

Werk

Titel: Chimia

Jahr: 1962

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653_0007|log10

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

17/27

[ACTA F. R. N. UNIV. COMEN. VII., 10, CHIMIA, 1963

**ACTA
FACULTATIS RERUM NATURALIUM
UNIVERSITATIS COMENIANAE**

TOM. VII.

FASC. X.

CHIMIA

PUBL. VI.

1963

SLOVENSKÉ PEDAGOGICKÉ NAKLADATELSTVO BRATISLAVA

REDAKČNÁ RADA

Prof. Dr. O. FERIANC

Doc. Dr. J. FISCHER

Prof. Ing. M. FURDÍK

Doc. Dr. M. GREGUŠ, C. Sc.

Prof. Dr. J. A. VALŠÍK

REDAKČNÝ KRUH

Prof. Dr. M. Dillinger

Doc. Dr. R. Herich

Doc. Ing. J. Hladík, C. Sc.

Doc. Dr. A. Huťa, C. Sc.

Doc. Dr. M. Kolibiar

Člen korešp. SAV prof Dr. M. Konček

Doc. Dr. L. Korbeľ

Doc. M. Mrciak, C. Sc.

Doc. Dr. J. Májovský

Člen korešp. SAV prof. Dr. L. Pastýrik

Prof. Dr. J. Srb

Prof. Ing. S. Stankoviánsky

Doc. Dr. M. Sypták

Просим обмена публикаций

Austausch von Publikationen erbeten

Prière d'échanger des publications

We respectfully solicit the exchange of publications

Se suplica el canje de publicaciones

Sborník Acta facultatis rerum naturalium universitatis Comenianae. Vydáva Slovenské pedagogické nakladateľstvo v Bratislave, Sasínkova 5, čís. tel. 645-51. Povolilo Povereníctvo kultúry
číslo 2265/56-IV/1. — Tlač: Tisk, knižní výroba, n. p., závod Brno, provozovna 11

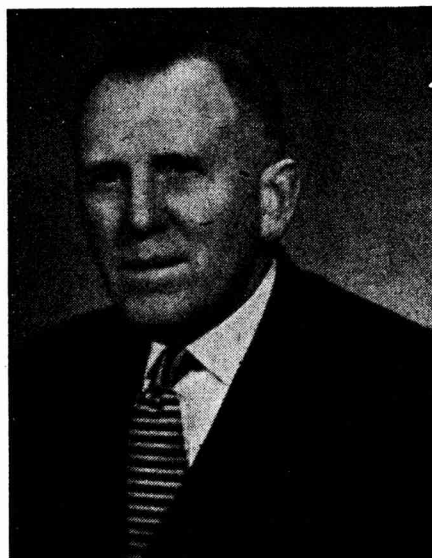
ul. 9. května 7

K -02*31039

Jubileum prof. dr. Miloslava Dillingera

V decembri r. 1962 dovŕšil prof. dr. Miloslav Dillinger 60 rokov, z čoho 34 rokov venoval pedagogickej činnosti.

Narodil sa 16. decembra 1902 v Čáslavi. Gymnázium navštevoval v Čáslavi a v Havlíčkovom Brode, kde v júni 1922 maturoval. Vysokoškolské štúdiá absolvoval v rokoch 1922–1928 na Karlovej univerzite v Prahe. Dosiahol aprobáciu pre vyučovanie na stredných školách a potom (v januári 1929) doktorát prírodných vied na základe dizertačnej práce z výskumu polarografických maxím, ktorú robil u prof. J. Heyrovského. S ním aj potom stále spolupracoval. Od roku 1928 vyučoval na reálke v Lipníku n. Bečvou, potom na gymnáziách v Leviciach, v Spišskej Novej Vsi a od roku 1930 pôsobil trvale na gymnáziu v Banskej Bystrici až do roku 1945. Banskobystrické stredné školy mali zaslúžene povesť nadpriemernej úrovne. Prof. M. Dillinger patril medzi dobrých učiteľov. Svojmu povolaniu sa venoval svedomite, sústavným vlastným štúdiom a stálym stykom s univerzitou prehlboval svoje odborné a pedagogické vedomosti. Výsledkom tejto činnosti bol rad článkov v zborníkoch zo všeobecnej didaktiky a najmä z metodiky vyučovania chémie. Po niekoľko rokov cez prázdniny pracoval na polarografickom výskume u prof. J. Heyrovského.



Roku 1944 sa zúčastnil ako dobrovoľník Slovenského národného povstania najprv na veliteľstve armády, neskôr v odrade I. čs. partizánskej brigády. Za účasť v boji bol vyznamenaný Československým vojnovým krížom a vyznamenaním SNR.

Po oslobodení bol lektorom metodiky chémie a riaditeľom Cvičného gymnázia v Bratislave. Za mimoriadnu činnosť na rekonštrukcii a zveľadení školy dostal v decembri 1947 uznanie Povereníctva školstva a osvety. V tejto dobe aktívne spolupracoval na celoštátnom návrhu školskej reformy a vedľa pedagogických publikácií a referátov propagoval v odborných pedagogických časopisoch i v rozhlase a na konferenciách zásady socialistickej prestavby školskej sústavy. Sväz zamest-

nancov školstva a osvety ROH mu v júni 1950 odovzdal pochvalné uznanie za veľmi dobré výsledky v priekopníckom hnutí učiteľov vo výchove socializmu.

Keď sa stal mimoriadnym profesorom Pedagogickej fakulty (r. 1947) a profesorom Prírodovedeckej fakulty (r. 1950), venoval hlavný záujem pedagogickým úlohám na Univerzite Komenského v Bratislave. Roku 1948 založil a rozvíjal prvý chemický ústav pre spoločné potreby pedagogickej a prírodovedeckej fakulty, ktoré do tých čias nemali samostatný chemický ústav. Prof. M. Dillinger po niekoľko rokov riadil a s pomocou externých prednášateľov a mladých asistentov zabezpečoval výučbu chémie v celom rozsahu. Pomáhal aj Farmaceutickej fakulte UK, kde po tri roky prednášal a viedol anorganickú chémiu. Dnes Prírodovedecká fakulta má už tri samostatné katedry, pričom prof. M. Dillinger vedie katedru, ktorá má oddelenia anorganickej chémie, fyzikálnej chémie a radiochémie, spolupracovníkmi, ktorí z prevážnej väčšiny vyrástli na tomto pracovisku.

Vo vedeckej práci nadviazal prof. M. Dillinger na problém polarografických maxim. Svojím experimentálnym výskumom sa usiloval podporiť teóriu akademika J. Heyrovského. Polarografickú metódu rozvíjal na vysokej škole a propagoval na početných prednáškach a kurzoch pre vedeckých pracovníkov výskumu i praxe. O zavedenie a rozšírenie polarografickej metódy najmä na slovenských vysokých školách a výskumných pracoviskách sa zaslúžil prof. M. Dillinger tiež prekladom prvej učebnice polagrafie Heyrovský–Zuman: Úvod do praktickej polarografie, Práca Bratislava, 1950 a vlastnou nedávnou populárne-vedeckou publikáciou: M. Dillinger: Polarografia životná práca Jaroslava Heyrovského, Osveta Bratislava 1962. Osobitnú pozornosť venoval aj štúdiu radiochémie. Vychoval celý rad študujúcich na vysokej škole. Pomáha pri odbornom raste mladších spolupracovníkov a zabezpečuje podmienky vedeckého a ideologického rozvoja na Prírodovedeckej fakulte UK, kde zastával funkciu dekana od roku 1950 a funkciu prodekana od roku 1960. Roku 1960 dostal na Univerzite Komenského čestné uznanie za dlhoročnú úspešnú vedecko-pedagogickú, politicko výchovnú a organizátorskú činnosť.

Prof. M. Dillinger má za sebou bohatú organizačnú činnosť ako vedúci katedry, člen vedeckých rád na univerzite i pri ústavoch akadémie, v redakčných radách odborných časopisov a v početných komisiách. Aj vo verejnom živote zastával dôležité funkcie. Bol členom ÚNV mesta Bratislavy, členom ústredného a slovenského výboru Svazu zamestnancov školstva ROH, predsedom školskej komisie atď. Významnú prácu vykonal aj v Čs. spoločnosti pre šírenie vedeckých a politických poznatkov. Slovenský výbor Spoločnosti ju hodnotil verejným uznaním r. 1960 a ústredný výbor Spoločnosti znovu čestným uznaním r. 1962.

Prof. dr. M. Dillinger je príkladom človeka, u ktorého vedecko-odborná práca sa prelína s politicko-verejnou činnosťou a plne harmonizuje s jeho osobnými vlastnosťami.

Do ďalšej tvorivej činnosti prajeme prof. dr. M. Dillingerovi veľa úspechov.

*Redakčná rada a kolektív Katedry anorganickej
a fyzikálnej chémie UK*

Polarometrické stanovenie kobaltu, niklu a meďi β -rezorcyliďentiosemikarbazónom

S. STANKOVIANSKY, R. RUSINA, A. JANTULOVÁ

Teoretická časť

β -Rezorcyliďentiosemikarbazón dáva s viacerými kovmi farebné roztoky komplexných solí alebo zrazeniny [1]. V tejto práci boli využité reakcie činidla s Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} v amoniakálnom tlmivom prostredí, v ktorom vznikajú s kobaltom hnedé, s niklom červenohnedé roztoky, s meďou pri nižších koncentráciách hnedé roztoky a pri vyšších koncentráciách hnedozelená zrazenina.

Fotometrickým štúdiom kobaltnatého komplexu v kyslom prostredí sa podrobnejšie zaoberal R. Rusina [2], ktorý zistil jeho zloženie (pomer Co: činidlo) 1 : 2 v slabokyslom prostredí (pH = 6). Komplexy činidla s niklom a meďou neboli bližšie študované fyzikálno-chemickými metódami.

Na polarometrické stanovenie uvedených kovov sa použili veľmi početné anorganické aj organické činidlá v rôznych prostrediach [3]. Stanovenie v amoniakálnom prostredí má tú výhodu, že sa počet rušiacich katiónov obmedzí na kovy tvoriace amono-komplexy. V práci sa študujú podmienky polarometrického stanovenia uvedených kovov jednotlivo i za prítomnosti iných katiónov.

Experimentálna časť

Použité prístroje a reagentie:

Pri titráciach a polarografickom vyšetrovaní sa použil polarograf systém Heyrovský typ V-301 s galvanometrom o citlivosti $3 \cdot 10^{-9}$ A/mm; v obvyklom zapojení s Kalouskovou nádobkou s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. Merania sa robili v dusikovej atmosfére v zariadení, ktoré umožňovalo prebublávať aj titračný roztok. Použila sa kvapková ortuťová elektróda s dobou kvapky $t = 3$ sek. pri výške ortuťového rezervoára 40 cm.

