és a haemoglobin lebontásának vázlata.



^{1, 2} A haemochromogen és a haematin pontos összetétele még nem biztos.

³ A vízszintes → azt jelenti, hogy a vele egy fokon álló „iso“-termék empirikus képlete azonos.

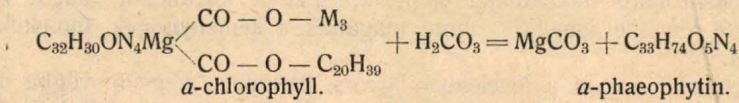
porphyrin azonosságát minden kétséget kizáróan bizonyítja azt a szoros összetüggést, mely kémiai szempontból az állati vörösvértestesekéé alap-

anyaga, a *haemoglobin*¹ és a növényi zöld festőanyag, a *chlorophyll* között fennáll, a lényeges különbség csak az, hogy a haemoglobin vastartalma helyett a chlorophyllban magnéziumot találunk.

A chlorophyll kémiai szerkezetének megközelítő ismerete lehetővé tette, hogy ennek az asszimilációnál játszó fontos szerepét behatóbb vizsgálat alá vegyék.

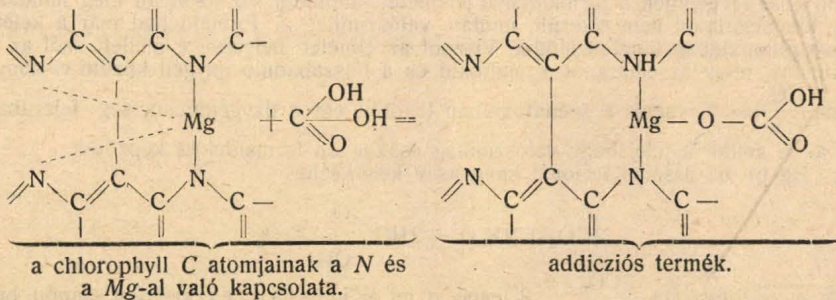
Willstätternek és Stollnak annyit már sikerült kimutatnia, hogy az asszimiláció folyamata alatt a chlorophyll 4 komponensének úgy kémiai összetétele, mint ezeknek egymáshoz való numerikus viszonya változatlan marad.

Hogy a chlorophyll és a széndioxyd közötti összefüggést jobban ismerjék, az említett két kutató oldatban levő chlorophyllt széndioxydgáz hatásának tett ki. Az aetherikus oldatban nincs változás, mihelyt azonban a chlorophyll vizes kolloidális oldatban van, a chlorophyllból széndioxyd hatására *magnéziumcarbonat* és *phaeophytin* keletkezik:



Mielőtt azonban a magnéziumcarbonat kivállana, alacsony hőmérséklet és a széndioxyd egy bizonyos koncentrációja mellett a chlorophyllból és a széndioxydból egy addicziós vegyület keletkezik, melynek a bomlásából azután a fent levezetett két vegyület jön létre.

Ezt az addicziós vegyületet Willstätter úgy nyerte, hogy egy kolloidális chlorophyll-oldatba 0 C° mellett CO₂-gázt vezetett be, az egészet 0 C° hőmérsékletű alkoholba öntötte, mikor a chlorophyll és széndioxyd addicziós terméke újból chlorophyllra és széndioxydra bomlott. A chlorophyll és a szénsav addicziója valószínűleg a következőképpen megyen végbe:

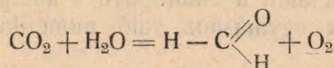


Miután a vizes kolloidális oldatban a széndioxyd legelőször magnéziumcarbonatot választ le, úgy joggal feltehetjük, hogy a szénsav a chlorophyll molekulájába a magnéziumnál lép be. Tekintettel arra, hogy a chloroplastok plazmatikus alapanyagában, a strómában a kolloidális chlorophyll-komponenseken kívül még más fehérje, esetleg *lecithin*-kolloidok is vannak, melyek a chlorophyllt a széndioxyd erős behatása ellen megvédik, valószínű, hogy az asszimiláció folyamata először a szénsavnak a magnéziummal

¹ A haemoglobin pontos empirikus képletét még nem ismerjük. Valószínű, hogy a vérben friss állapotban levő haemoglobin összetétele a kémiai úton a vérből nyert haemoglobinétől is eltér.

való kapcsolatával kezdődik. Viszont valószínűleg a chlorophyll és a szénsav addicziós vegyülete sem egyszerre képződik, hanem a szájadéknyíláson belépő széndioxid a vízzel először szénsavat alkot, mely most a chloroplastok alapanyagát képező és bizonyára NH_2 -csoportokat tartalmazó fehérjékkel: $\text{NH}_2\text{H}_2\text{CO}_3$ addicziós vegyületeket hoz létre, melyekből azután a chlorophyll magnéziuma a H_2CO_3 -csoportot lekapcsolja.¹

Bayer elmélete szerint az asszimiláció legelső terméke



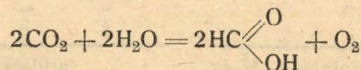
egyenlet szerint, *formaldehid* és *oxygén*. A formaldehid 6 molekulájának kondenzációja folytán azután $6\text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ *szőlőcukor (dextroz)* keletkezik. A szőlőcukormolekulák a továbbiak folyamán egy-egy molekula vizet veszítenek és a $n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - n\text{H}_2\text{O} = n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ egyenlet szerint a *keményítő* molekuláját képezik. Ezt a folyamatot magát meg éppen olyan kevésbé ismerjük, mint magának a keményítőnek molekuláris összetételét.

Az egész folyamat a levelekben gyors ütemben megyen végbe úgy, hogy tulajdonképpen a *keményítő az első optikailag és mikrokémiailag kifogástalanul kimutatható terméke az asszimilációnak*. A növény a keményítőt mint kolloidális anyagot, mely a plazmán és a sejtmembránon nem hatolhat át, ilyen formában nem használhatja fel, hanem a *diasztáze*: $2[n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)] + n \times \text{H}_2\text{O} = n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ képlet szerint vízben oldható cukorrá, *maltózá* alakítja át. A keményítő, maltoze alakjában vándorol (tranzitorikus keményítő) és ott, a hol a növény felhasználja, vagy raktározza, ismét keményítőre transformálja vissza.

Hogy a Bayer-féle hypothesis teljesen megfelelő legyen, igyekeztek az asszimiláló zöld levelekben a formaldehid jelenlétét kimutatni. Ez azonban még mindeideig kifogástalanul nem sikerült, miután valószínűleg a formaldehid már a keletkezése pillanatában kondenzálódik. Viszont az elmélet helyessége mellett szól az a körülmény, hogy az elhasznált széndioxid és a felszabaduló oxigén közötti viszony-

szám $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$, vagyis a széndioxidban lekötött egész oxigénmennyiség felszabadul, a mi annak a jele, hogy valószínűleg csakugyan formaldehid képződik.

Ha pl. az asszimilációnál hangyasav keletkezne:



akkor a viszonyszám $\frac{2\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 2$ lenne, a mi Willstädter kísérleti alapon beigazolt megfigyeléseivel határozottan ellentétben van.

A legújabb elméletek szerint a formaldehid először a chlorophyll és a szénsav addicziós vegyületeiből keletkezik, olymódon, hogy a levelek által elnyelt fény kémiai munkát végez, s ezáltal a szénsav molekuláiban az atómkok átcsoportosítását idézi elő, formaldehid-peroxydot alkotva.

¹ Miután a chlorophyll pontos strukturképletét még nem ismerjük, a fenti képletek csak feltevések.

nem képes. A chlorophyll maga mint festőanyag egy élő plazmatikus alpanyaghoz, a strómához van kötve és így egészen bizonyos, hogy az élő chloroplastokban az asszimilációhoz a plazma életenergiája is hozzájárul, melynek a megismerése még sok vizsgálatot kíván. Schroeder újabban Bayer elméletének a helyességét is kétségbe vonja. Szerinte az $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$ viszonyszám nem bizonyítja feltétlenül a formaldehyd keletkezését.

Wurms er „Recherches sur l'assimilation chlorophylène“ cz. legújabb munkájában abból indulván ki, hogy az asszimilációnál képződő oxygen a chlorophyllal nem érintkezik, mert máskülönben ezt oxydálná, az asszimiláció menetéről új hypothézist állít fel, a mely szerint a fény hatása alatt a chloroplastokban egy test energiadúsabb testté alakul át és a chlorophyll mint sensibilizátor működik, a mennyiben ezt a photochemiai reakciót a spektrum látható részében lehetségessé teszi, miáltal energiefel szabadulás közben a kevesebb energiát tartalmazó test képződik és a felszabaduló energia az, a mely a széndioxydot bontja. Az előbbi két reakció állítólag a plasmában kell hogy lefolyjon, miután az oxygen a chlorophyllal nem érintkezhet. Ennek az új gondolatmenetnek a helyességét majd további vizsgálatok fogják eldönteni.

A chlorophyll másik két komponense a sárgapiros *carotin*: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$, és a *sárga xantophyll*: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ az asszimilációnál direkt szerepet nem játszanak.

Ezt a két komponenst egy egyszerű kísérlettel el lehet választani a két zöld *a*- és *b*-komponenstől. Kémcsőben forró alkohollal, friss zöld levelekből a nyers chlorophyllt kioldjuk és azután ehhez az oldathoz vegytiszta benzint öntünk. Az alkohol mind a négy komponenst oldja, a benzin csak a két zöld komponenst és ennél fogva kisebb fajsúlya következtében zöld színnel a sárga alkoholos oldat fölé emelkedik. (Vége következik.)

Könyvismertetés.

Die störenden Einflüsse auf das Eintreten und die Eindeutigkeit analytischer Reaktionen cím alatt Dr. W. Stadlin-tól G. Thieme (Leipzig) kiadásában egy 70 oldalas kis füzet jelent meg, melyben a szerző a minőségi elemzés alkalmával mutatózó zavaró körülményeket röviden összefoglalja. Újat nem találunk e kis munkában, ezt a szerző is mondja, hiszen az analitikai munkákban ezek a hatások lé vannak irva. Szerzőnek az volt a célja, hogy a reakciókat gátló vagy a felismerést bizonytalanná tevő körülményeket röviden összefoglalja, mivel az analitikai munkákban a szöveg között nincsenek eléggé kiemelve és így nem eléggé figyelmeztetik az olvasót.

A kationok kimutatásánál mutatózó zavarokat 28 oldalon foglalja össze, a fémeket a hidrogénsulfidos eljárás szerinti csoportokba osztva. A fontosabb anionokkal 7 oldalon foglalkozik, hogy azután a szerves vegyületek minőségi vizsgálatánál előforduló körülményekre figyelmeztessen. A szerves vegyületeket két főcsoportba: nitrogénmentesekre és nitrogéntartalmúakra osztja, végül rövid függelékben a vér- és köpetvizsgálatoknál előfordulható rendellenességeket ismerteti. Dr. P. J.

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A kir. magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának ülésein az 1922. év első felében hirdetett és megtartott előadások:

183. ülés, 1922. évi januárius hó 31-én:

Glaser Aladár: A chemiai elemek keletkezése. I. rész. Az elektromagnetikus erők keletkezése és szerepe a chemiai elemeknél az elektronra alapítva.

184. ülés, 1922. évi februárius hó 28-án:

Glaser Aladár: A chemiai elemek keletkezése. II. rész. A periodusos rendszerről.

Neumann Zsigmond: A László Ernő-féle ellenáramú hűtő.

185. ülés, 1922. évi márczius hó 28-án:

Pacsu Jenő: A para-di- β -resorcylov szintézise. Acylezett phenolcarbonsavak részleges elszappanosításakor jelentkező acylvándorlásról.

Proszk János: Egy új mikrovolttaméter.

186. ülés, 1922. évi április hó 25-én:

Földi Zoltán: Aromás arsenvegyületekről.

Zemplén Géza: Szénhidrátok terén végzett kutatások legújabb eredményeiről.

187. ülés, 1922. évi május hó 30.-án.

Buday Balázs: Semleges sók befolyása híg savak hydrogen-ion koncentrációjára.
Bemutatta *Gróh Gyula*.

Moussong László: A chloralhydrat quantitativ meghatározása.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat 28. évfolyamának 1—6. füzetét veszik olvasóink. A füzet azért van összevonva, hogy evvel is csökkentjük az előállítás költségeket. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, amelynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczimzett utalványt csatoltunk.

2. Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók. A mellékletek közül már csak

a következők vannak meg: *Bartal Aurél* „Szerves készítmények előállítása“, *Gsell János* „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, *Zemplén Géza* „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, *Weszelszky Gyula* „A radioaktivitás“, *Buchböck Gusztáv* „Physikai-chemiai mérőmódszerek“.

Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

Kivonat a chemiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tízennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kinyomat kíséretében a jegyzőnek küldik, a ki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött, rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV

SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN

WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA

'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1922. JULIUS—DECZEMBER

XXVIII. ÉVFOLYAM. 7—12. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1922.

TARTALOM.

	Oldal
A chlorophyll és a növényi asszimiláció. Irta: <i>Vági István és dr. Fehér Dániel</i>	33
Aminosavak és formaldehyd egyensúlya vizes oldatokban. Irta <i>Svehla Gyula</i>	34
Aromás ketonok szintézise kevert zinkorganikus vegyületek segítségével. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	39
Az isoferulasav új szintézisei. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	45
Kis mennyiségű hydrogencyánid és hydrogenthiocyanát jodometriás meghatározása. Irta: <i>Schulek Elemér</i>	48
Redukziós folyamatok a portlandcementgyártásnál. Irta: <i>Sass Lóránt</i>	52
Acylezett phenolkarbonsavak részleges elszappanosításakor jelentkező acylvándorlásról. II. Rész. Irta: <i>Pacsu Jenő</i>	54
A kozmaolajok zsírsavjainak szétválasztása. Irta: <i>Lakner Antal</i>	63

Czímlap és tartalomjegyzék a Magyar Chemiai Folyóirat 1922. évi XXVIII. évfolyamához.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi adjunktus címére (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) küldendők.

Jelen két ívnyi terjedelmű füzet azért késett ennyire, mert nem állt elegendő számú és terjedelmű közlemény rendelkezésemre. Most is csak úgy volt lehetséges az évfolyamot befejezni, hogy egy közleményt, mely egy 1923. évben tartott előadás tárgyát képezte, beiktattam a XXVIII. évfolyamba.

A szerkesztő.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT
HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 80 K.

XXVIII. KÖTET.

1922. JULIUS—DECZEMBER

7—12. FÜZET.

A chlorophyll és a növényi asszimiláció.

Irták: *Vági István* és *dr. Fehér Dániel*, adjunktusok a m. kir. bánya- és erdőmérnöki főiskolán.

(Vége.)

A *carotin* egy telítetlen szénhydrogen, mely rézfényű rhomboederekben kristályosodik, 174 C^0 -nál megolvad, tömény kénsavban indigókék színnel oldódik. Mint növényi festőanyag a chlorophylltól függetlenül is előfordul. A sárgarépa (*Daucus carota*) sárgáspiros színét a sejteiben szabadon előforduló carotin-kristályok okozzák. A *xanthophyll* aczélkék színű pleochromatikus lemezeket alkot, petrolaetherben oldhatatlan, míg a carotin ebben nehezen bár, de oldódik. Áttetsző fényben a carotin vörös, a xanthophyll pedig sárga színt mutat.