K polarografickým meraniam sa používal roztok β -rezorcyliďentiosemikarbazónu (v ďalšom RTSK) o konc. $5 \cdot 10^{-3}M$. V čistej forme sa táto látka pripravila podľa K. Miyatakeho [4] a vyčistila sa prekryštalovaním z 50 % alkoholu. Ďalej sa používali pre polarografické vyšetrovanie roztoky solí: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ o koncentráciách $5 \cdot 10^{-3}M$. pripravené z chemikálií čistoty p. a. Pre vlastné polarometrické titrácie sa použili štandardné roztoky uve-

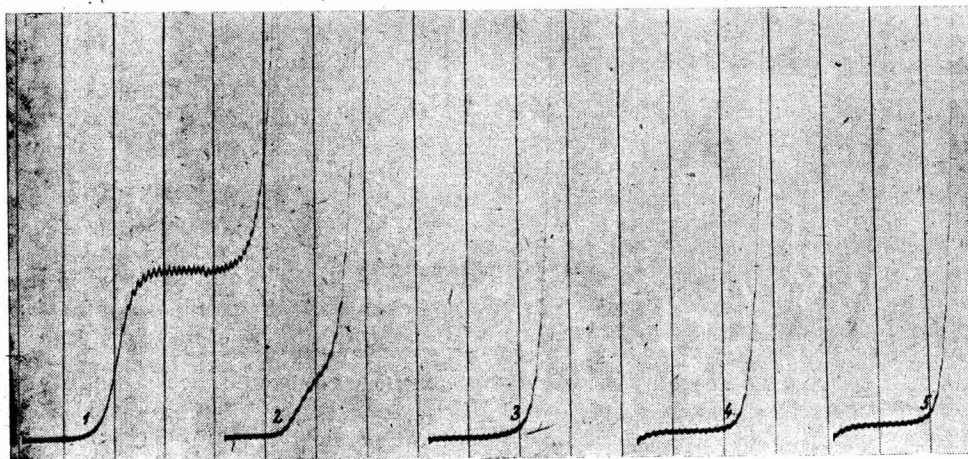
dených solí, ktoré boli faktorizované elektroanalyticky [5] a obsahovali v 1 ml: 4,9882 mg Co, 0,4965 mg Cu a 5,370 mg Ni. Na potlačanie polarografických maxim sa používal 0,5 % roztok želatíny.

Výsledky a diskusia

Za účelom zistenia najvhodnejších podmienok pri titracii sa prešetrilo polarografické chovanie uvedených kovov, ako aj činidla v rôznych prostrediach. Pokusy uskutočnené v Britton—Robinsonových, kyslých ftalánových a acetátových tlmivých roztokoch ukázali, že tieto prostredia nie sú vhodné pre polarometrické stanovenie Co, Ni, Cu, uvedeným činidlom. Samotné kovy aj činidlo síce dávajú polarografické vlny v uvedených prostrediach, ale tvorba príslušných komplexov je zložitá, silne závislá od pH prostredia, koncentracii kovu aj činidla, tak, že zo zmeny difúzných prúdov pri vylučovacom potenciáli kovu, činidla alebo vznikajúceho komplexu sa nemohlo usudzovať na ekvivalentný bod. Uspokojivé výsledky sa dosiahli len v amoniakálnom tlmivom roztoku ($1 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 1 \text{ M NH}_4\text{OH}$).

Titracia kobaltu

V tomto prostredí vlna kobaltu sa pri $\pi 1/2$ nad $-1,2 \text{ V}$ (proti NKE) prídavkom činidla znižuje, v ekvivalentnom bode vymizne a ďalšími prídavkami činidla sa nem en (polarogram 1). Vlna činidla sa objavuje len pri negatívnejších potenciáloch



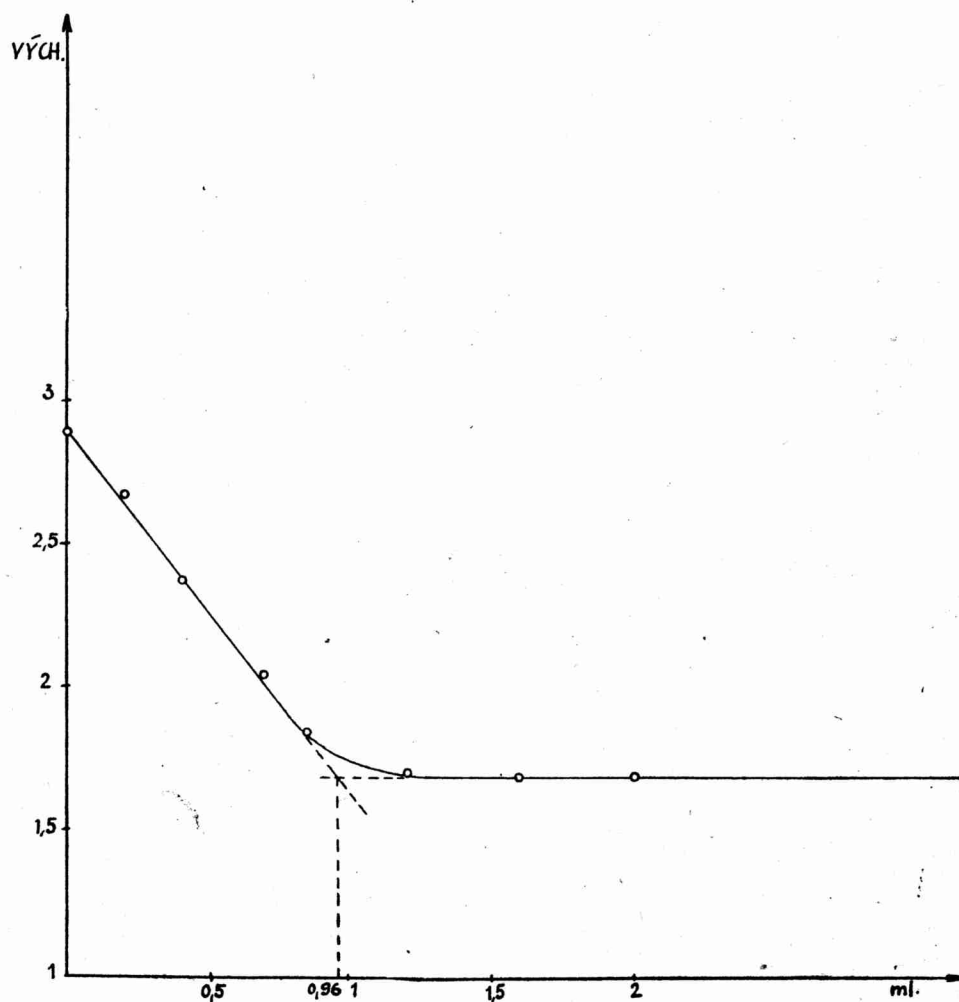
Polarogram 1

Krivka 1: 6 ml tlmivého roztoku + 2 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ roztoku soli Co^{2+} + 5 kv. želatíny;
Krivka 2: pridaný 1 ml činidla,
Krivka 3: ako 2 + 3 ml činidla,
Krivka 4: ako 3 + 1 ml činidla,
Krivka 5: ako 4 + 1 ml činidla Začiatok od 0,8 V proti NKE, citlivosť 1 : 100.

Na podklade tohto zistenia sa titrovali rôzne koncentrované roztoky solí kobaltnatých, získané riedením základných roztokov za účelom zistenia koncentračných

hraníc použiteľnosti metódy, ako aj vyšetrenia vplyvu iných katiónov. Po každom prídavku činidla bol roztok prebublávaný 2 minúty dusíkom. Sledoval sa pokles difúz. prúdu redukcie kobaľnatých iónov pri potenciáli $-1,2\text{ V}$.

Priebeh titrácie samotného kobaltu je znázornený na grafe 1 a zistené výsledky sú uvedené v tab. 1.



Graf 1

Grafické znázornenie titrácie kobaltu RTSK. Pipetované 6 ml tlmivého roztoku + 0,6 ml roztoku Co^{2+} (1 ml $\rightarrow$ 0,4998 mg Co), + 5 kv. želatíny citlivosť 1 : 50, napätie $-1,2\text{ V}$.

Z priebehu titračnej krivky vyplýva pomer kovu k činidlu 1 : 1.

Tabuľka 1

Výsledky titrácií rôzne koncentrovaných roztokov solí Co^{2+}
čínidlom RTSK

Dané mg Co^{2+}	Nájdene mg Co^{2+}	Rozdiel v mg	Chyba v %
0,249	0,2469	—0,004	1,2
0,4998	0,4958	—0,004	0,80
0,7497	0,7417	—0,008	1,07
1,9992	1,9881	—0,011	0,55
2,4991	2,4971	—0,002	0,08
4,9982	4,9322	—0,026	0,51

Z tabuľky 1 vyplýva, že sa touto metódou dá stanoviť kobalt s priemernou relatívnou chybou — 0,70 % pri koncentračnom rozmedzí kobaltu 3,6 — 72 mg na 100 ml. Horná koncentračná hranica je obmedzená rozpustnosťou činidla. Nedá sa pripraviť koncentrovanejší roztok ako $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$. V dôsledku veľkej spotreby činidla je korekčný faktor na objem veľký a presnosť stanovenia nedostatočná.

Ďalej sa prešetril rušivý vplyv Cu^{2+} , Ni^{2+} , a Cd^{2+} na stanovenie kobaltu. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

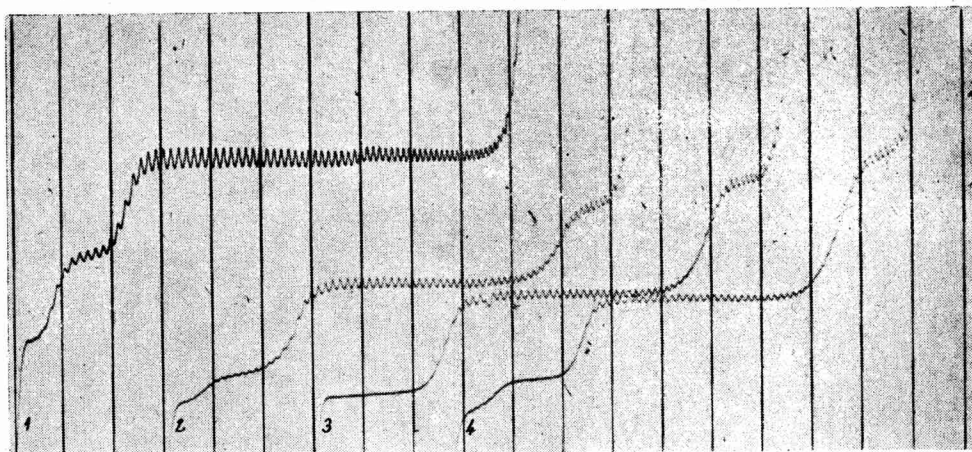
Rušivý vplyv Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} na stanovenie kobaltu

Dané mg Co^{2+}	mg Cu^{2+}	Nájdene mg Co^{2+}	Chyba v %	mg Ni^{2+}	Nájdene mg Co^{2+}	Chyba v %	mg Cd^{2+}	Nájdene mg Co^{2+}	Chyba v %
0,5994	0,0	0,5951	—0,72	0,0	0,5951	—0,72	0,0	0,5951	—0,72
0,5994	0,0496	0,6043	0,81	0,0537	0,6053	0,98	0,250	0,6044	0,83
0,5994	0,09920	0,6053	0,98	0,1074	0,6061	1,12	0,50	0,6049	0,91
0,5994	0,2483	0,6176	3,04	0,3222	0,6288	4,9	0,75	0,6142	2,47

Z tabuľky 2 je patrné, že najmenší vplyv na stanovenie kobaltu má kadmium. Ešte pri pomere obidvoch katiónov 1 : 1 je možné kobalt stanoviť s obvyklou presnosťou.

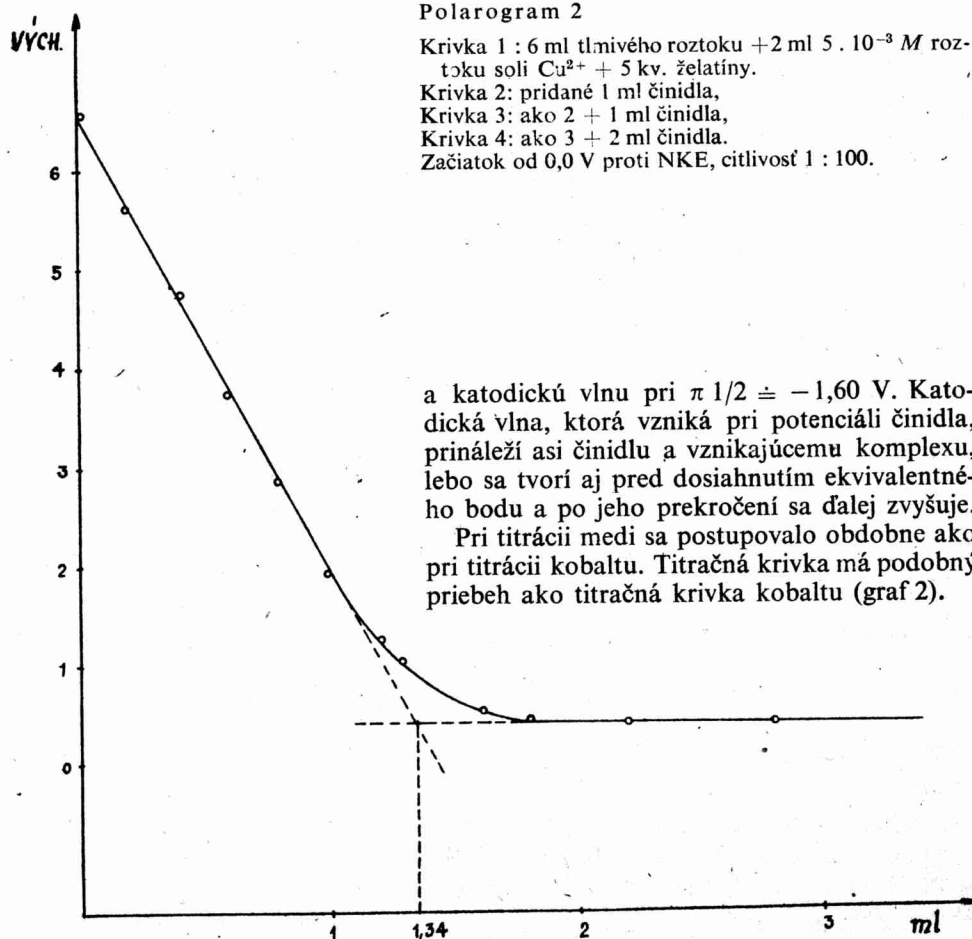
Titracia medi

Pridávaním činidla k roztoku soli mednatej znižuje sa prvá vlna medi až do jej vymiznutia v ekvivalentnom bode (polarogram 2). Titrácie sa robili pri —0,3 V t. j. potenciáli zodpovedajúcom prvej vlne medi, lebo druhá sa prídavkom činidla nemenila. Za týchto podmienok dáva aj činidlo anodickú vlnu pri $\pi 1/2 \approx -0,50\text{V}$



Polarogram 2

Krivka 1 : 6 ml tlmivého roztoku + 2 ml $5 \cdot 10^{-3} M$ roztoku soli Cu^{2+} + 5 kv. želatíny.
 Krivka 2: pridané 1 ml činidla,
 Krivka 3: ako 2 + 1 ml činidla,
 Krivka 4: ako 3 + 2 ml činidla.
 Začiatok od 0,0 V proti NKE, citlivosť 1 : 100.



Graf 2

Grafické znázornenie titrácie medi RTSK. Pipetované 6 ml tlmivého roztoku + 1 ml roztoku Cu^{2+} (1 ml — 0,4965 mg Cu^{2+}) + 5 kv. želatíny, citlivosť 1 : 20, napätie $-0,3$ V.

Zistené výsledky pri titracii sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Výsledky titrácií rôzne koncentrovaných roztokov Cu^{2+} činidlom RTSK

Dané mg Cu^{2+}	Nájdene mg Cu^{2+}	Rozdiel v mg	Chyba v %
0,0248	0,0246	—0,0002	0,81
0,0407	0,0404	—0,0003	0,73
0,1390	0,1383	—0,0007	0,50
0,4167	0,4160	—0,0007	0,17
0,8337	0,8317	—0,0020	0,23
2,5011	2,4947	—0,0064	0,25

Z tabuľky 3 vyplýva, že sa takto dá stanoviť meď s priemernou relatívnou chybou —0,45 % pri koncentračnom rozmedzí od (0,35 — 35 mg na 100 ml).

Pri vyšších koncentráciách vzniká zrazenina a stanovenie je nepresné. Ďalej sa prešetril rušivý vplyv Co^{2+} , Ni^{2+} a Cd^{2+} na stanovenie Cu^{2+} . Stanovenie sa nedá urobiť ani za prítomnosti najmenších množstiev kobaltu. Rušivý vplyv Ni^{2+} a Cd^{2+} je uvedený v tabuľke 4.

Tabuľka 4

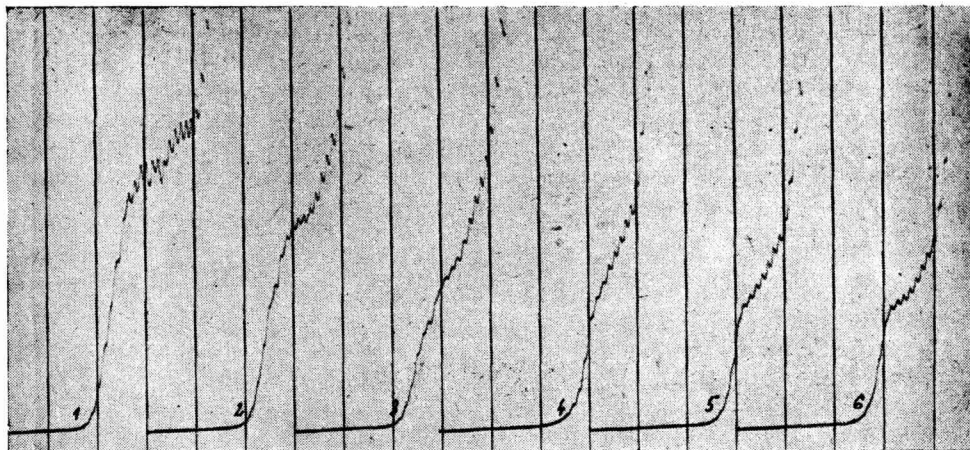
Rušivý vplyv Ni^{2+} , Cd^{2+} na stanovenie medi

Dané mg Cu^{2+}	mg Ni^{2+}	Nájdene mg Cu^{2+}	Chyba v %	mg Cd^{2+}	Nájdene mg Cu^{2+}	Chyba v %
0,6254	0,0	0,6238	—0,26	0,0	0,6238	—0,26
0,6254	0,1074	0,6275	0,34	0,25	0,6277	0,36
0,6254	0,5370	0,6673	6,7	0,50	0,6280	0,41
				0,75	0,6315	0,98