A xanthophyll valószínűleg oxydált carotin.

Az asszimiláció fiziológiai folyamatánál négy tényező játszik döntő szerepet: a fény, a hőmérséklet, a víz és a levegő CO_2 tartalma. Kísérleti adatok azt mutatják, hogy az asszimiláció 0 C^0 -nál kezdődik, 37 C^0 -nál éri el optimumát, 45 C^0 -nál azonban már megáll.

A fény hatása kétségen felül áll, azonban az egyes növények fényigénye, amint ezt a világosságot kívánó és árnyat tűrő fák esetéből tudjuk, rendkívül változó. A fény hatását még a hőmérséklet is befolyásolja, amennyiben ez a levelek párolgását sieteti, ami a növény víztartalmát befolyásolja. Idevonatkozólag a vizsgálatok még mindig nincsenek teljesen lezárva, nagy vonásokban annyit mondhatunk, hogy erősebb fényben a növények sokkal intenzívebben asszimilálnak, mint a gyengébben, míg a sötétben nemcsak az asszimiláció száll a minimum alá, hanem még a chlorophyll képződése is elmarad. A napfénynél erősebb fényben már nem emelkedik az asszimiláció, a túlerős fény inaktíválja a chlorophyllt.

Úgy látszik, hogy a levegőben lévő széndioxydmennyiség túlerős fény esetén már nem elegendő a fokozott méretű asszimiláció kielégítésére. Elektromos fényvel is lehet pótolni a napfényt. *Siemens*¹ kísérletei szerint 1400 normálgyertyaerősségű fényforrás 2 m távolságban a napfényt helyettesítheti.

A széndioxydnak az asszimilációra kifejtett hatására vonatkozóan meg lehetőszen sok kísérletet végeztek. Mindezen kísérletnek egyik legfontosabb alapfeltétele az, hogy ezeket egyenlő fényintenzitás, egyenlő hőmérséklet és

¹ *Siemens*: On the influence of electric light upon vegetation and on certain physical principles involved. A Royal Societé előtt tartott előadás, 1880.

egyenlő víztartalom mellett kell végeznünk, mert csak ilyen módon találhatjuk meg a CO_2 és az asszimiláció közötti összefüggést.¹

Sok kísérlet minden kétséget kizárólag beigazolta, hogy a levegő széndioxydtartalmának növelése a növények anyagprodukczióját jelentékenyen növelheti, de amíg egyes negatív kísérletet kellően megmagyarázni nem tudunk, a kérdés eldöntöttnek nem vehető. Mindenesetre valószínűnek látszik, hogy a széndioxyd-mennyiség növelése pozitív hatással lesz a növények fejlődésére. Gyakorlati szempontból ennek kétségkívül nagy fontossága volna, mert így a gyári füst széndioxydjának értékesítésével a mezőgazdasági termelést jelentékenyen növelni lehetne.

A fentebbiekben a növény-fiziológia ezen két alapvető kérdésére vonatkozó kémiai vizsgálatok mai állását ismertettük tárgyilagos kritikai alapon. Sajnos, a növényi élet ezen súlyos problémáinak a megoldásánál még a kezdet kezdetével folytat küzdelmet a kutató emberi elme, s bizonyára még hosszú évek megfeszített munkájára lesz szükségünk, amíg ennek a bonyolult problémának a megoldásához közelebb fogunk jutni.

Az egyetlen pozitív eredmény eddig a chlorophylli kvalitatív kémiai feltárása, a szerkezetére vonatkozó feltevések egyelőre még csak hypothetikus értékkel bírnak. A széndioxydnak az asszimiláció folyamán történő megkötéséről pozitív adattal nem rendelkezünk, s mindaddig, amíg exakt bizonyítékok az elméleti feltevéseket meg nem erősítik, az idevonatkozó elméleteket kellő tartózkodással és objektív kritikával kell fogadnunk.

¹ A három tényező: a fény, a hőmérséklet és a CO_2 az asszimiláció quantitativ menetére gyakorolt viszonylagos hatására vonatkozólag Blackmann az ú. n. optimum-elméletet állította fel. Harder eredményei azonban ezt nem mindenben erősítik meg.

Aminosavak és formaldehyd egyensúlya vizes oldatban.¹

Irta: *Svehla Gyula.*

I. Az aminosavak és formaldehyd egymásra való hatását H. Schiff² tanulmányozta először. Szerinte az átalakulás abban áll, hogy az aminosavak amido-csoportjának két hydrogen atomját a formaldehydből származó methylen-csoport helyettesíti, az említett két hydrogen-atom és a formaldehyd oxygen-atomja pedig víz alakjában kilép. Schiff az asparaginnal végezte első kísérleteit. Szerinte a formaldehyd hatására ebből keletkezett kristályos vegyület, ellentétben az asparaginnal erős egybázisú sav. A vegyület sok víz jelenlétében elbomlik, úgy, hogy aciditása 0.1 n lúggal szemben gyengébb, mint normal lúggal szemben.

A későbbi kutatók, különösen S. P. L. Sørensen³ ezen reakciót az aminosavak meghatározására szolgáló „formoltitrálás“ módszerévé dolgozták ki. Azt tapasztalták azonban, hogy az aminosavak és formaldehyd reakciója s így a kálilúggal való titrálási módszer sem tökéletes, mert a formaldehyd és kálilúg hatására végbemenő kémiai folyamat egyensúlyi állapothoz vezet.

¹ Dolgozat a Magyar Kir. Állatorvosi Főiskola vegytani intézetéből. (Bölcész-doktori értekezés kivonata.) Bemutatta a chemia-ásványtani szakosztály 1921. május 31-én tartott 179-ik ülésén Dr. Gróh Gyula.

² H. Schiff: *Annalen der Ch.* 310, 59; 319, 25; 325, 59.

³ S. P. L. Sørensen: *Biochem. Zeitschr.* 7, 43; 25, 1; lásd még Maffeti: *Zeitschr. f. physiol. Ch.* 61, 503.

Részben fizikai-chemiai, részben organikus, illetve biochemiai szempontból érdekesnek mutatkozott a chemiai mechanika segítségével megállapítani, hogy a reakcióban az aminosavak és formaldehid valóban olyan molekula-számmal vesznek-e részt, mint azt Schiff feltételezte s hogy a chemiai egyensúly állandója milyen függvénye az aminosavak minőségének.

II. A kísérleteimhez használt formaldehyddoldatokat trioxymethylenből készítettem, mivel a kereskedésbeli formalinoldatokban tetemes mennyiségű methylalkohol foglaltatik. E célból lombikban trioxymethylen-t hevítettem s a fejlődő gázt először egy mosópalaczkon, majd két vízzel telt Wulfpalaczkon vezettem keresztül; így sikerült az első palaczkban kb. 5 molos, a másodikban pedig kb. 2 molos, céljainak megfelelő, alkoholmentes aldehyddoldatokat nyernem. Az oldatok koncentrációjának meghatározására Romijn¹ jodometriás módszerét használtam.

III. A formaldehyd és glykokoll, formaldehyd és alanin, továbbá formaldehyd és valin közti egyensúlyi állandót fagyáspontcsökkenésmérések útján állapítottam meg. E végből ismert töménységű formaldehyd és aminosavoldatokból háromféle oldatot készítettem. 1. Az eredeti formaldehyddoldatot vízzel kétszeres térfogatára hígítottam. 2. Az eredeti aminosavoldatot vízzel kétszeres térfogatra hígítottam. 3. Az eredeti aminosav és formaldehyd egyenlő térfogatait elegyítettem. E háromféle oldat mindegyikének fagyáspontcsökkenését megmértem.² A tiszta oldatok fagypontjainak a meghatározásával kiszámíthattam azt a depressziót, melyet az oldatelegyenben az aldehid és aminosav külön-külön okozott volna, ha nem következett volna be egyensúly. Ebből a depresszióból levonva az oldatelegyenek tényleg észlelt fagyáspontcsökkenését, a különbségből kiszámítottam az egyensúlykor keletkezett vegyület koncentrációját.

A következő táblázatokban az első és harmadik oszlopban a vízzel hígított formaldehyd- és aminosavoldatok töménysége (C_{ald} , C_{sav}), a második és negyedik oszlopban pedig az ezen koncentrációknak megfelelő korrigált fagypontok (A_{ald} , A_{sav}) találhatóak. Az ötödikben látjuk ezen fagypontok összegét ($A_a + A_s$), a hatodikban az oldatelegyen észlelt, korrigált fagypontját (A_{a+s}), a hetedikben a legutóbb említett fagypontok különbségét ($A_x = A_a + A_s - A_{a+s}$); a nyolczadikban a keletkezett vegyületnek $c_x = \frac{A_x}{1.85}$ képletből számított koncentrációit, az utolsó oszlopban

pedig a $K = \frac{(C_{ald} - C_x)(C_{sav} - C_x)}{C_x}$ képletből számított egyensúlyi állandókat. Mindegyik koncentrációt mol/liter egységekben fejeztem ki.

Az egyensúlyi állandók értékei — mint látnivaló — nagy ingadozást mutatnak. Az alaninnál és még inkább a valinnál ennek főoka nyilván A_x abszolút értékének kicsinyisége, ami a kísérleti hibát jelentékenyvé teszi. A glykokoll esetében az ingadozások főoka azonban az a körülmény, hogy a molekuláris fagyáspontcsökkenés nem minden koncentrációnál az elmé-

¹ Romijn: Zeitschrift für anal. Ch. (36), 18, 21.

² Minden kísérlet előtt először egy próbafagyasztással a konvergens hőmérsékletet állapítottam meg.

A fagyáspontcsökkenés meghatározásánál a kifagyott jég mennyiségét tekintetbe vettem. Külön kísérletekben meggyőződtem arról, hogy a használt hígítású formaldehyddoldatokban a polimerizáció zavarólag nem hathatott. (L. Tollens és Mayer: Berichte 21, 1571 és 3503.)

leti 1·85, hanem ettől eltérő (a töménységtől függő) érték. Miután a glykokollnál a Δ_x eléggé jelentékeny, az 1·85-al számított c_x értékekbe hiba csúszik be.

Glykokoll.

C_{ald}	Δ_{ald}	C_{sav}	Δ_{sav}	$\Delta_a + \Delta_s$	Δ_{a+s}	Δ_x	C_x	K
1·0427	1·885	0·8156	1·468	3·353	2·869	0·484	0·261	1·66
1·0454	1·889	0·5452	0·988	2·877	2·532	0·345	0·186	1·66
1·0488	1·895	0·4102	0·762	2·657	2·397	0·260	0·140	1·75
0·6949	1·284	0·5437	0·987	2·271	2·013	0·258	0·139	1·62
0·5217	0·973	0·4082	0·756	1·729	1·577	0·152	0·082	1·75
1·0455	1·888	0·2333	0·433	2·321	2·173	0·148	0·080	1·85
1·0433	1·885	0·1087	0·202	2·087	2·014	0·073	0·039	1·80
Középérték ...								1·73

Alanin.

C_{ald}	Δ_{ald}	C_{sav}	Δ_{sav}	$\Delta_a + \Delta_s$	Δ_{a+s}	Δ_x	C_x	K
1·3929	2·500	0·3788	0·716	3·216	3·171	0·045	0·0243	20·0
1·1581	2·106	0·5100	0·967	3·073	3·020	0·053	0·0286	19·0
1·0502	1·904	0·2853	0·530	2·434	2·402	0·032	0·0173	16·0
1·0452	1·895	0·5663	1·082	2·977	2·916	0·061	0·0330	16·4
0·5247	0·975	0·2852	0·531	1·506	1·487	0·019	0·0102	13·9
0·6973	1·276	0·7589	1·475	2·751	2·690	0·061	0·0330	14·6
Középérték ...								16·7

Valin.

C_{ald}	Δ_{ald}	C_{sav}	Δ_{sav}	$\Delta_a + \Delta_s$	Δ_{a+s}	Δ_x	C_x	K
1·7023	2·894	0·5776	1·036	3·930	3·880	0·050	0·0270	34·2
1·5686	2·698	0·1792	0·330	3·028	3·012	0·016	0·0086	31·0
1·0994	1·935	0·5418	0·978	2·913	2·875	0·038	0·0205	27·4
1·0981	1·933	0·2692	0·493	2·426	2·406	0·020	0·0108	26·0
1·0823	1·905	0·4153	0·756	2·661	2·636	0·025	0·0135	31·8
0·7139	1·292	0·5750	1·035	2·327	2·296	0·031	0·0167	23·3
Középérték ...								28·9

IV. Az alaninra, leucinra, asparanginsavra, glutaminsavra, phenylalaninra és tyrosinra vonatkozó egyensúlyi állandók.

Az aminosavak magasabb tagjainál olyképp igyekeztem az egyensúlyi állandókat meghatározni, hogy megállapítottam ezeknek oldhatóságát egyrészt tiszta vízben, másrészt különböző töménységű formaldehidoldatokban.

Az oldhatósági méréseket 25 C⁰-on végeztem; thermostaiként egy kb. 50 literes, rázókészülékkel felszerelt vízfürdő szolgált, melynek hőmérsékletét thermoregulátor szabályozta. Tiszta vízre nézve két irányból (25 C⁰-nál alacsonyabb, illetve ennél magasabb hőmérsékletről kiindulva) állapítottam meg az oldhatóságot; formaldehydes oldatoknál csak az alsó irányból, mert felmelegítéskor a formaldehyd illékonyasága miatt koncentrációcsökkenés

állott volna be. A két irányból való meghatározás különben az időre felvilágosítást adott; az alsó irányból az egyensúly legtöbb aminosavnál már 24 órai rázás után bekövetkezett.

200 cm³-es beköszörült dugós kémszerpalaczkokban végeztem a kísérleteket; fölös mennyiségű szilárd fázisra 50 cm³-nyi oldószert adtam s a

	c_{sav}	c_{ald}	C	c_x	K
Alanin -----	1·668	2·037	1·880	0·212	14·4
		1·719	1·843	0·175	14·7
		1·216	1·798	0·130	13·9
		1·001	1·777	0·109	13·7
		0·813	1·750	0·082	14·9
		0·407	1·714	0·046	13·1
		0·203	1·690	0·022	13·7
		0·626	1·734	0·066	14·1
		Középérték	14·1		
Leucin -----	0·1274	2·504	0·1357	0·0083	37·2
		2·003	0·1341	0·0067	36·8
		1·502	0·1320	0·0046	40·3
		1·335	0·1318	0·0042	39·2
		1·001	0·1311	0·0037	33·2
		0·501	0·1292	0·0018	34·2
		Középérték	36·8		
Asparaginsav -----	0·0386	2·036	0·0680	0·0293	26·4
		1·223	0·0556	0·0169	27·5
		1·731	0·0636	0·0248	26·5
		1·019	0·0534	0·0147	26·3
		0·816	0·0506	0·0119	26·1
		0·672	0·0492	0·0105	24·3
		0·408	0·0447	0·0061	25·4
		0·204	0·0419	0·0033	23·5
		Középérték	25·7		
Glutaminsav -----	0·0599	2·038	0·0951	0·0362	33·1
		1·732	0·0921	0·0322	31·6
		1·229	0·0826	0·0227	31·8
		1·002	0·0787	0·0188	31·2
		0·815	0·0748	0·0149	30·1
		0·408	0·0673	0·0074	32·4
		0·204	0·0637	0·0038	31·5
		0·082	0·0616	0·0017	28·2
0·041	0·0608	0·0009	26·7		
		Középérték	30·7		
Phenylalanin -----	0·1470	2·504	0·1479	0·0009	—
		2·003	0·1471	0·0001	—
		1·763	0·1478	0·0008	—
		4·938	0·1481	0·0011	—
Tyrosin -----	0·0047	2·504	0·0047	—	—
		2·003	0·0045	—	—
		4·938	0·0048	—	—
		4·073	0·0047	—	—

dugókat paraffinnal légmentesen elzárva, két-három napig thermostatban rázattam. Az egyensúly beálltáról időközönként kipipettázott oldatrészletek aminosav-analízisével győződtem meg.