Titracia niklu

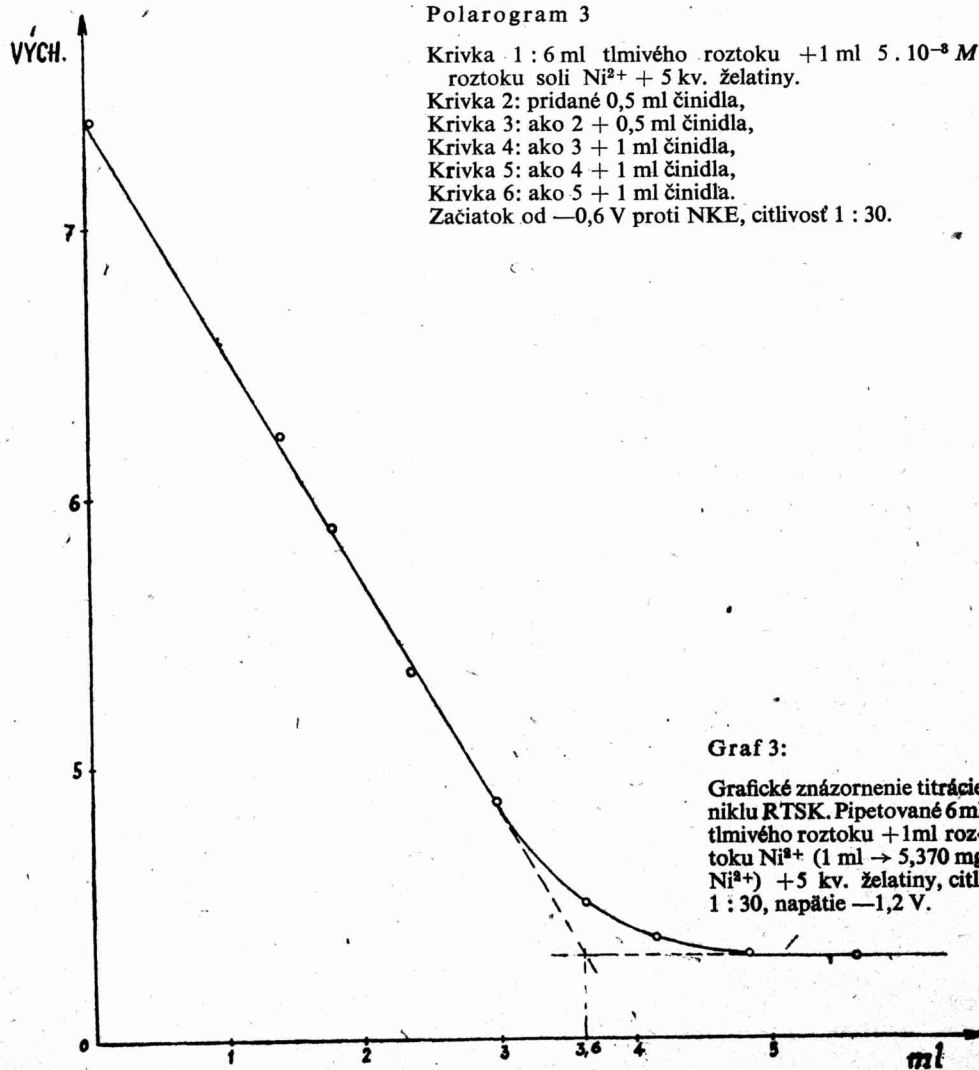
Prídavkom činidla k roztoku soli nikelnatej v amoniakálnom tlmivom roztoku vlna niklu zaniká a po dosiahnutí ekvivalentného bodu vzniká nová vlna, ktorá zodpovedá pravdepodobne činidlu. Postupné znižovanie vlny niklu prídavkom činidla je patrné z polarogramu 3.

Pri titracii niklu sa postupovalo ako pri titracii dvoch predchádzajúcich prvkov pri odveivenom napätí — 1,2 V. Titrčný priebeh je znázornený na grafe 3. Zistené výsledky pri titracii sú uvedené v tabuľke 5.



Polarogram 3

Krivka 1: 6 ml tlmivého roztoku + 1 ml $5 \cdot 10^{-3} M$ roztoku soli Ni^{2+} + 5 kv. želatiny.
 Krivka 2: pridané 0,5 ml činidla,
 Krivka 3: ako 2 + 0,5 ml činidla,
 Krivka 4: ako 3 + 1 ml činidla,
 Krivka 5: ako 4 + 1 ml činidla,
 Krivka 6: ako 5 + 1 ml činidla.
 Začiatok od $-0,6 V$ proti NKE, citlivosť 1 : 30.



Graf 3:

Grafické znázornenie titrácie niklu RTSK. Pipetované 6 ml tlmivého roztoku + 1 ml roztoku Ni^{2+} (1 ml $\rightarrow$ 5,370 mg Ni^{2+}) + 5 kv. želatiny, citl. 1 : 30, napätie $-1,2 V$.

Množstvo niklu, ktoré sa dá takto stanoviť s dostatočnou presnosťou je 3,8–76 mg v 100 ml. Stanovenie väčších množstiev niklu, ako udáva horná hranica, je nepresné z dôvodov, aké boli udané pri stanovení kobaltu.

Rušivé vplyvy iných kationov na stanovenie niklu sú uvedené v tabuľke 6.

Pri polarimetrických titráciách Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} s RTSK v amoniakálnom roztoku v dusíkovej atmosfére sa zistilo, že príslušné komplexy sa tvoria v pomere (kov : činidlo) 1 : 1. Takéto zlučovacie pomery sa dajú vysvetliť za predpokladu, že činidlo

Tabuľka 5

Výsledky titrácií rôzne koncentrovaných roztokov solí Ni^{2+} činidlom RTSK

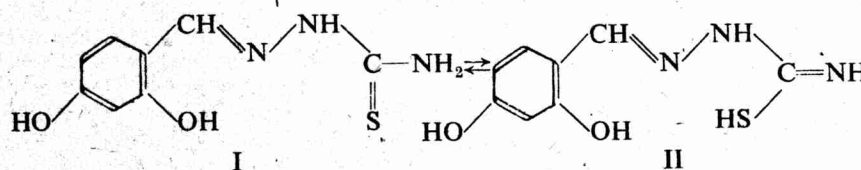
Dané mg Ni^{2+}	Nájdene mg Ni^{2+}	Rozdiel v mg	Chyba v %
0,2685	0,2671	–0,0014	0,52
0,5370	0,5344	–0,0026	0,48
0,8055	0,8011	–0,0044	0,54
1,3425	1,3372	–0,0048	0,35
1,8795	1,8683	–0,0112	0,59
5,3700	5,2950	–0,0750	1,39

Tabuľka 6

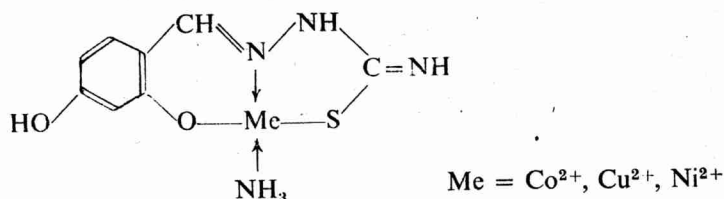
Rušivý vplyv Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} na stanovenie niklu

Dané mg Ni^{2+}	mg Co^{2+}	Najdené mg Ni^{2+}	Chyba v %	mg Cu^{2+}	Najdené mg Ni^{2+}	Chyba v %	mg Cd^{2+}	Najdené mg Ni^{2+}	Chyba v %
0,5879	0,0	0,5851	–0,48	0,0	0,5851	–0,48	0,0	0,5851	–0,48
0,5879	0,075	0,5917	0,64	0,2482	0,5911	0,54	0,25	0,5921	0,72
0,5879				0,4964	0,6038	0,50	2,70	0,5937	0,98

(RTSK) sa chová v danom prostredí ako trojdonorové reagens s dvoma aciskupinami a s jednou cykloskupinou (II). Táto tautomérna forma činidla sa predpokladá v zásaditom prostredí.



Štruktúrne je možné vznikajúce komplexy formulovať všeobecným vzorcom:



Vychádza sa tu z koordinačnej tetravalencie uvažovaných iónov, ktorá vyžaduje nasýtenie štvrtej valencie molekulou amoniaku. Vznik komplexu uvedeného typu u kobaltu dvojmocného je možný len v inertnej atmosfére, kde nenastáva oxydácia Co²⁺ na Co³⁺. Zloženie komplexu s trojmocným kobaltom, u ktorého sa predpokladá koordinačné číslo 6 je odlišné s pomerom kovov k činidlu (1 : 2). Činidlo v amoniakálnom roztoku sa časom mení, ale pri titráciách v dusíkovej atmosfére sa tento vplyv neprejavil. Potenciál odvetvovaný pri titracii kobaltu volíme čo možno najpozitívnejší z toho dôvodu, aby sa čo najviac odlišili vylučovacie potenciály činidla a kobaltu. Zdá sa, že titrácie robené v iných prostrediach neboli úspešné práve pre blízke vylučovacie potenciály kobaltu, činidla, prípadne vznikajúceho komplexu. V amoniakálnom tlmivom roztoku je vylučovací potenciál činidla negatívnejší ako v iných prostrediach.

Meď sa titruje pri potenciáli prvej vlny medi (−0,3 V). Výška druhej vlny sa nemení, len jej potenciál sa málo posúva k negatívnejším hodnotám. Zdá sa, že tu vzniká oxydoredukčná reakcia činidla s dvojmocnou meďou a do komplexu vchádza meď jednomocná. Táto okolnosť nebola bližšie preštudovaná.

Pri titracii niklu sa nadbytočné činidlo pri použitom odvetvenom napätí −1,2 V polarograficky neprejavilo.

Súhrn

Bola vypracovaná polarometrická metóda na stanovenie kobaltu, niklu a medi s β -RTSK v amoniakálnom tlmivom roztoku (1 M NH₄Cl + 1 M NH₄OH) a boli prešetrené rušivé vplyvy katiónov reagujúcich s činidlom za podobných podmienok. Kobalt možno takto stanoviť s obvyklou presnosťou v koncentračnom rozmedzí 3,6–72 mg v 100 ml roztoku ešte pri pomere (Co : Cd) 6 : 5, (Co : Ni) 6 : 1, (Co : Cu) 6 : 1. Meď sa dá stanoviť v koncentračnom rozmedzí 0,35–35 mg na 100 ml, ešte pri pomere (Cu : Cd) 6 : 7, (Cu : Ni) 6 : 1. Kobalt ruší stanovenie už v najmenších množstvách. Nikel možno stanoviť v koncentračnom rozmedzí 3,8–76 mg na 100 ml ešte pri pomere (Ni : Cd) 6 : 5, (Ni : Cu) 10 : 1, (Ni : Cu) 5 : 2.

Metóda je výhodná pre stanovenie Co²⁺, Cu²⁺, a Ni²⁺ za prítomnosti kadmia a menej výhodná pre stanovenie Ni²⁺ za prítomnosti Cu²⁺. Titrácie uskutočňované v Britton–Robinsonových, kyslých ftalánových a octanových tlmivých roztokoch neboli úspešné.

Literatúra

1. Stankoviansky S., Čársky J., Chem. zv. 15, 2 (1961).
2. Rusina R., Chem. zv. 15, 11—12 (1961)
3. Doležal J., Zýka J., Polarometrické titrácie SNTL Praha 1961.
4. Miyateake K., J. Pharm. Soc. Japan 72, 1162 (1932).
5. Jilek A., Koča J., Vážková analýza a elektroanalýza II. Praha 1951.

Adresa autorov: Katedra analytickéj chémie UK Bratislava, Šmeralova 2

Do redakcie dodané 19. VII. 1962

Полярометрическое определение кобальта, никеля и меди β -резорцилидентииосемикарбазоном (β -РТСК)

С. Станковиански, Р. Русина, А. Янтулова

Выводы

Был разработан поляриметрический метод определения кобальта, никеля и меди в присутствии β -РТСК в аммиачном буферном растворе ($1\text{ M NH}_4\text{Cl} + 1\text{ M NH}_4\text{OH}$) а также было изучено влияние катионов, входящих в реакцию с реагентом при подобных условиях. Этим способом кобальт можно определить с обычной точностью в пределах концентрации 3,6—72 м в 100 мл при соотношении (Co : Cd) 6 : 5, (Co : Ni) 6 : 1, (Co : Cu) 6 : 1. Медь можно определить в пределах концентрации 0,35—35 мг в 100 мл даже при соотношении (Cu : Cd) 6 : 7, (Co : Ni) 6 : 1. Кобальт мешает определению уже в минимальных количествах. Никель можно определить в пределах концентрации 3,8—76 мг в 100 мл даже при соотношении (Ni : Cd) 6 : 5, (Ni : Co) 10 : 1, (Ni : Cu) 5 : 2.

Метод удобен для определения Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} в присутствии кадмия и менее удобен для определения Ni^{2+} в присутствии Cu^{2+} . Титрации, которые проводились в Бриттон-Робинсоновых, кислых фталатовых и ацетатных буферных растворах были неудачны.

Polarometrische Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer mit β -Resorcyclidenthiosemicarbazon

S. Stankoviansky, R. Rusina, A. Jantulová

Zusammenfassung

Es wurde eine polarometrische Methode für die Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer mit β -RTSC in einer ammoniakalischen Pufferlösung ($1\text{ M NH}_4\text{Cl} + 1\text{ M NH}_4\text{OH}$) ausgearbeitet, ferner wurden die störenden Einflüsse von mit dem Reagens unter ähnlichen Bedingungen reagierenden Kationen untersucht. Kobalt kann man auf diese Weise mit üblicher Genauigkeit im Konzentrationsbereich zwischen 3,6—72 mg in 100 ml Lösung noch bei einem Verhältnis von (Co : Cd) 6 : 5, (Co : Ni) 6 : 1, (Co : Cu) 6 : 1 bestimmen. Kupfer lässt sich in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,35—35 mg in 100 ml noch bei einem Verhältnis von (Cu : Cd) 6 : 7, (Cu : Ni) 6 : 1 bestimmen. Diese Bestimmung wird durch Kobalt selbst in geringsten Mengen gestört. Nickel vermag man in einem Konzentrationsbereich zwischen 3,8—76 mg in 100 ml noch bei einem Verhältnis von (Ni : Cd) 6 : 5, (Ni : Co) 10 : 1, (Ni : Cu) 5 : 2 zu bestimmen.

Diese Methode ist für die Bestimmung des Co^{2+} , Cu^{2+} und Ni^{2+} in Gegenwart von Cadmium vorteilhaft, von geringerem Vorteil ist sie hingegen für die Bestimmung von Ni^{2+} in Gegenwart von Cu^{2+} . Die in Britton-Robinsonschen sauren Phthalat- und Acetat-Pufferlösungen durchgeführten Titrationen verblieben ohne Erfolg.

O derivátoch ferocénu (VI)
Kyslo katalyzovaná aldolová kondenzácia a intramolekulárna
Michaelova adícia na báze 1,1'-diacetylferocénu
a *o*-chlórbenzaldehydu

M. FURDÍK, Š. TOMA

V práci [1] sme uskutočnili bázičky katalyzovanú aldolovú kondenzáciu a nasledujúcu intramolekulárnu Michaelovu adíciu 1,1'-diacetylferocénu s *o*-chlórbenzaldehydom na zlúčeninu štruktúry:

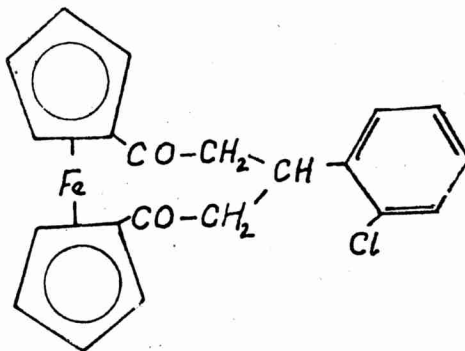


Schéma 1

Dôkaz o štruktúre podávajú práce [1, 2].

Predsavzali sme si preskúmať možnosť kyslej katalýzy pri tejto dvojstupňovej reakcii, zaujímavej hlavne v jej druhom stupni t. j. intramolekulárnej Michaelovej adície.

Reakciu sme vykonali pri teplote 55 °C v prostredí metylalkoholu, v ktorom qoli rozpustené obidve reakčné zložky: 1,1'-diacetylferocén a *o*-chlórbenzaldehyd v mólovom pomere 1 : 2. Ako katalyzátor sme použili koncentrovanú kyselinu soľnú. Výťažok produktu, ktorý bol totožný s produktom bázičky katalyzovanej reakcie, bol však oveľa nižší pri skoro dvojnásobne dlhšej reakčnej dobe a o niečo vyššej teplote: 26,5 % teórie oproti 78 % výťažku bázičky katalyzovanej reakcie.

Predpokladáme, že reakčný mechanizmus tejto kyslokatalyzovanej dvojstupňovej reakcie má tento priebeh (podľa schémy 2):

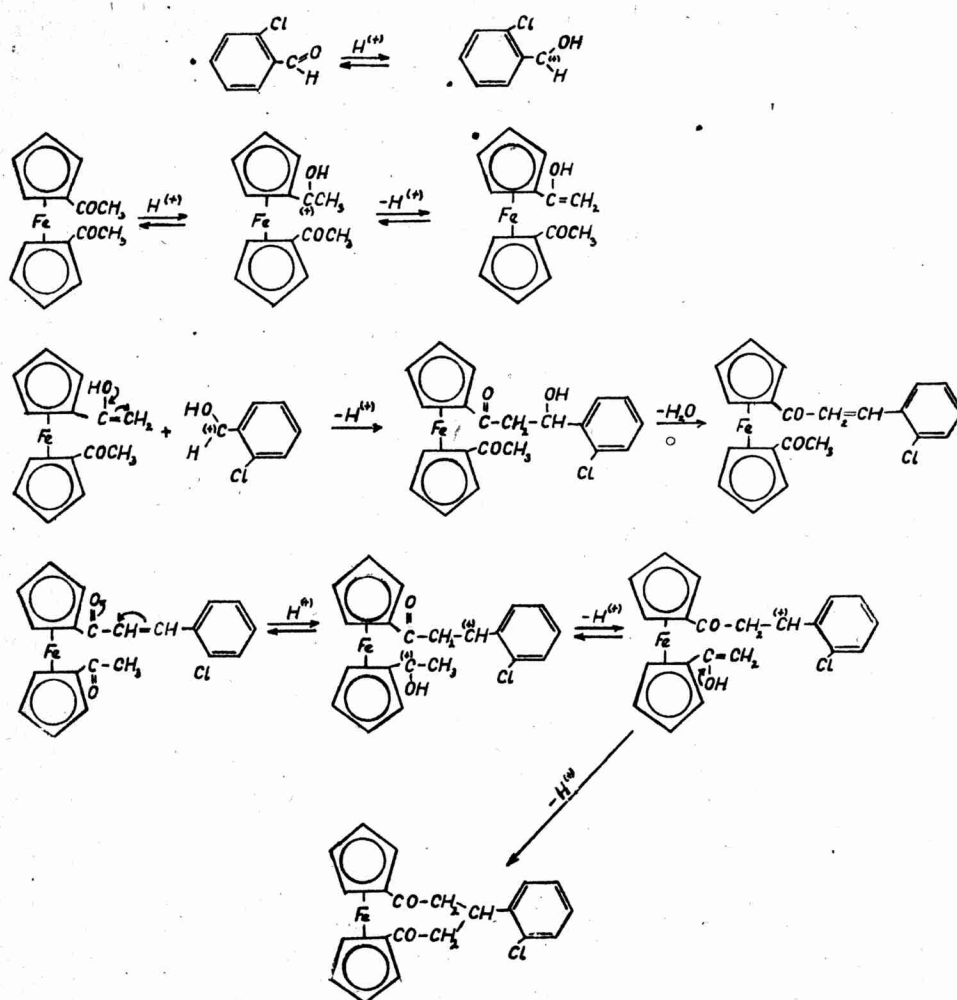


Schéma 2

Experimentálna časť

1,1'-[α, α'-Diketo-γ-(o-chlórfenyl)-pentametylén]-ferocén

Do trojhrdlej 100 ml banky s miešadlom, spätným chladičom a oddeľovacím lievikom dáme 1,5 g 1,1'-diacetylferocénu (0,005 mólu) a 1,5 g *o*-chlórbenzaldehydu (0,01 mólu) v 50 ml metylalkoholu. Reakčnú zmes zahrejeme na vodnom kúpeli a po dosiahnutí teploty 55 °C pridáme v priebehu jednej hodiny 5 ml koncentrovanej kyseliny soľnej. Počas ďalších 9 hodín udržujeme reakčnú zmes za miešania na uvedenej teplote. Po skončení reakcie vákuovo oddestilujeme metylalkohol (bez neutralizácie kyseliny soľnej) a destilačný zvyšok prekryštalizujeme z dioxánu.

Získame 0,5 g produktu o rovnakom b. t., ako má produkt získaný z uvedených zložiek bázičky katalyzovanou reakciou, t. j. o b. t. 267–269 °C (Kofler) [1]. Pri zisťovaní zmesného b. t. kyslo katalyzovaného produktu s bázičky katalyzovaným produktom sa neprejavila žiadna depresia. Výťažok zodpovedá 26,5 % teórie na použitý diacetylferocén.

Súhrn

Opisuje sa syntéza 1,1'-[α , α' -diketo- γ -(*o*-chlórphenyl)-pentametylén]-ferocénu. Podáva sa prevdepodobný reakčný mechanizmus predmetnej kyslo katalyzovanej dvojstupňovej reakcie.

Literatúra

1. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Chem. Zvesti, 15, 789 (1961)
2. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., Chem. Zvesti, 15, 45 (1961)

Adresa autorov: Katedra organickej chémie a biochémie University Komenského Bratislava, Šmeralova 2
Do redakcie dodané 11. V. 1962

О дериватах ферроцена (VI)

Кислый катализ альдольной конденсации и внутримолекулярная адияция
Михаэла на основании 1,1'-диацети ферроцена и *o*-хлорбензальдегида

М. Фурдик и Ш. Тома

Резюме

Описывается синтез 1,1'-[α , α' -дикето- γ -(*o*-хлорфенил)-пентаметилен] ферроцена. Приводится возможный механизм реакции вещественного кислого катализа двухклассной реакции.