A formaldehyd töménységét a már említett Romijn-féle jodometriás úton határoztam meg; az aminosavak mennyiségi meghatározására D. van Slyke módszerét¹ használtam.

Külön kísérletekben meggyőződtem arról, hogy a formaldehyd jelenléte az eljárást nem zavarja.

Kísérleti adataimat az előző táblázatban foglaltam össze, hol c_{sav} az aminosavnak vízben való oldhatóságát, c_{ald} az oldószertül használt formaldehyd koncentrációját, C az aminosavnak ezen formaldehyddal való oldhatóságát, c_x az oldhatóság-növekedést ($C - c_{sav}$) jelenti mol/liter egységekben kifejezve. Az utolsó rovatban feltüntetett egyensúlyi állandókat a

$$\frac{(c_{ald} - c_x) c_{sav}}{c_x} = K$$

egyenlet alapján számítottam.

Ha az alifás aminosavaknak kryoskopos és oldhatósági módszerekkel meghatározott egyensúlyi állandóit összehasonlítjuk azoknak molekulatömegével vagy a szénatomok számával, úgy azt találjuk, hogy a keletkező methylen-származékok disszociáció-állandója a molekulatömeggel növekedik s a carboxyl-csoportok száma (asparagin-, glutaminsav), úgy látszik, annyiban befolyásolja a reakciót, hogy az egyensúly eltolódik a keletkező vegyület javára.

A phenylalaninnal és tyrosinnal végzett kísérletek azt eredményezik, hogy az aromás savaknál formaldehyd jelenlétében nem növekedik meg az oldhatóság. Töményebb aldehydoldatoknál (4.9 mol) sem tudtam ezen érzékeny módszerrel a kísérleti hibákat meghaladó koncentráció-növekedést kimutatni.²

V. leucylglycin és formaldehyd egyensúlyát az oldhatóság-mérési eljárással ugyanúgy határoztam meg, mint az előbbi pontban. A kísérleti adatok a következők:

	c_{sav}	c_{ald}	C	c_x	K_1	K_2
Leucylglycin	0.1758	2.504	0.3100	0.1342	3.10	6.54
		2.003	0.2644	0.0886	3.79	6.61
		1.763	0.2462	0.0704	4.22	6.57
		1.211	0.2064	0.0306	6.78	7.59
		0.938	0.1945	0.0187	8.64	7.62
		0.875	0.1927	0.0161	9.37	7.75

$$K_1 = \frac{(c_{ald} - c_x) \cdot c_{sav}}{c_x}$$

$$K_2 = \frac{(c_{ald} - 2c_x)^2 \cdot c_{sav}}{c_x}$$

¹ Abderhalden: Handbuch der Biochemischen Arbeitsm. (6), 278.

² Az aromás aminosavak a phenyl-, illetve phenoxyl-csoport révén formol hozzáadása nélkül is titrálhatók lúggal.

Az egyensúlyi állandónak első (K_1) képletre számított értékei határozott növekedést mutatnak egy irányban. Ha a bimolekulás típus (K_2) szerint számítunk, úgy K_2 értékei egyezőbbek. Ez a körülmény arra mutat, hogy a leucylglycin két formaldehydmolekulával képes reagálni. Tekintettel arra, hogy ilyen módon formaldehydes oldatban háromféle methylenezett leucylglycin-molekula lehet jelen (a leucin, glykokoll vagy mindkettő NH_2 -csoportja lehet formaldehyddel lekötvé), vagyis egyidejűleg négyféle egyensúly áll fenn, természetszerű, hogy a második egyenletből számított értékek (K_2 értékei) sem lehetnek állandók.

Összefoglalás.

Chemiai-mechanikai szempontból tanulmányoztam azt a reakciót, mely az aminosavak és formaldehyd közt híg, vizes oldatokban végbemegy s meghatároztam a megfelelő egyensúlyi állandókat a következő egyenlet értelmében:

$$\frac{C_{\text{ald.}} \cdot C_{\text{am. sav}}}{C_{\text{ald. am. sav}}} = K$$

Az eredmények a következők:

	K
Glykokoll	1·73
Alanin	14·1
Valin	28·9
Leucin	36·8
Asparaginsav	25·7
Glutaminsav	30·7

Feltehető, hogy híg vizes oldatokban a leucylglycin két formaldehydmolekulával reagál.

Kísérleteimet a Magyar Kir. Állatorvosi Főiskola Vegytani Intézetében Dr. Gróh Gyula főiskolai tanár úr kezdeményezésére és vezetése mellett az 1914—18. években végeztem.

Aromás ketonok szintézise kevert zinkorganikus vegyületek segítségével.¹

Irta: *Mauthner Nándor.*

A ketonok szintézisére Freund² olyan eljárást talált fel, mely a savchlorideknek a zinkdialkylekre való hatásán alapszik. Ezt E. E. Blaise³ és munkatársai lényegesen megjavították a zinkdialkyleknek, a levegőn nem gyulékony kevert zinkorganikus vegyületekkel való helyettesítése által. E főképpen aliphás vegyületeken vizsgált reakció Blaise kutatásai szerint a benzoylchloridnál 80%-os termeléssel létesíti az acetophenont. A Hoesch⁴

¹ A budapesti kir. m. tud.-egyetem II. kémiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chem. ásványtani szakosztálynak 1922. évi október hó 31-én tartott ülésén.

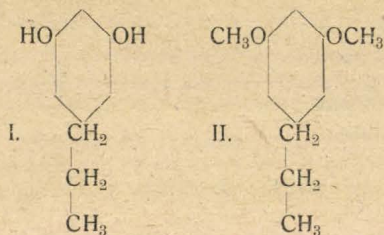
² Ann. Chem. 118, 1 (1861).

³ Bull. soc. chim. 1911. Összefoglaló előadás.

⁴ Ber. 48, 1122 (1915).

által feltalált ketonszintézis daczára bizonyos aromás ketonok szintézisénél a savchloridekre vagyunk utalva, mert a Hoesch-féle szintézisnél a belépő substituens helyzetét nem lehet tetszés szerint előre meghatározni. Mivel több természetes anyag szintéziséhez szükségelt keton az eddigi eljárások szerint csak nehezen állítható elő, aromás savchloridek és kevert zinkorganikus vegyületek egymásra hatását tettem tanulmány tárgyává. A termelés ezen szintézisnél nagyon függ a savchloridek reakcióképességétől. Az acetophenon képződésénél benzoylchloridból Blaise 80%-os termelést észlelt.

Legelőször a három toluylsavchloridnál és a három kresotinsavchloridnál vizsgáltam a szintézist. Ezen, még a benzoylchloridhoz hasonló igen reakcióképes savchlorideknél a termelés 43 és 70% között volt. Ortho-toluylaethylketonból 47·8%, m. toluylmethylketonból 43% és p. toluylaethylketonból 44·7% képződött. A kresotinsavchlorideknél a termelés: a methylaether o. kresotinsavchloridnál 70·6%, a methylaether m. kresotinsavchloridnál 68·8% és a methylaether p. kresotinsavchloridnál 60·1% volt. A sokkal kevésbé reakcióképes anizssavchloridból 25%-nyi termeléssel létesült a p. methoxymethylketon. E reakció alkalmazásaképpen megkísértem egy növényi anyagnak, a dimethyldivarinnak szintézisét. A divarint Hesse¹ az Evernia divaricataból különítette el és e kutató vizsgálatai szerint szerkezete a következő (I):



E szintézis eszközlése céljából az előzőleg már általam előállított² metadimethoxybenzoylchloridból indultam ki és e vegyület kondenzatiója által zinkaethyljodiddal a metadimethoxyaethylketont nyertem 18·5%-os termeléssel. E vegyület redukciója útján Clemmensen eljárása szerint a dimethoxypropylbenzol (II.) képződött. A vegyület azonosítását a divarinnal eddig még nem eszközölhettem, mert a dimethylaethert Hesse nem állította elő; ezért továbbra a vegyület elszappanosításával foglalkozom. Szintúgy a vegyület egy másik szintézisét is megkísérlem az általam³ röviddel ezelőtt előállított metadioxybenzaldehydből.

Kísérleti rész.

Aethyl o. toluylketon.

Az alábbi kísérletekhez szükséges rézzel bevont cinket Gladstone és Tribe⁴ adatai szerint állítottam elő, azután háromszor alkohollal mostam és egy elektromos árammal hevített égetőcsőben hidrogénáramban 50—60

¹ Journ. f. prakt. Chemie [2] 83, 42 (1911).

² Journ. f. prakt. Chemie [2] 87, 403 (1913).

³ Journ. f. prakt. Chemie [2] 101, 93 (1921).

⁴ Soc. 45. 154 (1884).

C⁰-on két óra hosszat szárítottam. A szintézis eszközlése céljából 24 g jódaethylt, 20 g rezes cinket, 8 g eczetsavas aethylt, 16 g toluolt és egy jódkristályt visszafolyó hűtőcsővel, melynek végét egy chlorcalciumcsővel szereltem fel, vízfürdőn egy óra hosszat hevitettem. Ezután a vízfürdőt egy 110 C⁰ forráspontú chlorcalciumfürdővel cseréltem fel és félóra hosszat melegítettem. A lehűtött reakcióelegyet száraz lombikba dekantáltam, a visszamaradó cinket toluollal kimostam és az előző oldathoz öntöttem. A zinkorganikus vegyületet jeges vízzel lehűtöttem és 2 toluylsavchloridat toluolban (20 cm³) oldva, lassacskán rázás közben hozzáadagoltam. Ezután a reakcióelegyet egy félóra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam, majd vízbe öntve és híg kénsavval megsavanyítottam. Aetherrel a keveréket kioldottam, az oldatot előbb híg káliumbicarbonatoldattal, melyhez kevés natriumthiosulfatot adtam, háromszor összeráztam. Azután az oldatot kétszer híg ammoniákkal, majd híg kénsavval ráztam össze. A natriumsulfattal szárított oldatból az aethert, azután vacuumban a toluolt ledesztilláltam. A visszamaradó terméket vacuumban frakcionálva, az aethyl o. toluylketont nyertem, melyet Blaise¹ már előzőleg más úton előállított. Forr. p. 219—220⁰. Termelés 47·8⁰/₀.

0·1153 g anyagból keletkezett:

0·3423 g CO₂ és 0·0860 g H₂O.

A C₁₀H₂₀O képlet alapján a számított összetétel:

C = 81·0⁰/₀, H = 8·1⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 80·95⁰/₀, H = 8·30⁰/₀.

m. Acetotoluol.

A reakciónál alkalmazunk: 23 g jódmethylt, 21 g cinket, 8 g eczetsavas methylt és 16 g toluolt. A zinkorganikus vegyületet 20 g m. toluylsavchlorid toluolos (20 cm³) oldatával elegyítettem össze és a reakcióelegyet a megadott módon dolgoztam fel. Így 7·5 g ketont nyertem, ami 43⁰/₀-os termelésnek felel meg. Forrpontja a terméknek Klages¹ adataival egyezőleg 220 C⁰-on van. E módszer szerint a termelés jobb, mint zinkdimethyllel, mert ezen eljárás útján Klages 16 g chloridból csak 2 g ketont kapott.

0·1398 g anyagból keletkezett:

0·4121 g CO₂ és 0·0956 g H₂O.

A C₉H₁₀O képlet alapján számított értékek:

C = 80·60⁰/₀, H = 7·40⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 80·40⁰/₀, H = 7·59⁰/₀.

¹ Ber. 32, 1560 (1899).

Aethyl p. toluylketon.

24 g aethyljodidból, 20 g czinkből, 8 g eczetsavas aethylből és 20 g p.toluylsavchloridból 8·6 g aethyl p. toluylketont nyertem, mely 238—239 C⁰-on forrt, mint azt Errera¹ és Klages² már ismertették.

0·1391 g anyagból keletkezett:

0·4123 g CO₂ és 0·1051 g H₂O.

A C₁₀H₁₂O képlet alapján számított értékek:

C = 81·0⁰%, H = 8·1⁰%.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 80·83⁰%, H = 8·39⁰%.

1-methyl 2-methoxy 3-aethylketon.

Az alábbi kísérletekhez szükséges 1-methyl 2-metoxi 3-benzoosavat o. kresotinsavnak lúgos közegben dimethylsulfattal való kétszeri alkylezése útján nyertem. A savból phosphorpentachloriddal előállított chlorid 17 milliméter nyomás alatt 121—122 C⁰-on forrt. A chlorid a használatos organikus oldószerekben könnyen oldódik és jeges vízben színtelen kristályokká dermedt.

0·2003 g anyagból keletkezett 0·1542 g AgCl.

A számított érték:

Cl = 19·18⁰%.

Kísérletileg megállapított:

Cl = 19·06⁰%.

A reakcióhoz alkalmaztam: 16 g jódaethylt, 14 g czinket, 5·5 g eczetsavas aethylt, 11 g toluolt és 15·6 g savchloridet. Termelés 10·6 g. Forr. p. 122 C⁰ 12 milliméter nyomás alatt.

0·1331 g anyagból keletkezett:

0·3612 g CO₂ és 0·0950 g H₂O.

A C₁₁H₁₄O₂ képlet alapján számított értékek:

C = 74·20⁰%, H = 7·80⁰%.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 74·00⁰%, H = 7·93⁰%.

1-methyl 3-methoxy 4-aethylketon.

Az 1-methyl 3-methoxy 4-benzoosavat az 1-methyl 3-oxy 4-benzoosav alkylezése útján dimethylsulfattal lúgos közegben állítottam elő. E termékből

¹ Gazz. chim. 21, 95.

² Ber. 35, 2252 (1902).

phosphorpentachloriddal nyert savchlorid 18 milliméter alatt 153—154 C⁰-on forrt. A savchlorid jéges vízben szintelen kristályokká dermedt.

0·1865 g anyagból keletkezett 0·1428 g AgCl.

A számított érték:

$$\text{Cl} = 19\cdot18\%$$

Kísérletileg megállapított:

$$\text{Cl} = 18\ 95\%$$

Könnyen oldódik a legtöbb organikus oldószerben.

A reakcióhoz alkalmaztam: 20·5 g jódaethylt, 17·4 g cinket, 7 g eczetsavas aethylt, 14 g toluolt és 20 g savchloridet. 11·7 g ketont nyertem, mely 142—143 C⁰-on forr 13 milliméter nyomás alatt.

0·1518 g anyagból keletkezett:

$$0\cdot4117\ \text{g}\ \text{CO}_2\ \text{és}\ 0\cdot1042\ \text{g}\ \text{H}_2\text{O}.$$

A C₁₁H₁₄O₂ képlet alapján a számított értékek:

$$\text{C} = 74\cdot2\%,\ \text{H} = 7\cdot8\%.$$

Kísérletileg megállapított összetétel:

$$\text{C} = 73\cdot91\%,\ \text{H} = 7\cdot61\%.$$

p. Acetylanisol.

16 g jódmethylből, 15 g cinkből, 5·4 eczetsavas methylből és 11 g toluolból előállított zinkorganikus vegyületet 50 cm³ toluolban oldott anizs-savchloriddal (14 g) elegyíttem. Termelés 3·4 g. A termék azonos a Gattermann, Erhard és Maisch¹ által először tiszta állapotban előállított vegyülettel.

0·1630 g anyagból keletkezett:

$$0\cdot4297\ \text{g}\ \text{CO}_2\ \text{és}\ 0\cdot0947\ \text{g}\ \text{H}_2\text{O}.$$

A C₉H₁₀O₂ képlet alapján számított értékek:

$$\text{C} = 72\cdot00\%,\ \text{H} = 6\cdot70\%$$

Kísérletileg megállapított összetétel:

$$\text{C} = 71\cdot90\%\ \ \text{H} = 6\cdot45\%.$$

3,5-dimethoxyaethylketon.

A vegyület előállítására 18·7 g aethyl-jódidből, 16 g cinkből, 6·2 g eczetsavas aethylből és 12·4 g toluolból előállított zinkorganikus vegyületet 60 cm³ toluolban oldott 20 g metadimethoxybenzoylchloriddal² elegyíttem. Keletkezett 3·6 g keton, melynek forrpontja 17 milliméter nyomás alatt 168—170 C⁰-on van.

¹ Ber. 23, 1201 (1890).

² loc. cit.

0·1512 g anyagból ketetkezett:

0·3766 g CO₂ és 0·1011 g H₂O

A C₁₁H₁₄O₃ képlet alapján számított értékek:

C = 68·04⁰/₀, H = 7·20⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 67·92⁰/₀, H = 7·42⁰/₀.

3,5-dimethoxypropylbenzol.

9 g ketont, 40 g granulált amalgámzott cinket és 160 g sósavat (1:1) 4¹/₂ óra hosszat visszafolyó hűtővel ellátott lombikban hevítettem. Ez idő alatt részletekben sósavat adtam a reakcióelegyhez. A lombik tartalmát aetherrel kivontam és az aetheres oldatot híg natronlúggal mostam. Az oldószer lepárlása után a terméket frakcionálva desztilláltam, miközben a vegyület 126—127 C⁰-on 10 milliméter nyomás alatt¹ megy át a szedőbe. A lombikban egy magasabb forrpointú termék maradt vissza, melynek további vizsgálatával nem foglalkoztam.

0·1172 g anyagból keletkezett:

0·3144 g CO₂ és 0·0949 g H₂O.

A C₁₁H₁₀O₂ képlet alapján számított értékek:

C = 73·33⁰/₀, H = 8·88⁰/₀.

Kísérletileg talált értékek:

C = 73·15⁰/₀, H = 8·99⁰/₀.

A vizsgálatot folytatom.

Az isoferulasav új szintézisei.²

Irta: Mauthner Nándor.

Az isoferulasav előállítására eddig egy eljárás ismeretes, melynél az aurantiaceaeak egy glucosidját, a hesperidint³ hidrolizálva, egyéb bomlási termék mellett isoferulasav keletkezik. Szintézis útján az isoferulasavat Tiemann és Nagai⁴ állították elő a kávésavnak részleges alkylzésével. Így az isoferulasav csak kis termelési hányaddal állítható elő és a termék Tiemann és Will⁵ vizsgálatai szerint erősen szennyezett. A fentebbi kutatók adatai szerint az így előállított vegyület olvadáspontja 12 C⁰-al

¹ Semmler Ber. 41, 2556 (1908).

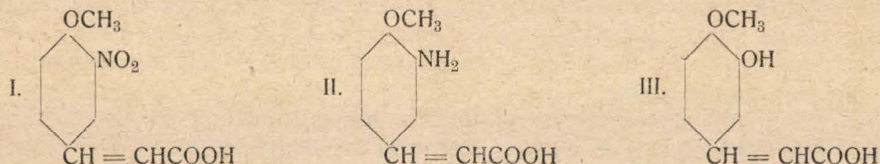
² A budapesti kir. m. tud. egyetem II. sz. chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztálynak 1922. évi október hó 31-én tartott ülésén.

³ F. Tiemann u. Will, Ber. 14, 955 (1881).

⁴ Ber. 11, 654 (1878).

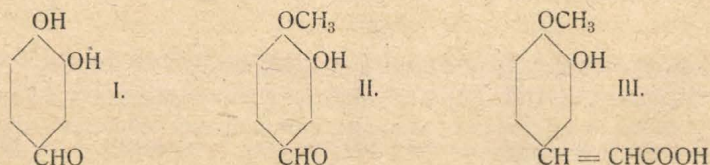
⁵ Ber. 14, 965 (1881).

alacsonyabb, mint a természetes isoferulasavé. Mivel az isoferulasav előállítását a természetes anyagból körülményes és a fentebbi szintézis sem szolgáltat kielégítő eredményt, oly szintetikus eljárást iparkodtam fellelni, melynek segítségével az isoferulasavat kényelmesen lehetne előállítani. Az első szintézisnél az 5-nitro 5-methoxyfahéjsavból (I.) indultam ki. Ezt a vegyületet már Einhorn és Grabfield¹ az anizsaldehyd nitrálása útján nyert nitro-



anizsaldehydnek natriumacetattal Perkin szerint való kondenzációja útján állították elő. E vegyületet ferrosulfattal és ammoniumhydroxidoldattal az 5-amido 4-methoxyfahéjsavvá (II.) redukáltam; ebből a diazoreakcióval az isoferulasav (III.) képződött. Mivel a diazovegyületből vízzel való hevítéskor az isoferulasav csak nagyon kis termeléssel nyerhető, ezen eljárás az isoferulasav előállítására nem alkalmas.

Az isoferulasav második szintézisének a protocatechualdehydből (I.) indultam ki, melynek monokaliumsóját Bertram² szerint úgy lehet alkylezni, hogy a reakciónál főképpen isovanillin (II.) keletkezzék:



Az isovanillin kondenzációja útján malonsavval jégecet jelenlétében Claisen szerint már a vízfürdőn szénsav távozása közben isoferulasav (III.) keletkezett. E szintézissel nyert isoferulasavnak éles olvadáspontja van és ez eljárás isoferulasav előállítására alkalmas. Szándékom a fentebbi eljárással kapott isoferulasavat további szintetikus munkákhoz felhasználni.

Kísérleti rész.

3-methoxy 4-amidofahéjsav.

A kiindulási anyag gyanánt szükséges nitroanizsaldehydet kevés módosítással Einhorn és Grabfield³ adatai szerint állítottam elő.

25 g anizsaldehydet feloldottam 500 g tömény kénsavban és hűtés közben — 15 és — 10 C° között 9·5 cm³ salétromsavval (1·4 f. s.) lassan elegyítettem, majd egy óra hosszat állni hagytam. Ezután a reakcióelegyet jégre öntöttem, leszűrtem és hígított alkoholból kristályosítottam át. 100 g anizsaldehydből 82 g tiszta nitrovegyületet nyertem, mely 83—84 C°-on olvad.

¹ Ann. 243, 372 (1888).

² D. R. P. 63007.

³ loc. cit.

A nitroaldehydet a fent említett kutatók előírása szerint 3-methoxy 4-nitro-fahéjsavvá alakítottam át és a nyerterméket alkoholból többször átkristályosítottam. 82 g nitroaldehydből 45 g nitromethoxyfahéjsavat nyertem. Einhorn és Grabfield szerint a vegyület 140°C -on olvad. Én a termék olvadáspontját $248\text{--}249^{\circ}\text{C}$ -on észleltem. Az olvadáspontoknál észlelt e nagy eltérés folytán a vegyületet újból elemeztem és az eredmények igen jól egyeztek a mononitromethoxyfahéjsavra. E nagy eltérésnek magyarázatát nem tudom adni. Lehetséges, hogy Einhorn és Grabfield értekezésében sajtóhiba van, de polymeria esete is állhat fenn, mert tudvalevőleg a fahéjsav trimorf anyag.

15 g nitromethoxyfahéjsavat 25 cm^3 tömény ammonia és 50 cm^3 víz elegyében feloldottam. Ez oldatot egyszerre beleöntöttem 135 g ferrosulfat, 375 cm^3 víz és 375 cm^3 tömény ammonia meleg elegyéhez. A keveréket ezután 10 percig a vízfürdőn hevítettem, melegen szűrtem; a szűrletet jégezzel megsavanyítva, kivált az aminosav. Termelés 9 g . További tisztítás végett a terméket xylolból átkristályosítottam.

0.1519 g anyagból keletkezett:

0.3419 g CO_2 és 0.0805 g H_2O .

A $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ képlet alapján számított értékek:

$\text{C} = 62.17\%$ $\text{H} = 5.69\%$.

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 62.21\%$ $\text{H} = 5.88\%$.

A vegyület világossárga kristályokban kristályosodik, melyek $179\text{--}180^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak. A termék könnyen oldódik alkoholban és acetonban, hideg benzolban és xylolban nehezen, a meleg oldószerekben könnyen. Ligroinban a sav majdnem oldhatatlan.

Az aminosav átalakítását isoferulasavvá a legkülönbözőbb körülmények között kísértem meg. A termelt oxysav mindig nagyon kevés volt és mint főtermékként amorf vegyület keletkezett. 3 g aminosavat 9 cm^3 tömény sósav és 5 cm^3 víz elegyével összekevertem és 1.3 g nátriumnitrítal 30 cm^3 vízben oldva $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ -on diazotáltam. Az oldatot 30 cm^3 tömény sósavval elegyítettem, miáltal a diazovegyület kivált. Ezt leszűrtem, tömény sósavval kimostam és kevés vízben feloldottam. A diazoidatot forró, híg rézsulfat-oldatba öntöttem és teljes szétbomlásáig hevítettem. Lehülés után az oldatot szűrtem és a nyert terméket $1\frac{1}{2}$ liter vízzel kifőzve, az oldatot melegen szűrtem. Egyidei állás után az oxysav kivált. Ezt leszűrtem és a további tisztítás végett eczetsavaethylesterből és ligroinból kristályosítottam át, közben csontszénnel színtelenítettem. A vegyület 228°C -on olvad és összes többi tulajdonságaiban azonosnak bizonyult az isoferulasavval.

0.1230 g anyagból képződött:

0.2775 g CO_2 és 0.0580 g H_2O .

A $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ képlet alapján számított értékek:

$\text{C} = 61.86\%$ $\text{H} = 5.15\%$.

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 61.52\%$ $\text{H} = 5.23\%$.

Isoferulasav.

A kiindulási anyag gyanánt szükséges isovanillin előállítására 16 g kaliumhydroxydet feloldottam 250 cm³ 96%-os alkoholban, az oldatot lehűtöttem, majd 40 g protocatechualdehydet és 44 jódmethylt adtam hozzá. Az oldatot visszafolyó hűtővel vízfürdőn 10 óra hosszat melegítettem, azután az alkoholt ledesztilláltam. A vízzel elegyített reakciós tömeget hatszor aetherrel összeráztam, az aetheres oldatot híg natriumsulfat oldattal mostam, natriumsulfattal szárítottam és az oldószert ledesztilláltam. A visszamaradó terméket, légritkítást alkalmazva, desztilláltam. Az anyag 10 milliméter nyomás alatt 163—166 C^o-on megy át a szedőbe. A magas olvadáspont miatt gyorsan kell a desztillációt eszközölni, hogy a lombik elvezető csöve el ne duguljon. Termelés 22·7 g.

A kondenzáció eszközésére nem szükséges az isovanillint a kis mennyiségben képződött vanillintól elkülöníteni, hanem a nyert terméket az alábbi eljárás szerint közvetlenül lehet isoferulasavvá átalakítani.

22·7 g aldehydet 23 g malonsavval¹ és 23 cm³ jégcetzettel vízfürdőn 10 óra hosszat melegítettem és a reakcióelegyet a következő napig állni hagytam. Ezalatt a kondenzációs termék kiválik. A kikristályosodott részt szűrés után vízzel jól kimostam és 1½ liter forró vízből átkristályosítva, csontszénnel színtelenítettem. Lehüléskor 4·60 isoferulasav színtelen kristályokban vált ki. Olvadáspont 228 C^o. Alább közölt két analizist különböző előállításokból eredő anyagokkal végeztem.

0·1568 g anyagból keletkezett:

0·3547 g CO₂ és 0·0745 g H₂O.

0·1513 g anyagból keletkezett:

0·3425 g CO₂ és 0·0719 g H₂O.

A C₁₀H₁₀O₄ képlet alapján a számított értékek:

C = 61·85% H = 5·15%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 61·68% H = 5·27%.

C = 61·72% H = 5·27%.

A vegyület további jellemzése céljából még az acetylsharmazékot is előállítottam. 1 g isoferulasavat 10 cm³ jégcetzettel és 5 cm³ acetylchloriddal egy óra hosszat a visszafolyó hűtőcsővel hevítettem. A reakcióelegyet sok vízbe öntöttem, leszűrtem és híg alkoholból átkristályosítottam. Olv. p. 199 C^o.¹

0·1527 g anyagból keletkezett:

0·3433 g CO₂ és 0·0712 g H₂O.

A C₁₂H₁₂O₅ képlet alapján a számított értékek:

C = 61·02% H = 5·09%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 61·30% H = 5·24%.

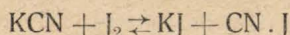
A vizsgálatot folytatom.

¹ loc. cit.

Kis mennyiségű hydrogencyánid és hydrogen-thiocyánát jodometriás meghatározása.¹

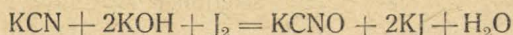
Irta: *Dr. Schulek Elemér.*

Ha alkálicyánidok semleges, vagy gyengén lúgos híg oldatába jododatot csepegtetünk, úgy Serullas és Wöhler szerint a



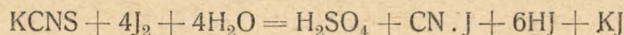
egyenlet alapján cyanjodid keletkezik. Fordos és Gelis² szerint e reakció alkalmas oldatok hydrogencyánidtartalmának meghatározására; figyelniünk kell azonban, hogy az oldat ne legyen savanyú, mert ilyenkor a reakció megfordul és az alsó nyíl irányában tolódik el. Lúgos oldatban nagyobb a jodfogyasztás, ezért czélszerű bikarbonátos, esetleg kaliumnatriumtartarátos, vagy natriumacetátos közegben dolgozni. Újabban J. M. Kolthoff³ foglalkozott ez eljárással s 0.1 mg hydrogencyánid esetén még jó eredményeket kapott.