Über Derivate des Ferrocens (VI)

Sauer katalysierte Aldolkondensation und intramolekuläre
Michael-Kondensation auf der Basis vdn 1,1'-Diacetylferrocen
und *o*-Chlorbenzaldehyd

M. Furdík, Š. Toma

Zusammenfassung

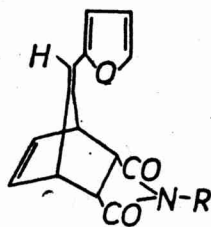
Die Autoren beschreiben die Synthese von 1,1'-[α , α' -Diketo- γ -(*o*-chlorphenyl)-pentamethylen]-ferrocen.

Anschliessend wird der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus der gegenseitlichen, sauer katalysierten, zweistufigen Reaktion angegeben.

O synergetikách pyretra (IX)
Syntéza *endo-cis* N-substituovaných 7-furylmetylénbicyklo-
[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov

V. SUTORIS

Práca je pokračovaním štúdia o vplyve štruktúry *endo*-mostíka, naviazaného na kostru N-substituovaných cyklohexéndikarboximidov na synergicko-insekticídnu účinnosť. Dosiaľ boli pripravené zlúčeniny s *endo*-izopropylidénmetylénovým, *endo*-difenylnetylénovým a s *endo*-metylizopropylidénmetylénovým mostíkom [1–3]. V tejto práci sa venuje pozornosť príprave zlúčenín s *endo*-furylmetylénovým mostíkom:



Vzorec 1

Okrem pozorovania biologických zmien išlo tiež o teoretickoorganickú stránku a to o zistenie, ako ovplyvní zvolený *endo*-mostík tvorbu *exo*-izomérov.

Furylfulvén ako diénová zložka Diels-Aldrovej reakcie bol pripravený opísaným spôsobom v literatúre [4] a podobne i príprava dienofilnej zložky, t. j. prísl. N-substituovaného maleinimidu [5]. Samotná diénová syntéza N-substituovaných 7-furylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov bola vykonaná v princípe zhodným postupom uplatneným pri syntézach v predchádzajúcich prácach [1–3] (schéma 1).

Na základe bežného posudzovania pri syntéze mali by vznikaf dva izoméry a to *endo-cis* a *exo-cis*. Z tohto dôvodu syntéza sa uskutočnila pri rôznych teplotách začínajúc od 0 °C až po bod varu xylénu. Ako reakčné prostredie sa použil éter, acetón, etylalkohol, dioxán, benzén, toluén a xylén. Vo všetkých prípadoch sa podarilo izolovať pri každom deriváte len jeden izomér. Ani stĺpcovou chromato-

grafiou kryštaličných lúhov sa nenašli náznaky na prítomnosť zodpovedajúceho druhého izoméru. Na základe experimentálnych dôkazov s analogickými diénovými aduktmi metyletylfulvénu [3] a difenylfulvénu [2] dá sa predpokladať, že vznikajúce

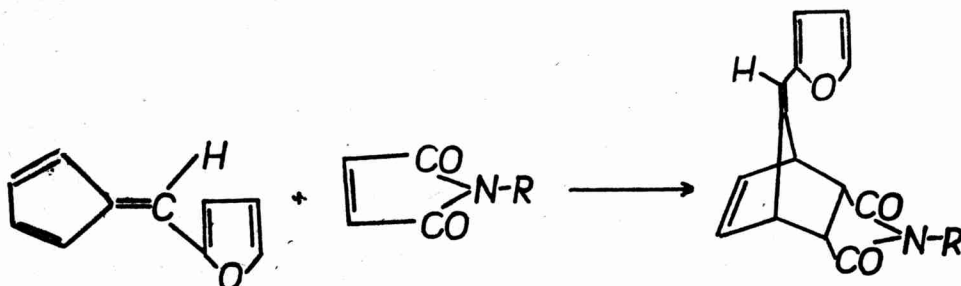


Schéma 1

adukty sú *endo*-izomérskej formy, lebo vznikajú tak pri laboratórnej teplote, ako aj za vyšších teplôt v prostredí xylénu, resp. získané izoméry sa za vyšších teplôt neprešmykujú v druhú izomérnu formu (schéma 2).

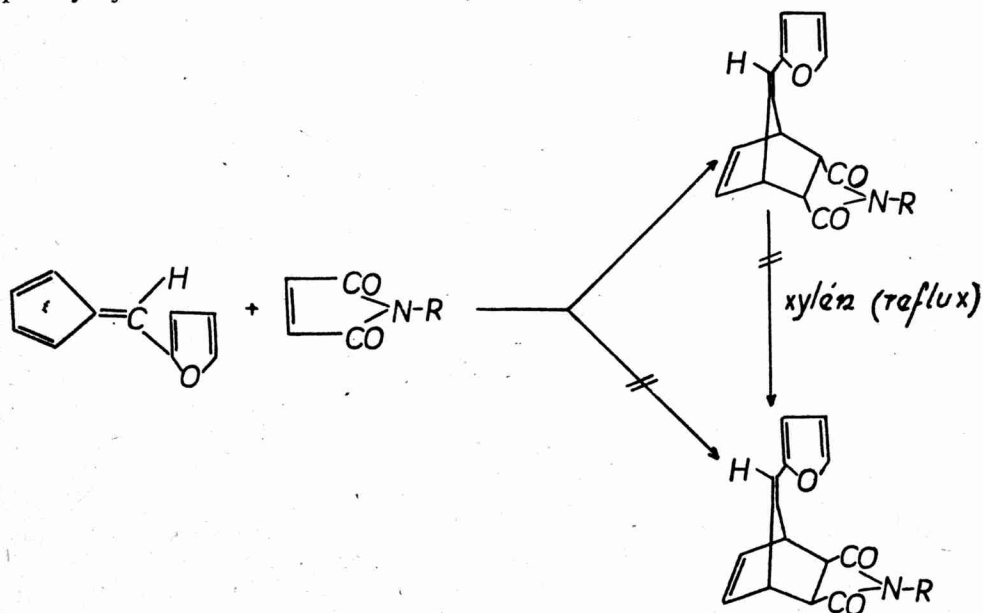


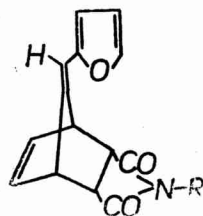
Schéma 2

Vznik len *endo*-izoméru vyplýva z priestorovej zábrany spôsobenej prítomnosťou objemnejšej furylovej skupiny naviazanej na *endo*-mostíku, ktorá bráni vzniku *exo*-izomérov. Opačný prípad priestorovej zábrany sme zaznamenali, keď objemový substituent, t. j. N-fenyllová skupina viazaná na dusíku pri N-fenyl 7-izopropylidén-bicyklo-[1, 2, 2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximide. Najvhodnejšia teplota pre uskutočnenie diénovej syntézy je 50–80 °C.

Pri b. v. xylénu nastáva retrodiénový rozklad aduktu, a tým aj väčšie množstvo

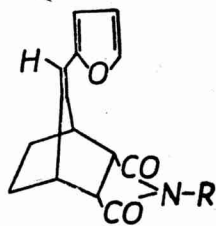
oxydačných a polymérnych látok. V každom prípade je výhodné reakčnú zmes čistiť aktívnym uhlím, alebo deliť na stĺpci Al_2O_3 pre chromatografiu. Syntetizované N-substituované 7-furylmetylen-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidy sú uvedené v tabuľke 1

Tabuľka 1



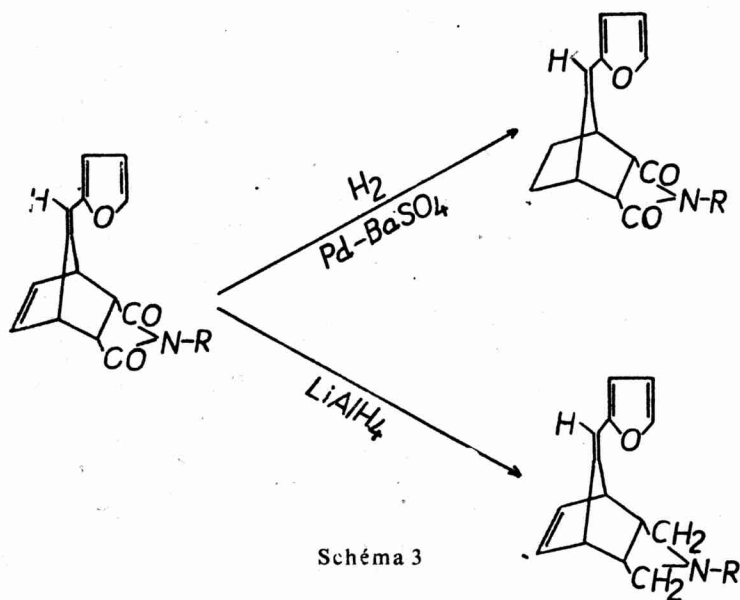
R	Izomér	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	Analýza					
					% C		% H		% N	
					vyp.	nájd.	vyp.	nájd.	vyp.	nájd.
CH_3	endo	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	255,26	163	70,64	70,42	5,13	5,11	5,49	5,74
CH_2CH_3	endo	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$	269,29	153	71,43	71,23	5,65	5,41	5,20	5,29
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	endo	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$	281,3	146	72,65	72,70	5,38	5,37	4,98	5,14
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	endo	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	291,3	94	72,22	72,14	6,58	6,9	4,81	4,60
$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	endo	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	291,3	150	72,22	72,03	5,58	6,59	4,81	4,72
C_6H_5	endo	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$	316,3	203	76,01	75,72	4,46	4,48	4,43	4,31
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	endo	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$	330,3	134	76,36	76,05	4,87	4,92	4,24	4,36

Tabuľka 2

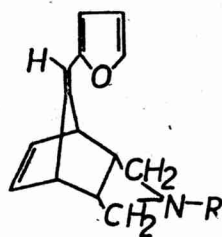


R	Izomér	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	Analýza	
					% N	
					vyp.	nájd.
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	endo	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$	283,3	115	4,94	4,86
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	endo	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$	293,3	90	4,77	4,48
C_6H_5	endo	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$	318,3	198	4,40	4,14

Za účelom štúdia vzťahu chemickej štruktúry k biologickej účinnosti preparátov boli pripravené deriváty, v ktorých cyklická dvojitá väzba bola hydrogenovaná a deriváty, ktorých karbonylové skupiny boli redukované na metylénové skupiny (Tabuľka 2 a 3.) Redukcia a hydrogenácia boli uskutočnené analogicky ako v predchádzajúcich prácach [1 – 3] podľa schémy 3.