E. Rupp⁴ a cyánid-iont lúgos közegben fölös jodoldattal cyánát-ionná oxydálja:

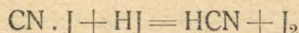


s a jod fölöslegét sósavval való savanyítás után thiosulfátoldattal méri. Az oxidáció közönséges hőmérsékleten 3 óra alatt, vízfürdőn való melegítéskor félóra alatt befejeződik.

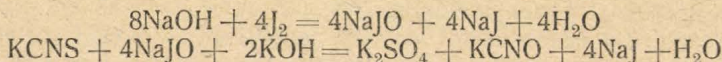
Thiocyánát-ion meghatározását E. Rupp⁵ a cyánid-ionéhoz hasonló módon bikarbonátos, vagy lúgos közegben végzi. Bikarbonátos közegben körülbelül 4 óra alatt lezajló reakciót a következő egyenlet érzékíti:



A jodoldat feleslegét savanyítás után thiosulfátoldattal mérjük, de figyelembe vesszük, hogy savanyú közegben a képződött cyanjodid elbomlik:



Marólúgos közegben az oxidáció cyánát-ion képződéseig halad:



A jodoldat fölöslegét ez esetben is sav alkalmazása után mérjük. A reakció renyhe s esetleg vízfürdőn való melegítés szükséges.

A thiocyánát-ion Treadwell-Mayr-féle⁶ meghatározásának leírását mellőzöm, minthogy ezzel más helyen már behatóan foglalkoztam.⁷

¹ Közlemény a kir. magyar Pázmány Péter Tudomány-egyetem I. sz. chemiai intézetéből. Igazgató: Dr. Winkler Lajos egyet. ny. r. tanár. — Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1922. évi október hó 31-én tartott 188-ik ülésén.

² Journ. Chim. et Pharm. 23, 48. (1853.)

³ Zeitschr. f. analyt. Ch. 57, 13. (1918.)

⁴ Arch. Pharm. 243, 458. (1905.)

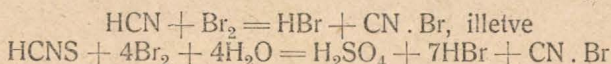
⁵ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2191 (1902) és Arch. Pharm. 243, 462. (1905.)

⁶ Zeitschr. f. anorg. Ch. 92, 127. (1915)

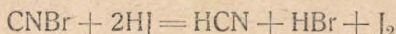
⁷ Gyógyszerészek Lapja 17, 1922.

Csupán azt kívánom még megemlíteni, hogy a közölt jodometriás meghatározások redukáló anyagok jelenlétében nem használhatók.

Ha alkálícyanidok vagy alkálithiocyanátok megsavanyított híg vizes oldatához bromos vizet öntünk, úgy kísérleteim szerint mindkét esetben *quantitative cyanbromid* keletkezik a következő reakció-egyenlet alapján:



A cyanbromid titrálása nagyon pontos, mert savanyú közegben a hozzá szórt kaliumjodidból jodot szabadít fel. E reakció igen híg oldatokban is tíz perc alatt befejeződik:



A cyanbromid savanyú közegben állandó, s miként a kísérletek mutatják, phenol még 2—3 óra múlva sem bontotta meg. Másrészt sötétben a jod savanyú oldatban a phenollal nem reagál. A főlegben alkalmazott phenol savanyú közegben a bromot csapadék képződése nélkül tíz perc alatt oly tökéletesen megköti, hogy a folyadék a kaliumjodidos keményítő-oldat hozzáöntése után még 48 óra múlva sem kéült meg sötét helyen.

Ezen tapasztalati tények alapján a cyanid-ion, illetve thiocyanát-ion jodometriás meghatározása könnyen sikerülhet a következő kísérleti berendezés mellett:

A cyanid-, illetve thiocyanát-ionra vizsgálandó oldat 50 cm³-ét, amely czélszerűen 0·1—40·0 mg HCN-t, illetve 0·3—90·0 mg HCNS-t tartalmaz, 120 cm³-es jól záró üvegdugós palaczkba öntjük s megsavanyítjuk 5 cm³

HCN.

I. tábla.

Lemért KCN-oldat	Fogyott $\frac{1}{10}$ n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³		Talált HCN g		Fogyott $\frac{1}{20}$ n. Ag·NO ₃ cm ³		Talált HCN g	
	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben
10 cm ³	20·03	20·04	0·02706	0·02708	10·03	10·03	0·02710	0·02710
	20·04		0·02708		10·02		0·02708	
	20·06		0·02710		10·04		0·02713	
5 cm ³	10·02	10·02	0·01354	0·01354	5·02	5·02	0·01356	0·01357
	10·03		0·01355		5·02		0·01356	
	10·02		0·01354		5·03		0·01359	
1 cm ³	2·00	1·99	0·00270	0·00269	1·01	1·01	0·00273	0·00272
	1·99		0·00269		1·01		0·00273	
	1·99		0·00269		1·00		0·00270	

20⁰/₀-os phosphorsavval. A folyadékhoz közönséges cseppentő palaczkból addig öntünk, illetve csöpögtetünk telített bromos vizet, míg a folyadék erősen sárga színű. A bromfőlség megkötésére 30—40 csepp 5⁰/₀-os phenololdatot csöpögtetünk a reakcióelegyhez s azt többször összerázva, $\frac{1}{4}$ órát várunk. Megesik, hogy a folyadékban csapadék képződik, ez azonban a meghatározás pontosságát nem befolyásolja. Negyedóra múltán fél

gramm kaliumjodidot szórunk a folyadékba s a palaczkot sötét helyre teszszük. Félóra elteltével a kiválott jodot annak mennyiségétől függően 0.1 n. vagy 0.01 n. natriumthiosulfátoldattal mérjük. Jelzőül keményítőoldatot használunk. A cýánidok, illetve thio cýánátok egyenértéksúlya a molekulasúly fele.

E módszerrel oldatokban cýanid-, illetve thio cýánát-ionmeghatározásokat végeztem s összehasonlításul ugyanezeket az oldatokat Drehschmidt-

HCNS.

II. tábla.

Lemért KCNS-oldat	Fogyott $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cm^3		Talált HCNS g		Fogyott $\frac{1}{20}$ n. AgNO_3 cm^3		Talált HCNS g	
	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben
10 cm^3	10.15	10.15	0.02998	0.02998	10.23	10.22	0.03022	0.03020
	10.14		0.02995		10.23		0.03022	
	10.16		0.03001		10.21		0.03016	
5 cm^3	5.10	5.09	0.01507	0.01504	5.10	5.10	0.01507	0.01507
	5.07		0.01498		5.09		0.01504	
	5.10		0.01507		5.11		0.01510	
1 cm^3	1.03	1.02	0.00304	0.00302	1.02	1.00	0.00301	0.00296
	1.02		0.00301		0.99		0.00293	
	1.02		0.00301		0.99		0.00293	

HCN.

III. tábla.

Lemért KCN-oldat	Fogyott $\frac{1}{100}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cm^3		Talált HCN g	
	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben
10 cm^3	6.68	6.69	0.000903	0.000904
	6.70		0.000905	
	6.68		0.000903	
5 cm^3	3.37	3.36	0.000455	0.000453
	3.34		0.000451	
	3.36		0.000454	
1 cm^3	0.68	0.68	0.0000919	0.0000919
	0.68		0.0000919	
	0.68		0.0000919	

HCNS.

IV. tábla.

Lemért KCNS-oldat	Fogyott $\frac{1}{100}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cm^3		Talált HCNS g	
	egyenként	k. é.-ben	egyenként	k. é.-ben
10 cm^3	10.16	10.18	0.003001	0.003008
	10.18		0.003007	
	10.21		0.003016	
5 cm^3	5.09	5.09	0.001504	0.001503
	5.09		0.001504	
	5.08		0.001501	
1 cm^3	1.03	1.02	0.000304	0.000302
	1.02		0.000301	
	1.02		0.000301	

Denigés, illetve Volhard szerinti is $\frac{1}{20}$ n. ezüstnitrátoldattal titráltam. Az eredményeket az I. és II. tábla tünteti föl. Egészen kis mennyiségek titrálásánál, mikor az oldatokat az eredeti oldatok 10-szeres hígítása útján állítottam elő, az argentometriás módszerektől azok viszonylag csekélyebb érzékenysége miatt eltekintettem. E kis mennyiségekkel végzett meghatározások eredményeit a III. és IV. táblában foglaltam össze.

A kísérleti eredmények szerint e módszer érzékeny és pontos. A többi jodometriás eljárással szemben előnye, hogy direkt módszer s bromid-, chlorid-, sulfid-, sulfit-, thiosulfát-ionok nem zavarják. Így több kísérletsorozat ugyanannyi 0·1 n. natriumthiosulfátoldatot fogyasztott, mint amidőn 0·1 g NaCl, 0·1 g NaBr, 0·5 cm³ 0·1 n. natriumthiosulfátoldatot és 0·5 cm³ telített kénhydrogenes vizet elegyítettem az egyes kísérleti folyadékokhoz.

Toxikologiai esetekben e módszer használata előnyökkel jár, mert a hydrogenyánid desztillációjánál a rothadó hullarészekből csaknem mindig kénhydrogen is átmegy. Végül felemlítem még, hogy mint qualitativ reakció is nagyon érzékeny. A leírt módon eljárva, az 0·01 mg hydrogenyánidból 50 cm³ vízben keletkezett cyánbromid a hozzászórt kaliumjodidból annyi jodot tett szabaddá, hogy már 10 percz múlva a keményítőoldat hozzáöntése után erős kék színeződés mutatkozott, míg a párhuzamos tisztavizes próba 48 óra múltán sem kékült meg. A módszer tehát a Kolthoff¹ által módosított Kobert-féle amyllumos cyánid-ionreakciónál bizonyos megszorítások mellett jobb, mert érzékenyebb.

Ezzel az eljárással a cyánid-iont és a thiocyánát-iont együtt mérjük. Ha a két iont külön-külön akarjuk egymás mellett meghatározni, úgy kis mennyiségek esetén czélszerűen borsavas desztillációs elválasztást² alkalmaz-

V. tábla.

Lemért HCN mg	Fogyott $\frac{1}{100}$ n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Talált HCN mg	Lemért HCNS-mg	Fogyott $\frac{1}{100}$ n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Talált HCNS mg
0·1	0·72	0·097	2·0	5·79	2·006
0·5	3·58	0·484	1·0	3·37	1·000
1·0	7·21	0·974	0·2	0·85	0·251

hatunk. A sulfid-, sulfit-, thiosulfat-, chlorid-, bromid-ionoknak jelen esetben sincsen zavaró hatásuk, bár a kénhydrogen a hydrogenyániddal együtt desztillál. A desztillációt pontosan a közölt leírás szerint végezzük azzal a módosítással, hogy a szedőbe ammonia-oldat helyett 1 cm³ norm. natronlúgot öntünk. A párlatot és a desztillációs maradékot külön-külön üveg-dugós üvegbe öblítjük s azok cyánid-, illetve thiocyánát-iontartalmát jodometriásan mérjük. A kísérletek adatait az V. tábla tünteti föl. E meghatározásokat is chlorid-, bromid-, sulfid-, sulfit- és thiosulfát-ionok jelenlétében végeztem.

Főlemlítendőnek tartom, hogy a leírt módon eljárva, 0·01 mg hydrogenyánid 50 mg hydrogenthiocyánát mellett még kimutatható volt.

¹ Zeitschr. f. analyt. Ch. 57, 13. (1918.)

² Gyógyszerészek Lapja 18, 1922.

Redukziós folyamatok a portlandcementgyártásnál.

Irta: *Sass Lóránt.*

A portlandcement-klinkert általában úgy ismerjük, hogy ott az alkotórészek a legmagasabb oxidok sorozatában fordulnak elő. A kicsiben végzett cementchemiai vizsgálatok eredményei is ezt mutatják, de a valóságban szerzett tapasztalatok mégis arra engednek következtetni, hogy igen gyakran redukziós folyamatok is mehetnek végbe a cementégetésnél. Ennek bizonyossága, hogy a portlandcement-klinkerben alacsonyabb oxidok, sőt carbidok is találhatóak.

Vizsgálataim célja az alacsonyabb oxidok, szabad szén és carbidok mennyiségének megállapítása volt, hogy ezzel a portlandcement-klinker szerkezetének megállapításába némi belátást nyerjünk, továbbá esetleg eddig még megmagyarázhatatlan mechanikai tulajdonságoknak is magyarázatot adhassunk. Kísérleteimhez használt anyag három különböző gyárból származó klinker volt, ebből kettő forgókemenczéből, egy pedig aknakemenczéből származott. Az I. számú anyag durvább őrlésű szénrel (6% 900-as, 30% 2500-as szitán fennmaradó finomság), a II. számú finomabb őrlésű szénrel (1% 900-as, 14% 4900-as szitán) forgókemenczében, a III. számú pedig aknakemenczében volt égetve. Mint legkönnyebben meghatározható alkotórészt, a vasat vizsgáltam és egyelőre csak az I. számú mintánál foglalkoztam a szabad szénrel és carbidokkal.

Az összes vasat egyszerű sósavas oldással és Zimmermann-Reinhardt módszerével határoztam meg. A ferro-vas-meghatározást a következőképen végeztem: Bőszájú lombikot kétfurátú dugóval lezártam s az egyik furaton át a lombik fenékre üvegcsővel széndioxidot veztettem. Midőn a lombikból a levegő tökéletesen ki volt űzve, a másik nyíláson át benyúló tölcserrel sósavat öntöttem be s a klinkert lassú melegítéssel feloldottam. A széndioxidnak a fenékre való bevezetésével kettős célú értem el: egyrészt a ferrosó-oldatot a levegő oxidáló hatásától elzártam, másrészt pedig a klinkerből kiváló kocsonyás kavasavhidrat a tökéletes oldást könnyen megakadályozhatta volna. A beáramló széndioxidáram a fenékre ülepedő kavasavhidratot állandóan felkavarta, miáltal az anyag tökéletesen feloldódhatott. Az oldás után a ferrovasat szintén kaliumpermanganáttal titráltam.

Sokkal nehezebb feladat az el nem égett szén és a keletkezett carbidok meghatározása. Az összes, tehát kötött és nem kötött szén mennyiségét az aczélelemzésnél használt szénmeghatározási módszer analógiája szerint határoztam meg. A klinker finom porát nehezen olvadó üvegcsőben oxygen áramban hevítettem. A keletkezett széndioxidot nátronlúgba itatott kokszzsal nyelettem el, de tekintettel arra, hogy a klinker aránylag sok ként tartalmazott, a gázokat chromsavon átvezetve megtisztítottam. (A klinkerben levő kötött széndioxidot természetesen levonásba vettem). Tisztán a carbidszenet pontosan meghatározni sokkal nehezebb, mert a kötött és nemkötött szén egymástól chemiailag nem választhatók el s jelen esetben mikroszkóp sem segít. Továbbá az egyes carbidok a víz és hígított savak hatására különbözőképen viselkedhetnek. A klinkerben calcium, aluminium és vascarbidoak jelenlétére számíthatunk s ezek külön-külön meg épen nehezen határozhatók meg.

Tekintettel ezekre a nehézségekre, meg hogy eszközök rendelkezésemre csak igen korlátozott mennyiségben állottak, meg kellett elégednem csak megközelítő eredményekkel. Minthogy a carbidok híg savak hatására legnagyobb-részt szénhidrogeneket fejlesztenek, ezt a módszert választottam, mert a keletkezett szénhidrogeneket oxigénnel már el tudtam égetni. Bőszájú lombikot háromfuratú dugóval jól lezártam, s a lombikon oxygenáramot vezettem keresztül, míg a harmadik furaton át egy hosszú szárú csapostölcsért illesztettem be a híg sósav bevezetésére. A gázáram különböző szárítókon át egy vörös izzáson levő üvegcsőbe jutott, melybe egy platinakontaktust helyeztem el a lehetőleg tökéletes elégés elérésére; az üvegcső végére pedig ugyanazokat az einyelőket alkalmaztam, mint az összes szén meghatározásánál. Ily módon elértem azt, hogy a carbidokból jórészen szénhidrogeneket kaptam, melyek oxigénnel keverve elégegethők voltak, s a keletkezett széndioxydot mérhettem.

A vasmeghatározásaim eredményei:

	A minta száma: I.	II.	III.
Összes Fe	2.98%	2.14 %	3.40%
Fe ^{II}	1.14%	0.066%	3.53%

Az I. számú mintánál pedig a szén-meghatározásaim azt az eredményt adták, hogy a klinkerben összesen 0.33% szén volt, s ebből legalább 0.013% volt carbid alakjában kötve.¹

Ezek a kísérleti eredmények tényleg azt mutatják, hogy a cement-égetésnél redukciós folyamat valóságban végbemehet. Már most ez mi-képen magyarázható?

Redukciós folyamat végbemehet úgy a forgókemenczénél, mint az aknakemenczében való égetésnél. A folyamat okát valószínűleg nem az elégéshez szükséges levegő mennyiség hiányossága okozza, hanem tisztán mechanikai okokra vezethető vissza. Forgókemenczéknél porszén-tüzelés esetében a tökéletes elégés pillanatnyi végbementének főfeltétele az, hogy a szén a lehető legfinomabb őrlés után kerüljön a tüzelőszekretbe. Közismert tény, hogy a finom porszén a levegőben eloszolva robbanékony természetű, vagyis elégeése pillanatszerűleg megy végbe. Forgókemenczéknél a befűvott levegő bizonyos mértékig még a nagyobb szénporszemecskéket is annyi ideig tartja lebegésben, hogy mire a szénporszemecske lehullana, már tökéletesen el is égett. Tehát minél finomabbra van a szén őrlve, a beáramló levegő annál nagyobb százalékát fogja a tökéletes elégés befejeztéig lebegésben tartani, s annál kevesebb fog elégetlenül az anyag közé hullani. Már most ha az őrlés finomsága nem oly ideális, hogy a szénpor lebegő állapotban el tudjon égni, izzó szénsemecskék elégetlenül az anyag közé hullanak. A forgókemencze zsugorító terében, hol a legmagasabb hőmérséklet uralkodik, az anyag képlékeny állapotban van, s megvan a lehetősége annak, hogy a képlékeny anyag egyes még el nem égett szénsemecskéket magába zárjon. Az így el nem égett, s körülzárt szénsemecskék a levegőtől elzártnak s esetleg tovább már egyáltalában elégni nem tudnak, vagy egy tökéletlen elégés mellett a körülzáró anyagra redukálólag hatnak. Ily módon magyarázható meg az a lehetetlenségnek látszó tény, hogy

¹ Sajnos, ezeknél a meghatározásoknál meg kellett elégednem ezekkel a nagyon is megközelítő eredményekkel a rendelkezésemre álló eszközök korlátozottsága miatt.

forgókemenczéknél, ahol a füstgázelemzés szerint a szén meglehetősen levegőfelesleg mellett tökéletesen eléghetett, mégis a kemenczéből kijövő klinkerben alacsonyabb oxydokat, sőt carbidokat is találunk.

Hasonló a magyarázat az aknakemenczék esetében is, csak hogy ott még kézenfekvőbb annak a lehetősége, hogy az anyagba bezáródjanak szénszemecskék oly értelemben, hogy ott redukálólag hassanak. Hiszen itt a nyersanyaggal együtt adagolják be a szenet, sőt az újabb eljárásoknál a nyerstéglába bele is préselik, s így az egész elégés alatt az anyaggal bensőleg érintkezik.

Meglepő, hogy a III. számú mintában kevesebb a redukált vas, mint az I. számúban. Ennek magyarázatát abban találom, hogy a forgókemenczében magasabb hőmérséklet van, mint az aknakemenczében, s így inkább megvannak a feltételek a redukcióhoz, sőt a carbidok keletkezéséhez is.

Ezek a kísérleti eredmények még nem engednek következtetéseket vonni, de egyes tapasztalataimból remélem, hogy ezeket a vizsgálatokat kiterjesztve sikerülni fog különösen a kötési viszonyokat illetőleg egyes oly tulajdonságok okaira világot vetni, melyeket még eddig megmagyarázni nem tudunk.

Acylezett phenolcarbonsavak részleges elszappanosításakor jelentkező acylvándorlásról.

II. RÉSZ.¹

A para-benzoyl-pyrogallolcarbonsav szintézise.²

Irta: Dr. Pacsu Jenő.

A Fischer E. által felfedezett acylvándorlás, mint ismeretes, a phenolcarbonsavaknál akkor következik be, amidőn acylezett származékaikat részleges elszappanosításnak vetjük alá. Így pl. a pentacetyl-p-digallussavból³ és a 3-acetyl-4-benzoyl-protocatechusavból⁴ az acetyl-csoportok elszappanosítása után m-digallussav, illetve 3-benzoyl-protocatechusav keletkezik, tehát a galloyl-, illetve a benzoyl-gyök elvándorol a carboxyl-csoporthoz viszonyítva para helyzetben levő phenol-csoporttól a szomszédos, a sav-csoporttal meta helyzetben levő phenol-csoporthoz. Bergmann és Dangschat⁵ szerint, miként ez a β -resorcylsav és gentisinsav benzoyl-származékaira vonatkozó vizsgálataikból kitűnik, az acylvándorlás csak abban az esetben következik be, amidőn a phenolcarbonsavak hydroxyljai egymással ortho-helyzetben vannak. Ugyanerre a megállapodásra jutottam előbbi dolgozatomban,⁶ amidőn a 2-acetyl- β -resorcylsavból kiindulva sikerült az addig ismeretlen p-di- β -resorcylsavat előállítanom.

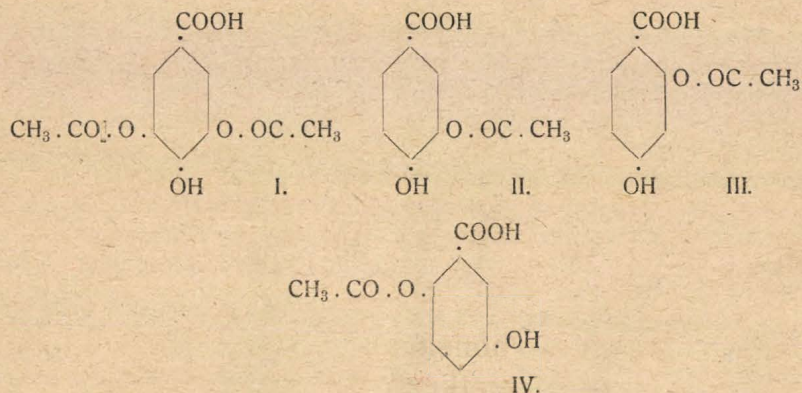
Annak a sajátos jelenségnek megmagyarázására, hogy az acylvándorlás az egyik esetben bekövetkezik (gallussav, protocatechusav), a másik esetben pedig elmarad (β -resorcylsav, gentisinsav), feltételeztem, hogy az

¹ I. Rész: Magy. Chem. Folyóirat, XXVIII. 1-6. szám (1922).

² Dolgozat a budapesti kir. m. Pázmány Péter-Tudományegyetem II. sz. vegytani intézetének laboratóriumából. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1923. évi február hó 27-én tartott 190-ik ülésén.

³ B. 51, 45. — ⁴ u. o. — ⁵ B. 52, 371. — ⁶ l. c.

acylvándorlás bekövetkezését a carboxyl-csoportnak a vele szemben álló phenol-csoportra gyakorolt lazító hatása, elmaradását pedig ennek a lazító hatásnak meggyöngülése okozza. Ezen feltevésemet arra alapítottam, hogy a phenolcarbonsavak legmagasabb acetyl- (v. carbomethoxy-) származékainak részleges elszappanosításakor legelőször mindig a para helyzetben levő acetyl hasad le, tehát a carboxyl-csoportnak határozott irányító szerepe van. Ezt látjuk a 3,5-diacetyl-gallussav (I.), a 3-acetyl-protocatechusav (II.) és a 2-acetyl- β -resorcylsav (III.) előállításánál.



A carboxyl-csoportnak a vele meta-helyzetben levő phenol-csoportra gyakorolt lazító hatása jóval gyengébb az előbbinél, de még mindig elég erős ahhoz, hogy a diacetyl-gentisinsav részleges elszappanosításakor ebben a meta-helyzetben levő acetyl hasadjon le¹ (IV.). Az így keletkezett részlegesen acylezett phenolcarbonsavak szabad phenolos hydroxyllt tartalmaznak, ahol az aromás savchloridokkal való összekapcsolódás történik. A kondenzációs termékekben levő acetylek lehasításakor azonban, mint azt a pentacetyl-p-digallussavnál és a 4-benzoyl-3-acetyl-protocatechusavnál tapasztaljuk, a carboxyl-csoportnak a vele para-helyzetben levő aromás acyl-gyökre gyakorolt hatása miatt a keletkezett para-származékok nem lehetnek állandók, hanem akár közvetlenül, akár pedig eddig még el nem különített közbenső termékek keletkezése útján meta-származékokká alakulnak át. A gentisinsav és β -resorcylicsav esetében pedig, ha a keletkezett kondenzációs termékekből az acetyleket lehasítjuk, a para-származékok is előállíthatók, mert a carboxyl-csoportnak lazító hatását annyira meggyengíti a vele szomszédos helyzetben levő negatív phenolos hydroxyl, hogy a para-származékok is állandókká válnak s acylvándorlás nem következhetik be.

Ezen feltevésem bizonyítása végett s annak igazolása céljából, hogy a Fischer E.-féle acylvándorlás nem szükségképpen következik be, ha a phenolcsoportok egymással ortho-helyzetben vannak, vizsgálataimat kiterjesztettem a 2, 3, 4-trioxybenzol-1-carbonsavra, vagy pyrogallolcarbonsavra. Ebben a vegyületben a phenol-csoportok egymással szomszédos helyzetben vannak, mely elrendezésnek az eddigi kísérleti adatok szerint a 4-es helyzetben levő substituensnek vándorlását kell okoznia, viszont a sav-csoport mellett levő negatív phenolos hydroxylnak, feltevésem szerint, a carboxyl lazító hatását annyira le kell csökkentenie, hogy acylvándorlás nem

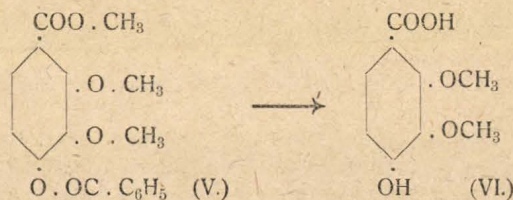
¹ Bergmann és Dangschat, B. 52, 371.

következhetik be. Kísérleteim, melyek a 4-benzoyl-pyrogallolcarbonsav előállítására irányultak, feltevésem helyességét teljesen igazolták. A 4-benzoyl-pyrogallolcarbonsav szépen kristályosodó, állandó vegyület, melynek szerkezete a szintézis menetéből következik és könnyen bizonyítható.

A kiindulási anyagul használt triacetyl-szármezékot a pyrogallolcarbonsavnak eczetsavanhydrid és vízmentes zinkchlorid segítségével történt teljes acetylezése útján nyertem. Kálium sójának jéggel hűtött vizes oldatához, hydrogenáramban, egy molekula jéghideg n.-nátronlúgot csurgatva, sikerült egy acetyl-csoportot lehasítanom. Az elszappanosodás részben a diacetyl-szármezékon túl is haladt és kevés monoacetylvegyület is keletkezett. A reakciótermékből forró benzollal sikerült a 2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsavat elég jó termelési hányaddal elkülönítenem.

Hogy a részleges elszappanosításnál valóban a 4-es helyzetben levő phenol-csoport vált szabaddá, annak bizonyítása céljából a diacetyl-szármezékot diazomethánnal való methylálásnak vetettem alá. Az így nyert 4-methylaether-2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsavmethylesternek teljes elszappanosítása után a 4-methylaether-pyrogallolcarbonsavhoz jutottam, mely savat Herzig J. és Pollák J.¹ már régebben előállították. Mivel nevezett szerzők az olvadásponton kívül a savnak egyéb fizikai tulajdonságait nem írták le, teljes bizonyosság céljából a vegyületből a carboxyl-csoportot magas hőmérséken való melegítés által lehasítottam, a keletkezett 1-methylaetherpyrogalloit acetyláltam és az így nyert 1-methylaether-2,3-diacetyl-pyrogalloit összehasonlítottam az ugyancsak Herzig J. és Pollák J.² által leírt pyrogalloit-szármezékkel. Mivel ez a két vegyület is megegyezett egymással, kétségtelen, hogy a diacetyl-pyrogallolcarbonsav methylálása valóban a 4-es helyzetben levő phenol-csoportnál történt, amiből pedig az következik, hogy a triacetyl-pyrogallolcarbonsav részleges elszappanosításakor a 4-es, tehát a carboxyillal para helyzetben levő acetyl hasadt le s az így keletkezett termék csakugyan a 2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsav.

Ebből a diacetyl-szármezékből a Schotten-Baumann-féle reakciónak -18° -on hydrogenáramban való alkalmazásakor, benzoylchlorid és nátronlúg hatására 4-benzoyl-2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsav keletkezett, mely vegyületből jégezetes oldatban, híg sósavval való melegítéskor az acetyl-csoportok könnyen lehasadtak. A keletkezett kristályos vegyület a 4-benzoyl-pyrogallolcarbonsav. Hogy a benzoyl-gyök az acetylek elszappanosításakor nem vándorolt el a 4-es helyzetből, azt azáltal bizonyítottam, hogy a terméket eczetsavanhydriddel reacetyláltam, amikor ugyancsak az előbbi, 4-benzoyl-2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsavat nyertem.



A benzoyl-pyrogallolcarbonsavból feles mennyiségű diazomethán hatására a teljesen methylált 4-benzoyl-2,3-dimethylaether-pyrogallolcarbonsav-

¹ Monatsh. 25, 506.

² U. o.

methylester (V.) keletkezett, melynek teljes elszappanosítása után egy szépen kristályosodó savhoz jutottam, amely, a szintézis menetéből következően, csak az eddig ismeretlen 2,3-dimethyiaether-pyrogallolcarbonsav (VI.) lehet.