Tabuľka 3



R	Izomér	Vzorec	M	B. t. °C (Kefler) n_D^{20}	Analýzy	
					% N	
					vypoč.	nájd.
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	endo	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$	253,3	(1,6175)	5,51	5,29
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	endo	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}$	263,3	34	5,32	5,16
$\text{CH}_2\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	endo	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}$	263,3	48	5,32	5,06
C_6H_5	endo	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}$	288,3	153	4,86	4,70

Redukované i hydrogenované deriváty boli pripravené za veľmi miernych podmienok a dá sa predpokladať, že sú rovnakej priestorovej konfigurácie ako východiskové adukty, t. j. sú *endo*-izoméne.

Biologické testy na synergicko-insekticídnu účinnosť, vykonané metódou otočného stola na *Musca domestica* a vyjadrené indexom toxicity [6], ukázali, že pripravené látky uvedeného typu majú synergetickú účinnosť v zmesi s pyretrom. Hydrogenáciou a redukciou základných derivátov sa neprejavili v účinnosti podstatné rozdiely.

Experimentálna časť

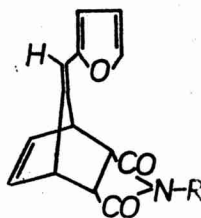
Analytické údaje o syntetizovaných zlúčeninách sú udané v tab. 1–3.

Endo-izoméry N-substituovaných 7-furylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov.

(Substituent: metyl, etyl, alyl, butyl, izobutyl, fenyl, benzyl.)

Syntéza uvedených zlúčenín sa vykonala postupom opísaným v práci [3]. Rozpúšťadlá pre kryštalizáciu a výťažky v percentách sú udané v tab. 4.

Tabuľka 4



R	Rozpúšťadlo pre kryštalizáciu	B. t. °C (Kofler)	Výťažok čistej látky v %
CH ₃	alkohol	173	53
C ₂ H ₅	acetón-petroléter 4 : 1	153	57
CH ₂ CH = CH ₂	éter-petroléter 3 : 1	146	53
(CH ₂) ₃ CH ₃	éter	94	47,5
CH ₂ CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	éter-petroléter 1 : 1	150*	58
C ₆ H ₅	acetón-dioxán 1 : 1	203	80
CH ₂ C ₆ H ₅	acetón	134	72

Endo-izoméry N-substituovaných 7-furylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptán-2,3-dikarboximidov.

(Substituent: alyl, butyl, fenyl).

Hydrogenácia uskutočnená z prísl. N-substituovaných 7-furylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov na Pd — BaSO₄ postupom opísaným v prácach (1 — 3).
Endo-izoméry N-substituovaných 2,3-iminodimetyl-7-furylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-ov.

(Substituent: alyl, butyl, izobutyl, fenyl).

Redukcia karbonylových skupín N-substituovaných 7-furylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov hydridom lítneho-hlinitého na metylénové skupiny bola vykonaná rovnakým spôsobom ako v práci [2].

Autor ďakuje prof. inž. Mikulášovi Furdíkovi za rady a pripomienky pri práci. Za vykonanie analýzy ďakuje J. Grňákovéj z Laboratória chémie prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave.

Súhrn

Opisuje sa syntéza *endo*-izomérov N-substituovaných 7-furylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov Diels-Alderovou reakciou furylfulvénu s N-substituovanými maleinimidmi. Odôvodňuje sa predpoklad o nemožnosti vzniku *exo*-izomérov zo sterických príčin. Opísané sú štruktúrne zmeny na skelete látok menovaneho typu, uskutočnené hydrogenáciou dvojitej väzby v polohe 5 a redukciou obidvoch karbonylových skupín na metylénové skupiny. Syntetizované látky sú synergicko-insekticídne účinné. Študoval sa vzťah štruktúry u syntetizovaných látok k ich biologickej aktivite, t. j. k synergicko-insekticídnej účinnosti. Hydrogenáciou a redukciou základných derivátov sa neprejavili v účinnosti podstatné zmeny.

Literatúra

1. Furdík M., Sutoris V., Chem. zvesti 14, 564 (1960)
2. Furdík M., Sutoris V., Chem. zvesti 15, 173 (1961)
3. Sutoris V., Chem. zvesti 15, 807 (1961)
4. Schmidt C. H., Chemische Berichte 90, 1352 (1957)
5. Furdík M., Drábek J., Sutoris V., Pelikán J., Acta F. R. N. Univ. Comen., Tom. I. fasc. X. (Chimia) 483 (1957)
6. Yun-Pei-Sun., J. Econ. Entomol. 43, 45 (1950)

Adresa autora: prom. chem. Viktor Sutoris, C. Sc., Bratislava, Šmeralova č. 2., Katedra organickej chémie a biochémie Univerzity Komenského.

Do redakcie dodané 15. IV. 1962

О синергетиках пиретра (IX)

Синтез *эндо*-цис II-замещенных 7-фурилметилена-бицикло [1,2,2] гептен-(5)-2,3-дикарбоксимидов

Б. Суторис

Резюме

Описывается синтез *эндо*-изомеров N-замещенных 7-фурилметилена-бицикло - [1,2,2]-гептен - (5) - 2,3-дикарбоксимидов фурилфульвена с N-замещенными малейнимидами реакцией Дильса-Альдера. Обосновывается предположение о невозможности возникновения *экзо*-изомеров из-за стерических причин. Описываются структурные изменения на скелете веществ введенного типа, осуществленного гидрогенизацией непредельной связи в положении

5 и восстановлением обеих карбонильных групп на метиленовые группы. Синтезированные вещества имеют синергично-инсектицидное действие. Наблюдались отношения структуры у синтезированных веществ к их биологической активности, т. е. к синергично-инсектицидному действию. Гидрогенизация и восстановление основных дериватов в действии не отразились существенные изменения.

Über Synergisten des Pyrethrums (XI)
Synthese von *endo-cis* N-substituierten 7-Furfurylmethylenbicyclo-[1,2,2]-hepten-
(5)-2,3-dicarboximiden

V. Sutoris

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese der *Endo*-isomeren von N-substituierten 7-Furfurylmethylenbicyclo-[1,2,2]-hepten-(5)-2,3-dicarboximiden mittels der Diels-Alderschen Reaktion des Furfurylfulvens mit N-substituierten Maleinimiden beschrieben. Die Annahme der Unmöglichkeit einer Bildung von *Exo*-isomeren aus sterischen Ursachen wird begründet. Ferner werden die strukturellen Veränderungen am Skelett der Stoffe des genannten Typs beschrieben, die durch Hydrierung der Doppelbindung in Stellung 5 und durch Reduktion beider Carbonylgruppen zu Methylengruppen eingetreten sind. Die synthetisierten Stoffe sind synergistisch-insektizid wirksam. Es wird die Beziehung der Struktur der synthetisierten Stoffe zu deren biologischen Aktivität, d. i. zu deren synergistisch-insektiziden Wirksamkeit, untersucht. Durch eine Hydrierung und Reduktion der Grundderivate kamen keine wesentlichen Veränderungen in der Wirksamkeit zum Ausdruck.

Príspevok k syntéze homopiperonalu

M. FURDÍK, A. GVOZDJAKOVÁ, A. KANALA

Keďže homopiperonal mal nám slúžiť za východiskovú reakčnú zložku na syntézu derivátov 3,4-metylendioxybenzénu, ktoré sme mali v rámci systematického výskumu preskúmať na ich synergeticko-insekticídnu účinnosť na pyretrum, zaoberali sme sa dôkladnejšie možnosťami jeho syntézy. Za tým účelom venovali sme trochu pozornosti postupom, opísaným v literatúre, ktorými rôzni autori pripravili homopiperonal.

Prv než by sme pristúpili k opisu a zhodnoteniu postupov, ktorými sme, odlišne od literatúry, syntetizovali homopiperonal, v zhustenej, prehľadnej forme, pre zaujímavosť problematiky, načrtne postupy, aplikované cudzími autormi pri jeho príprave.

Semmler a Bartelt pripravili homopiperonal oxydáciou safrolu ozónom a nasledujúcou katalytickou hydrogenáciou vzniknutého ozonidu podľa schémy 1 [1]

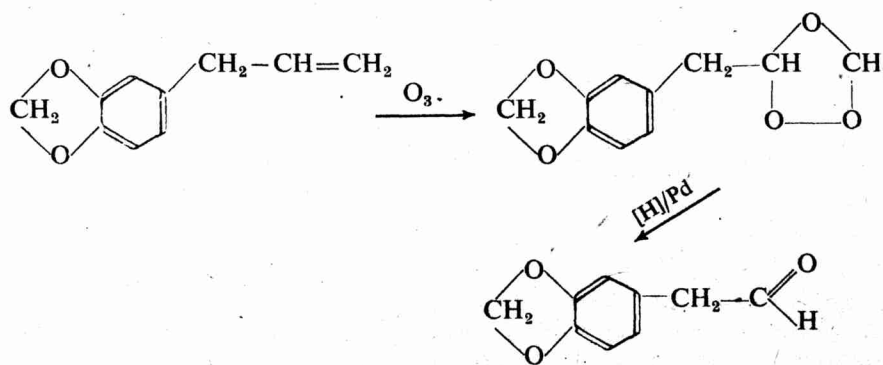


Schéma 1

Podobne postupovali neskoršie aj iní autori [2, 3].

Mosettigov postup sa opiera o reakciu piperonalu s diazometánom podľa schémy 2:

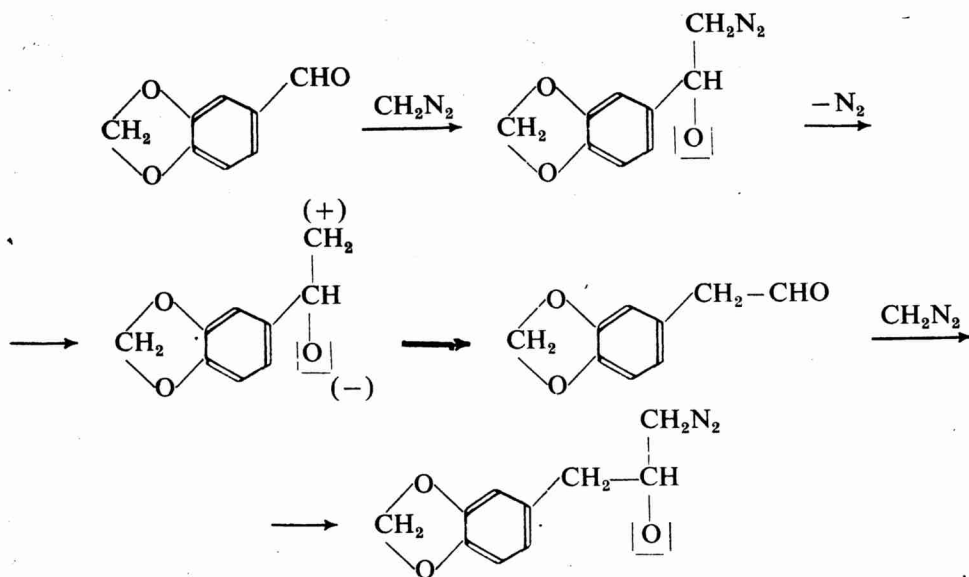


Schéma 2

Ako vidno, tento postup nemá význam, ak ide o izoláciu vzniknutého homopiperonalu, pretože tento v priebehu reakcie reaguje ďalej s didazometánom [4].