Vizsgálataim végső eredményeként fehé megállapítható, hogy a Fischer E.-féle acylvándorlás bekövetkezése nem a phenolos hydroxylok ortho-helyzetétől függ, hanem az aromás acyl-csoportnak ezen sajátosság intramolekulás áthelyeződését valószínűleg a carboxyl-csoportnak a vele para-helyzetben levő phenol-csoportra gyakorolt lazító hatása okozza. Ha a carboxylnak e hatása meggyengül azáltal, hogy a vele szomszédos helyzetben negatív hydroxyl-csoport van jelen, akkor daczára a phenol-csoportok ortho-helyzetének, acylvándorlás nem következik be.

Hogy más gyöknek (aldehid, alkohol) van-e lazító vagy irányító hatása, esetleg nem következik-e be az acylvándorlás maguknál a polyphenoloknál is, ezek olyan kérdések, melyekre a további vizsgálatok fognak feleletet adni.

Kísérleti rész.

2,3,4-triacetyl-pyrogallolcarbonsav.

A kiindulási anyagul használt pyrogallolcarbonsavat pyrogalloinak tömény KHCO_3 -oldattal való melegítése útján állítottam elő.¹ Ily módon 100 g pyrogalloiból 40—42 g vízmentes, fehér kristályos savat nyertem. Az acetyl-származék előállítására céljából 100 g pyrogallolcarbonsavra 500 g eczetsavanhydridet öntöttem és kis részletekben 10 g vízmentes zinkchloridot adtam hozzá. Forró vízfürdőn történt két órai melegítés után a lehűtött tiszta oldatot két liter hideg vízbe öntöttem. A levált sűrű olaj néhány órai hideg helyen való állás után kristályos halmazállapotba ment át. A nyersterméket tömény KHCO_3 -oldatban feloldottam, a kevés barna színű, ragadós tisztátalanságról leszűrt oldatot híg sósavval óvatosan elbontottam s a levált fehér terméket a szűrőn vízzel gondosan kimostam. A methylalkoholból, vagy jégecztből való átkristályosításra csak a sósavtól teljesen kimosott termék használható, különben részleges elszappanosodás következik be. Kristályosítás céljából az anyagot methylalkoholban, a huzamosabb ideig tartó melegítést kerülve, feloldottam és 60^o-os vízzel, kezdődő zavarodásig elegyítettem. Lassú lehűléskor a termék finom tűalakú kristályokban váltott le, melyet P_2O_5 felett 1 mm nyomás alatt szárítottam. Termelés 141 g, az elméletinek 81^o/_o-a.

0.1485 g anyag adott: 0.2864 g CO_2 -ot és 0.0545 g H_2O -t.
A $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (296.1) képlet alapján számított értékek:

$$\text{C} = 52.68\%, \quad \text{H} = 4.08\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$\text{C} = 52.60\%, \quad \text{H} = 4.10\%$$

Az acetyl-csoportok meghatározása céljából pontosan lemért 2.2117 g anyagnak hidrogenáramban nátronlúggal való elszappanosítása s phosphorsavval történt megsavanyítása után ledesztillált eczetsavnak közömbösítésére elfogyott 22.2 cm^3 n.-nátronlúg. Számított: 22.41 cm^3 .

A triacetyl-pyrogallolcarbonsav csekély előzetes zsugorodás mellett 164^o-on megolvad. Aceton könnyen, methylalkohol, jégeczt, eczetester és

¹ Kostanecki, B. 18, 3205.

aether csak nehezebben oldja. Forró chloroformban nehezen oldódik, míg benzolban, tetrachlormethánban és ligroinban oldhatatlan. Forró víz elég jól oldja, de részben elszappanosítja.

Methylalkohollal fél órán át forralva, körülbelül 15%-a részlegesen elszappanosodik s a víz hozzáadása után leváلتott reakciótermékből a 2,3-diacetyl-származék forró benzollal tiszta állapotban elkülöníthető.

A teljesen tiszta triacetyl-pyrogallolcarbonsav acetonos vagy alkoholos oldata ferrichloriddal semmiféle színeződést nem ad.

2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsav.

116 g triacetyl-származékot 200 g vízzel leöntöttem és addig adtam hozzá tömény KHCO_3 -oldatot, míg tiszta oldat nem keletkezett. A jég- és sókeverékben kezdődő jégkiválásig lehűtött folyadékhoz állandó hydrogenáramban, erős keverés közben, fél óra alatt 235 cm^3 (1.2 mol), ugyancsak kezdődő jégkiválásig lehűtött 2 n.-nátronlúgot csurgattam. A lúg utolsó részletének hozzáadása után az edényt a hideg keverékből kivettem és további erős kaválás közben, hydrogenáramban szobahőmérsékleten állani hagytam. 45 perc múlva a kivett próba phenolphthaleinnal csak nagyon gyenge színeződést adott. Ekkor a kissé sárga színű folyadékot 5 n.-sósavval meg-savanyítottam és jég közé állítottam. Az olajosan leváلتott termék csakhamar megszilárdult, melyet néhány óra múlva leszűrtem és vízzel való kimosás után P_2O_5 felett vákuumban megszáritottam. A finoman porított, száraz nyersterméket (104 g) két részletben $600\text{--}600 \text{ cm}^3$ forró benzollal kifőztem és gyorsan megszűrtem. A szűrletből a diacetyl-származék azonnal kiváلتott (40 g), míg a szűrőn változatlan kiindulási anyag és kevés monoacetyl-származék maradt vissza (48 g). A diacetyl-származék forró methylalkoholos oldatából, meleg víz hozzáadása után, lassú kihüléskor hosszú fehér tűk válnak le, melyek 1 molekula kristályvizet tartalmaznak, amelyet azonban 80° -on 1 mm nyomás alatt P_2O_5 felett szárítva könnyen elvesztenek. A vízmentes, kristályos termék súlya 32 g , ami, a visszanyert változatlan kiindulási anyagot számításba véve, 55% termelésnek felel meg.

0.1521 g anyag adott: 0.2908 g CO_2 -ot és 0.0554 g H_2O -et. A $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7$ (254.08) képlet alapján számított értékek:

$$\text{C} = 51.95\%, \quad \text{H} = 3.97\%$$

Kisérletileg talált értékek:

$$\text{C} = 52.14\%, \quad \text{H} = 4.07\%$$

Az acetyl-csoportok meghatározása céljából lemértem 2.0363 g vízmentes diacetyl-pyrogallolcarbonsavat, fölős mennyiségű lúggal szobahőmérsékleten, hydrogenáramban elszappanosítottam, majd a phosphorsavval meg-savanyított oldatot olajfürdőből ledesztilláltam. A maradékhoz $20\text{--}20 \text{ cm}^3$ vizet öntve, a desztillálást kétszer megismételtem. Az egyesített párlatokra fogyott 15.85 cm^3 n. nátronlúg, míg számítás szerint 16.03 cm^3 -nek kellett volna fogynia.

A 2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsav 157° -nál olvad. Forró vízben, methylalkoholban, acetonban, chloroformban igen könnyen oldódik, hideg benzol alig, forró jól oldja, míg ligroinban csaknem oldhatatlan. Vizes alkoholos oldatát ferrichlorid sötétvörös színűre festi.

A vegyület vízből különösen szép, hosszú tűkben kristályosodik, azonban nagy része elszappanosodik. 5 g tiszta diacetyl-származékból forró víz-

ből való kristályosítás után csak 3·2 g váltott le változatlanul. Az anyalúgnak aetherrel való kétszeri összerázása s az aether elpárolgása után 1·6 g fehér anyag maradt vissza, mely valószínűleg a 2-acetyl-pyrogallolcarbonsav. Ez utóbbi termék acetonos oldatához chloroformot öntve, keskeny oszlopokból álló kristályokat nyertem, melyek 192°-on heves pezsgés közben elbomlottak.

0·1723 g anyag adott: 0·3221 g CO₂-ot és 0·0606 g H₂O-et.
A C₉H₈O₆ (212·6) képlet alapján számított értékek:

$$C = 50·93\%, \quad H = 3·80\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 50·98\%, \quad H = 3·93\%$$

A monoacetyl-pyrogallolcarbonsav benzolban, chloroformban oldhatatlan, forró eczetester, aceton és methylalkohol jól oldja. Vízben könnyebben oldódik, mint a diacetyl-származék s csak nehezen kristályosodik. Vizes alkoholos oldata ferrichloridtól szintén sötétvörösre színeződik.

4-methylaether-2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsavmethylester.

3 g 2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsavat 20 cm³ acetonban oldottam és hűtés közben, kis részletekben 8 cm³ nitrosomethylurethánból és 5 cm³ 25%-os methylalkoholos KOH-ból fejlesztett diazomethánnak 60 cm³ aetherben való oldatát öntöttem hozzá. A fölös diazomethántól sárga oldatot félórai szobahőmérsékleten való állás után vákuumban bepároltam, a visszamaradt fehér kristályos tömeget methylalkoholban feloldottam s szűrés után kezdődő zavarodásig vízzel elegyítettem. Az ester 0°-on való néhány órai állás után rhombos lapokban váltott le, súlya P₂O₅ felett szárítva 2·1 g volt.

0·1811 g anyag adott: 0·3675 g CO₂-ot és 0·0799 g H₂O-et.
A C₁₃H₁₄O₇ (282·11) képlet alapján számított értékek:

$$C = 55·30\%, \quad H = 5·00\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 55·34\%, \quad H = 4·93\%$$

Az ester 108°-on élesen olvad, a gyakrabban használt organikus oldószerekben, petroleumaether kivételével, többnyire már hidegen is oldódik. Alkoholos oldatát ferrichlorid nem színezi.

4-methylaether-pyrogallolcarbonsav.

3 g estert 10 cm³ methylalkoholban feloldottam és hydrogenáramban 40 cm³ 2 n.-nátronlúg hozzáadása után 8 órán át 50°-on melegítettem. Az elszappanosodás befejeződése után a kissé sárgásbarna oldatot sósavval meg-savanyítottam s a leválatott terméket (1·9 g) forró vízből átkristályosítottam. A sav lassú lehüléskor több centiméter hosszú tűkben válik le, melyek kristályvizet nem tartalmaznak. Ezt a vegyületet Herzig J. és Polliak J.¹ a pyrogallolcarbonsavmethylester részleges methylálásakor nyerték és olvadáspontját 204—206°-nak találták. Az általam előállított sav 207—208°-on heves gázfejlődés közben olvadt meg. Acetonban és methylalkoholban jól oldódik, forró víz, valamint eczetester és jégecet szintén jól oldja, míg benzolban, chloroformban és ligroinban oldhatatlan. Vizes alkoholos

¹ Monatsh. 25, 506.

oldata ferrichloridtól erősen kék színűre festődik, ami szintén azt bizonyítja, hogy a carboxyllal para helyzetben levő phenolos hydroxyl van aetherifikálva, miután vaschloriddal a hasonló szerkezettel bíró pyrocatechin-o-carbonsav is kék színeződést ad.

A szerkezetnek minden kétséget kizáró megállapítása végett a vegyületből a carboxyl-csoportot le kellett hasítanom, hogy ezáltal az 1-methyl-aether-pyrogallolhoz jussak. Az esternek feles mennyiségű tömény lúggal 100° -on való melegítése által, ellentétben pl. a β -resorcylsav megfelelő származékával,¹ a carboxyl-csoport nem hasítható le. Ezért 2 g savat fél órán át fémfürdőben 210 – 240° -on tartottam, midőn a carboxyl-csoport heves CO_2 -fejlődés közben lehasadt. Miután Herzig J. és Pollak J.² adatai szerint az 1-methylaether-pyrogallol (Op. 37–40^o), diacetyl-származéka magasabb olvadásponttal bír (91 – 93°), a visszamaradt sötétbarna olajat acetylálás céljából feles eczetsavanhydriddel 105° -on 2 órán át melegítettem, s a megvilágosodott folyadékot alacsony hőmérsékleten vákuumban bepároltam. A visszamaradt sűrű olajat methylalkoholban feloldottam, csontszénnel színtelenítettem s szűrés után kevés vízzel elegyítettem. 0° -on való huzamosabb idei állás után a levállott fehér lapokat leszűrtem és P_2O_5 felett vákuumban megszáritottam. Az anyag 90 – 92° -on átlátszó folyadékká olvad és benzolban, acetonban, eczetesterben, alkoholban könnyen oldódik. Mindezekből következik, hogy az ester elszappanosítása révén nyert sav valóban a 4-methylaether-pyrogallolcarbonsav.

4-benzoyl-2,3-diacetyl-pyrogallolcarbonsav.

10.1 g diacetyl-pyrogallolcarbonsavnak 20 cm³ vízmentes acetonban való oldatát -18° -ra hűtöttem és állandó hydrogenáramban, erős kaválás közben, kis részletekben, kezdődő jégkiválásig hűtött 40 cm³ n.-nátronlúgot (1 mol) csepegtettem hozzá. Midőn az utolsó részlet hozzáadása után a hőmérséklet ismét -18° -ra süllyedt, három részletben, két perc alatt 5.62 g (1 mol) frissen desztillált benzoylchloridnak -18° -ra hűtött acetonos oldatát és egyidejűleg 40 cm³ jéghideg n.-nátronlúgot csurgattam hozzá. A hőmérséklet 0° fölé emelkedett s a folyadék közömbös kémhatásúvá vált. A tiszta oldatot vízzel felhígítottam és 5 n.-sósavval óvatosan megsavanyítottam. A kondenzációs termék olajosan váltott le, azonban néhány órai hideg keverékben való állás után megszilárdult. A leszűrt anyagot vízzel jól kimostam és P_2O_5 felett 1 mm nyomás alatt teljesen megszáritottam. A nyersanyag (13.6 g) a benzoyl-pyrogallolcarbonsav előállítására minden további tisztítás nélkül felhasználható. Az acetylben szegényebb származékoktól megtisztítandó, a nyerstermék (4 g) chloroformos oldatát kezdődő zavarodásig ligroinnal elegyítettem. Finom tűkben, melyek hólapdaszerű gömbökké állottak össze, leválott a tiszta diacetyl-származék (1.95 g), melyet vákuumban szárítottam. Analysis céljából a terméket még egyszer ugyanígy átkristályosítottam.

0.1566 g anyag adott: 0.3456 g CO_2 -ot és 0.0546 g H_2O -et
A $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (358.11) képlet alapján számított értékek:

$$\text{C} = 60.32\%, \quad \text{H} = 3.94\%$$

¹ Bergmann, B. 52, 371.

² U. o.

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 60.19\%, \quad H = 3.90\%$$

A vegyület 161—162^o-on tiszta folyadékká olvad. Chloroformban, methylalkoholban, acetonban és eczetesterben könnyen oldódik, forró benzolban is elég jól oldódik, míg ligroinban oldhatatlan. Vizes alkoholos oldata vaschloridtól nem színeződik.

4-benzoyl-pyrogallolcarbansav.

10 g diacetyl-származékot 25 cm³ jégecetben forró vízfürdőn feloldottam és 25 cm³ 5 n.-sósavat adtam hozzá. Az átmeneti zavarodás csakhamar eltűnt s további melegítéskor 5—10 perc múlva az átlátszó oldatban csillogó kristályok váltak le. A leválás félóra melegítés után befejeződött. Néhány órai hideg helyen való állás után az anyagot leszűrtem, 50^o-os eczetsavval mostam s a fehér, egészen tiszta terméket 1 mm nyomás alatt szilárd KOH felett megszáritottam. Termelés 5.6 g, vagyis az elméletinek 73^o-a. Analysis céljából a savat forró methylalkoholban feloldottam, kevés vízzel elegyítettem és 0^o-on állani hagytam. A csillogó lapokban levált terméket P₂O₅ felett vákuumban szárítottam.

0.1603 g anyag adott: 0.3601 g CO₂-ot és 0.0547 g H₂O-et. A C₁₄H₁₀O₆ (274.08) képlet alapján számított értékek:

$$C = 61.30\%, \quad H = 3.68\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 61.26\%, \quad H = 3.81\%$$

A 4-benzoyl-pyrogallolcarbansav 210—211^o-on heves pezsgés közben elbomlik. Acetonban, meleg methylalkoholban jól oldódik, forró jégecet és eczetester szintén jól oldja, míg benzolban, chloroformban oldhatatlan. FeCl₃-al vörös színeződést ad.

A 4-benzoyl-pyrogallolcarbansav reacetylálásakor ismét az előbbi diacetyl-származék keletkezik, ami azt bizonyítja, hogy az acetylek elszapánosításakor a benzoyl-gyök eredeti 4-es helyzetéből nem vándorolt el.

2 g 4-benzoyl-pyrogallolcarbansavat 15 g eczetsavanhydriddel forró vízfürdőn két órán át melegítettem. Az eczetsavanhydridet vákuumban, alacsony hőmérsékleten ledesztilláltam s a visszamaradt sűrű olajat acetonban feloldottam s tömény KHCO₃-oldattal 20 perczig erősen összeráztam. A vízzel felhígított oldatból az acetont vákuumban elűztem s a csontszénnel színtelenített oldatot szűrés után sósavval megsavanyítottam. A leválató olaj 0^o-on való állás után fehér, szilárd tömeggé változott, melyet vízzel jól kiostam és P₂O₅ felett vákuumban teljesen kiszáritottam (2.4 g). Chloroformos oldatából ligroin hozzáadása után ismét a jellemző, hólapdaszerű gömbökké összeálló finom fehér tűk váltottak le, melyek 161—162^o-on olvadtak. A kétféle úton előállított 4-benzoyl-2,3-diacetyl-pyrogallolcarbansav keveréke minden depresszió nélkül, 162^o-on élesen megolvadt.

4-benzoyl-2,3-dimethylaether-pyrogallolcarbansavmethylester.

2.2 g 4-benzoyl-pyrogallolcarbansavat acetonban feloldottam és kis részletekben 12 cm³ nitrosomethylurethánból és 8 cm³ 25^o-os methylalkoholos KOH-ból fejlesztett diazomethánnak 80 cm³ aetherben levő oldatát

öntöttem hozzá. A feles mennyiségű diazomethántól erősen sárga oldatot 36 óráig szobahőmérsékleten állni hagytam. A nitrogénfejlődés teljes megszünte után a halványsárga oldatot vákuumban bepároltam, midőn kissé sárgás színű, sűrű szirup maradt vissza. Kristályosítás céljából az olajból egy cseppet ugyancsak egy csepp methylalkohollal dörzsölés közben -20° -ra lehűtöttem, majd lassan 0° -ra melegítettem, miközben fehér kristályok váltottak le. Az így nyert kristályokkal beolva, az olaj szilárd halmazállapotba ment át. Methylalkoholos oldatához kevés vizet elegyítve és beolva, 0° -on való huzamosabb állás után fehér, rosszul fejlett, darabos kristályok váltak le. Termelés 2 g, az elméletinek 80% -a. Analysis céljából az estert mégegyszer hasonlóképpen átkristályosítottam.

0.1482 g anyag adott: 0.3502 g CO_2 -ot és 0.0683 g H_2O -et. A $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (316.13) képlet alapján számított értékek:

$$\text{C} = 64.53\%, \quad \text{H} = 5.10\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$\text{C} = 64.45\%, \quad \text{H} = 5.15\%$$

Az ester $79-80^{\circ}$ -on szintelen folyadékká olvad. Benzolban, chloroformban, acetonban jól, methylalkoholban kissé nehezebben oldódik, forró ligroin csak nehezen oldja. FeCl_3 -tól nem színeződik.

2,3-dimethylaether-pyrogallolcarbonsav.

1.75 g estert 15cm^3 methylalkoholban melegítéssel feloldottam és 6cm^3 5 n.-nátronlúg hozzáadása után, állandó hydrogenáramban 6 órán át 45° -on tartottam. Lehűlés után a kissé sárgásbarna oldatot 5 n.-sósavval gyengén megsavanyítottam és alacsony hőmérsékleten, vákuumban szárazra pároltam. A maradékot acetonban feloldottam, az oldhatatlan konyhasórolt leszűrtem és az acetont elpárologtattam. A visszamaradt sárgásbarna anyag benzoésavnak és 2,3-dimethylaether-pyrogallolcarbonsavnak keveréke (1.65 g). Az előbbi eltávolítása végett a teljesen száraz, finoman porított anyagot $15-15\text{cm}^3$ forró benzinnel kétszer kifőztem és gyorsan megsűrtem. A benzoésav a benzines szűrlethől kiválott, a szűrőn maradt barna színű anyagot pedig kevés forró vízben feloldottam, csontszénnel szintelenítettem és szűrés után lassan lehűtöttem. A sav hófehér, jól kifejlett rhombos lapokban váltott le, súlya P_2O_5 felett, vákuumban való szárítás után 0.75 g volt, ami 75% termelésnek felel meg.

0.1413 g anyag adott: 0.2826 g CO_2 -ot és 0.0659 g H_2O -et. A $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ (198.08) képlet alapján számított értékek:

$$\text{C} = 54.52\%, \quad \text{H} = 5.09\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$\text{C} = 54.54\%, \quad \text{H} = 5.21\%$$

A vegyület csekély előzetes zsugorodás után $154-155^{\circ}$ -on szintelen folyadékká olvad, melyben néhány gázbuborék is észlelhető. Acetonban, methylalkoholban, eczetesterben és chloroformban könnyen oldódik, forró benzol szintén jól oldja. Hideg vízben alig, forró vízben könnyen oldódik, ligroinban oldhatatlan. Vizes alkoholos oldata ferrichloriddal sárgásbarna színeződést ad.

A kozmaolajok zsírsavjainak szétválasztása.

Irta: *Lakner Antal.*

Mint ismeretes, a kozmaolajok túlnyomó részét egynéhány magasabb szénatomú alkohol teszi ki, amelyhez még igen alárendelt mennyiségben acetálok is járulnak. Egynéhány aldehiden kívül savak is vannak jelen és különösen ezen savak ésterei. Noha ezek százalékosan csak egy igen kis hányadát teszik ki az egésznek, mégis fontos ezen alkatrészek behatóbb ismerete nemcsak elméleti szempontból, hanem gyakorlati fontosságuknál fogva is. Az irodalomban levő erre vonatkozó adatok nem elégségesek arra, hogy azokból egy módszert hámozhassunk ki, amelynek segítségével szétválaszthatnánk az egyes komponenseket, mert ezen tanulmányok leginkább a kész eredményeket közlik, holott ennek az ismerete magának a kozmaolajnak a minőségi megítélésén kívül más haszonnal is járhat.

A kozmaolaj ezen szabad és kötött zsírsavjait, keletkezésüket tekintve, két csoportba oszthatjuk, ú m. biogénekre és olyanokra, amelyek tisztán külső hatásokra a levegő oxigénje által keletkeztek a szeszgyártás és a desztilláció folyamán. A biogén eredetű zsírsavak ismét kétfélék lehetnek. Az egyik csoportba tartoznak azok, amelyek magának az élesztőnek is részei, tehát plasmatis eredetűek és a sejtek szétroncsolódása alkalmával kerülnek a cseférébe, innen a kozmaolajba. Ezek gliceridek. A másik csoport az élesztősejt, vagy a kísérő idegen szervezetek, penészek és bakteriumok életfolyamatának képződményei. Különösen a tejsavbacillusok azok, amelyek lényegesen hozzájárulnak a kozmaolaj savasságához és vízgőzzel való illékonyságánál fogva a tejsavat mindig meg is találjuk a kozmaolajokban. A keletkező zsírsavak nagyrésze a lepárlás folyamán elvész. Különösen áll ez az alacsonyabb szénatomú tagokra, amelyek egyrészt illók, másrészt pedig igen jól oldódnak és átmennek a vizes részekbe. Ennélfogva, ha eltekintünk az esetleg lekötött alacsonyabb tagú zsírsavaktól, vizsgálatunk csak a magasabb tagokra szorítkozik. Ezekkel, mint magas forráspontú alkotórészekkel, rendszeren csak a lepárlás végső szakaszában találkozunk s a lepárlás befejeztével a készülék fenekén olajos, nyúlós és igen kellemetlen szagú folyadékként gyűlnek össze. Az olajos rész igen különféle lehet úgy mennyileges, mint minőleges összetételét tekintve. A kiindulási anyag, az erjesztés menete, a szesz lepárlása és finomítása és végül magának a kozmaolajnak a kezelése is mind olyan tényezők, amelyek a kozmaolajat minőség tekintetében igen befolyásolják s ezzel az olajos maradékot is. Más a karaktere a kozmaolajnak, ha a kiindulási anyag répa vagy melasse és nem lisztes mag vagy más keményítőtartalmú termény, azonkívül más akkor, ha az erjedés lefolyása lehetőleg steril és nem nagyon megfertőzött.

A zsírsavak, mint már fentebb is említettem, részint kötött, részint szabad állapotban vannak jelen. Az elválasztásukat tehát a következőkép ejthetjük meg. Az olajos maradék egy nagyobb mennyiségéről lehajtjuk a még jelenlévő amylalkohol maradékát, előbb azonban az anyagot lehetőleg vízmentessé tesszük, ami legcélszerűbben kiizzított natriumszulfattal történhetik. A 135 C° fölött forró részt a bomlások elkerülése végett vacuumban desztilláljuk. Ezután az egész párlatot KOH-val elszappanosítjuk. Az így nyert termék egy vörösesbarna színű olaj, amely legnagyobbrészt alkoholból

áll. A vizes részt ezután leválasztjuk és megsavanyítjuk. Ekkor felszabadulnak a zsírsavak, amely a vizes résztől elválvá a vízben nem oldható zsírsavakat tartalmaznak. A vizes részt ezután közömbösítjük és vízgőzzel átdesztilláljuk. A párlatot megsavanyítjuk és CaCl_2 -vel kezeljük. A kicsapódó zsírsavakat kiaetherezzük, jól megszáritjuk, végül az aethert elűzve, a terméket lefrakcionáljuk. Az első frakció, amely $130\text{--}145\text{ C}^\circ$ között desztillál, propionsavból áll. Mennyisége igen kevés. Ezüst sójából adódó értékek a következők voltak: Ag szám: 59·6. Talált: Ag 58·8.

A 140 C° -tól 170 C° -ig átmenő rész főleg vajsavat tartalmaz, amelynek fő tömegét isovajsav képezi. Elválasztásuk R. Meyer szerint történik¹ a n-vajsav szétrombolása által és a keletkező oxyvajsav Zn-sójjal identifikáljuk. 170 C° fölött kevés valeriansavat kapunk, amely azonban analitikai vizsgálatra rendszeren nem elegendő, úgyszintén a még hátramaradó rész sem, amely valószínűleg a többi illó savakat tartalmazza.

A vizes résztől elválasztott olajat petróleumaetherrel összerázzuk, hogy a netalán jelenlevő oxysavakat a praeparatumból eltávolítsuk. Az aethert elűzve újra elszappanosítjuk és teljesen úgy járunk el, mint előbb, csak most az olajos részt frakcionáljuk le. Az ezen alkalommal nyert vizes részt hozzáadjuk a már előbbi vizes részhez. Ezáltal elkerüljük az oldható zsírsavakban a veszteséget. Ezen eljárásnak célja az, hogy mentül kevesebb vízben oldható zsírsav maradjon az olajos részben. A frakcionálást többszörösen ismételve, a határokat a feltételezett zsírsavak forráspontjának megfelelően választjuk. Egy kevés alacsony forráspontú rész eltávolítása után a következő frakciók különíthetők el. 200 C° -tól 215 C° -ig a capronsav. Identifikálása Zn, Ag, vagy Na sójjal történik.

Számított: Ag 48·4. Talált: 48·7.

218 C° -tól 227 C° -ig desztillál a n-heptylsav elég tömegesen és tisztán.

Számított: Ag 45. Talált: Ag 45·1.

230 C° -tól 240 C° -ig átpárolog a n-caprylsav, szintén elég tisztán és kevés munkával izolálható. Ezüst sójából:

Számított: Ag 42·9. Talált 42·3.

240 C° -tól 260 C° -ig pelargonsavtartalmú frakciót kapunk, amely különösen a répaszesz és a melasse kozmaolajában fordul elő tetemesebb mennyiségben. Ag sójából:

Számított: Ag. 40·7. Talált: Ag 40·3.

260 C° -tól 270 C° -ig desztillál a n-caprinsav. Ezen frakció kihülés-kor teljesen megmerevedik. Tisztán állítható elő akármelyik sójában.

Számított: Ag 38·6. Talált: Ag 37·9.

270 C° fölött a lombikban maradó rész tisztítása után acylezéssel² magasabb szénatomú zsírsavak különíthetők el. Analízisre azonban nem elegendő és nem tiszta állapotban. Valószínűleg a zömét palmitinsav teszi ki.

Igen fontos tapasztalat az, hogy az elszappanosításokkor ne használjunk tömény KOH-t, mert ez igen lényeges változásokat okozhat, különösen az alacsonyabb szénatomú tagoknál. Azonkívül, ahol csak lehet, lehetőleg csökkentett nyomással frakcionáljunk.

¹ An. d. Chem. 219, 240.

² Chem. Ztg. 31., 100.

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A kir. magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának ülésein az 1922. év második felében hirdetett és megtartott előadások:

188. ülés, 1922. évi október hó 31-én:

Mauthner Nándor: Az isoferulasav új szintézisei.

Mauthner Nándor: Aromás ketonok szintézise kevert zinkorganikus vegyületek segítségével.

Schulek Elemér: A hydrogencyánid és hidrogensulfocyanát jodometriás meghatározása. November és december hónapokban tárgyihiány miatt ülések nem tartottak.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat 28. évfolyamának 7—12. füzetét veszik olvasóink. A füzet azért van összevonva, hogy ezzel is csökkentjük az előállítási költségeket. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, amelynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

2. Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók. A mellékletek közül már csak

a következők vannak meg: Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, Weszelszky Gyula „A radioaktivitás“, Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérőműszerek“.

Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).

1961 MAJ - 2

1971 AUG 7

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:
 - a) rendes,
 - b) rendkívüli és
 - c) vendégtagjai.
 8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
 9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:
 - a) Más szakosztály tagjai,
 - b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
 11. A rendes tagok jogai
 - a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - b) Az aktív és passzív választási jog,
 - c) Előadásokat tarthatnak,
 - d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
 12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

Kivonat a chemiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, a ki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kítűzött előadás rend-

szint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.