7x4 Erdtman a Robinson [5] pripravili homopiperonal oxidáciou safrolu manganistanom draselným na safrolglykol a ďalšou oxidáciou tohto octanom olovičitým v benzénovom prostredí. Podobne postupovalo aj niekoľko ďalších autorov [6] (pozri schému 3)

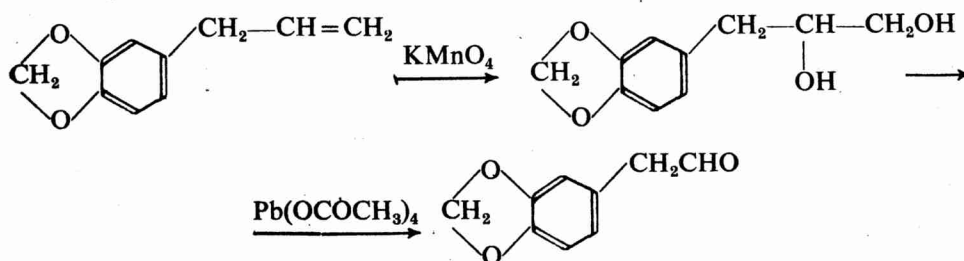


Schéma 3

Schöpf a spoluautori pripravili homopiperonal oxidáciou α -hydroxy- β -(3,4-metyléndioxyfenyl)-propiónovej kyseliny octanom olovičitým v benzénovom prostredí za prídavku kyseliny octovej [7] (pozri schému 4)

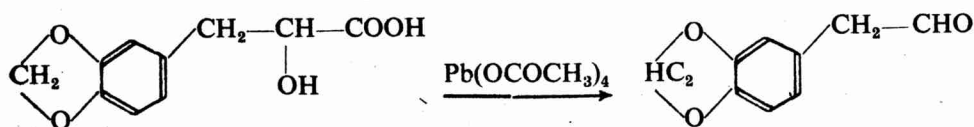


Schéma 4

Podľa Milasovho patentu [8] sa safrol oxyduje peroxydom vodíka za prítomnosti kyslíčnika vanadičného. Prechodne vzniká epoxyd, ktorý sa v kyslom prostredí vodnom hydratačne štiepi na *trans*-glykol, z ktorého v ďalšom oxydačnom stupni vzniká aldehyd, t. j. homopiperonal podľa schémy 5

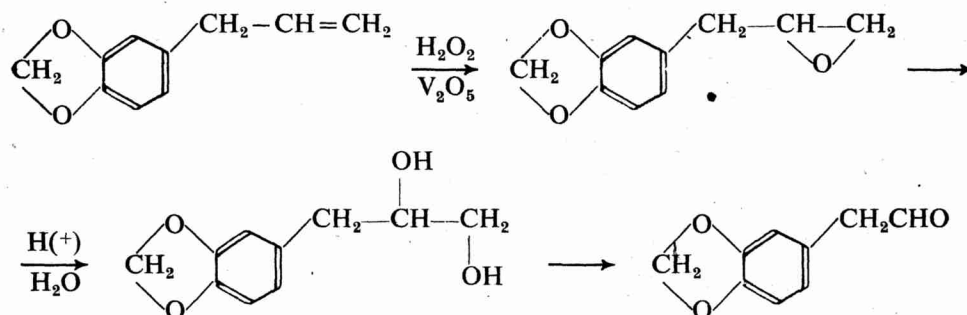


Schéma 5

Postup Späthov a spolupracovníkov [9] sa zakladá na oxydácii safrolu benzoátom strieborným za prítomnosti jódu v bezvodom benzéne. Vzniknutý safrolglykol sa potom oxyduje octanom olovičitým na homopiperonal (pozri schému 6)

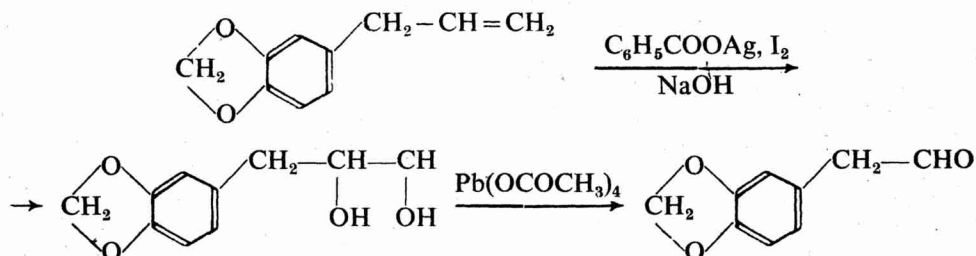
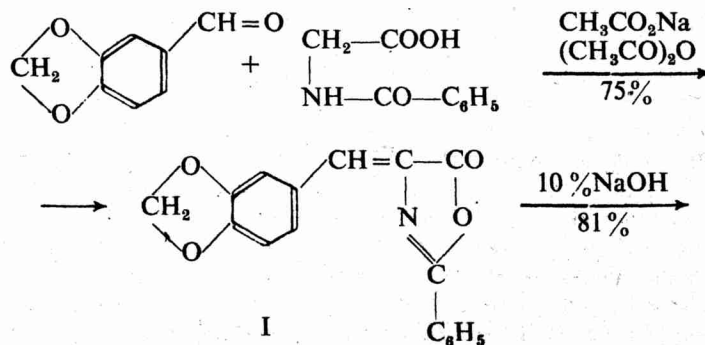


Schéma 6

Pre syntézu homopiperonalu sme zvolili dva postupy, ktoré sa dosiaľ neaplikovali pre prípravu tejto zlúčeniny. Schéma 7 znázorňuje stupne jedného zo zvolených postupov:



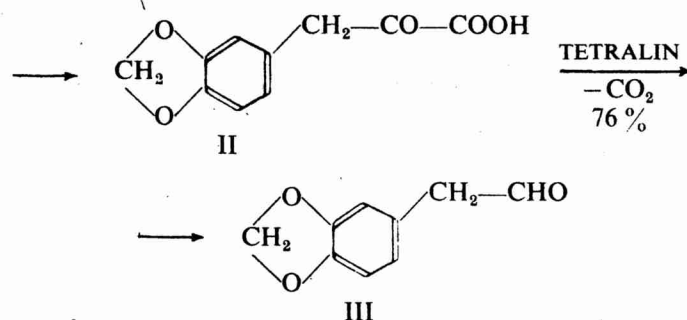


Schéma 7

Prvé dva stupne uvedeného postupu cez azlaktón sú opísané [10, 11, 12, 13] a v danom prípade sme postupovali podľa predpisov v citovanej literatúre. Pri reprodukcii prvého stupňa sme dosiahli výťažok 2-(3',4'-metyléndioxybenzal)-5-fenylazlaktónu-3 v priemere 75 % teórie. Druhý stupeň, t. j. alkalická hydrolyza uvedeného azlaktónu na sodnú soľ β -(3,4-metyléndioxyfenyl)-pyrohroznovej kyseliny s nasledujúcim okyslením na prísl. kyselinu prebehol s výťažkom 81 % teórie. Posledný, t. j. tretí stupeň —dekarboxylácia kyseliny β -(3,4-metyléndioxyfenyl)-pyrohroznovej sa dosiať neuplatnil a nebol opísaný na prípravu homopiperonalu. Dekarboxyláciu sme vykonali v prostredí tetralínu za refluxovania. Výťažok v treťom stupni dosahoval po predestilovaní produktu vo vákuu (1 mm Hg) 76% teórie. Celkový výťažok homopiperonalu na východiskový piperonal dosahoval 46 % teórie.

Druhý syntetický postup z východiskového piperonalu podľa ďalej uvedenej schémy 8 tiež nebol dosiať aplikovaný na prípravu homopiperonalu:

Z dvoch možných ciest prvého stupňa sme si zvolili Doebnerovu metódu, opísanú v literatúre [14, 15, 16, 17, 18, 19] vzhľadom na dobré výťažky, jednoduchú izoláciu vzniknutej kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej a s tým spojené zníženú tvorbu vedľajších produktov. Výhodná je aj možnosť sledovania priebehu reakcie (unikanie kyslíčnika uhličitého). Dôležité je použiť bezvodý pyridín za prídavku katalytického množstva piperidínu. V prvom stupni reakcie sme dosiahli výťažky 80–85 % teórie oproti 85–90 % udávaným v literatúre [18].

V druhom stupni pripravili sme chlorid kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej pôsobením tionylchloridu, postupom opísaným v literatúre [20]. Chlorid sme získali vo výťažku 88 % teórie. Literatúra výťažky neudáva.

Prípravu amidu kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej z jej chloridu v treťom stupni syntézy sme uskutočnili podľa opísaného spôsobu [21]. Výťažky boli pomerne veľmi dobré 80–84 % teórie. Prekryštalizovanie amidu sme však uskutočnili z vody a nie z alkoholu pre lepšiu čistotu získaného produktu.

Hofmannovo odbúranie uvedeného amidu, pôsobením chlórnanu sodného sme vykonali spôsobom opísaným pre prípravu fenylacetaldehydu [22] v prostredí metylalkoholu. Výťažky metylesteru N-(3,4-metyléndioxystyryl)-karbamidovej sa pohybovali v medziach 50–55 % teórie (literatúra udáva pre analogickú reakciu na báze amidu kyseliny škoricovej výťažky 45–50 %).

V konečnom stupni syntézy t. j. hydrolytickom rozklade metylesteru kyseliny N-(3,4-metyléndioxystyryl)-karbamidovej sme v princípe postupovali podľa Weermana [22], a to tak, že sme pôsobili na roztok uvedeného esteru v metanole kyselinou sírovou pri teplote 65 °C. Citovaná literatúra neudáva detaily postupu. Tieto sú

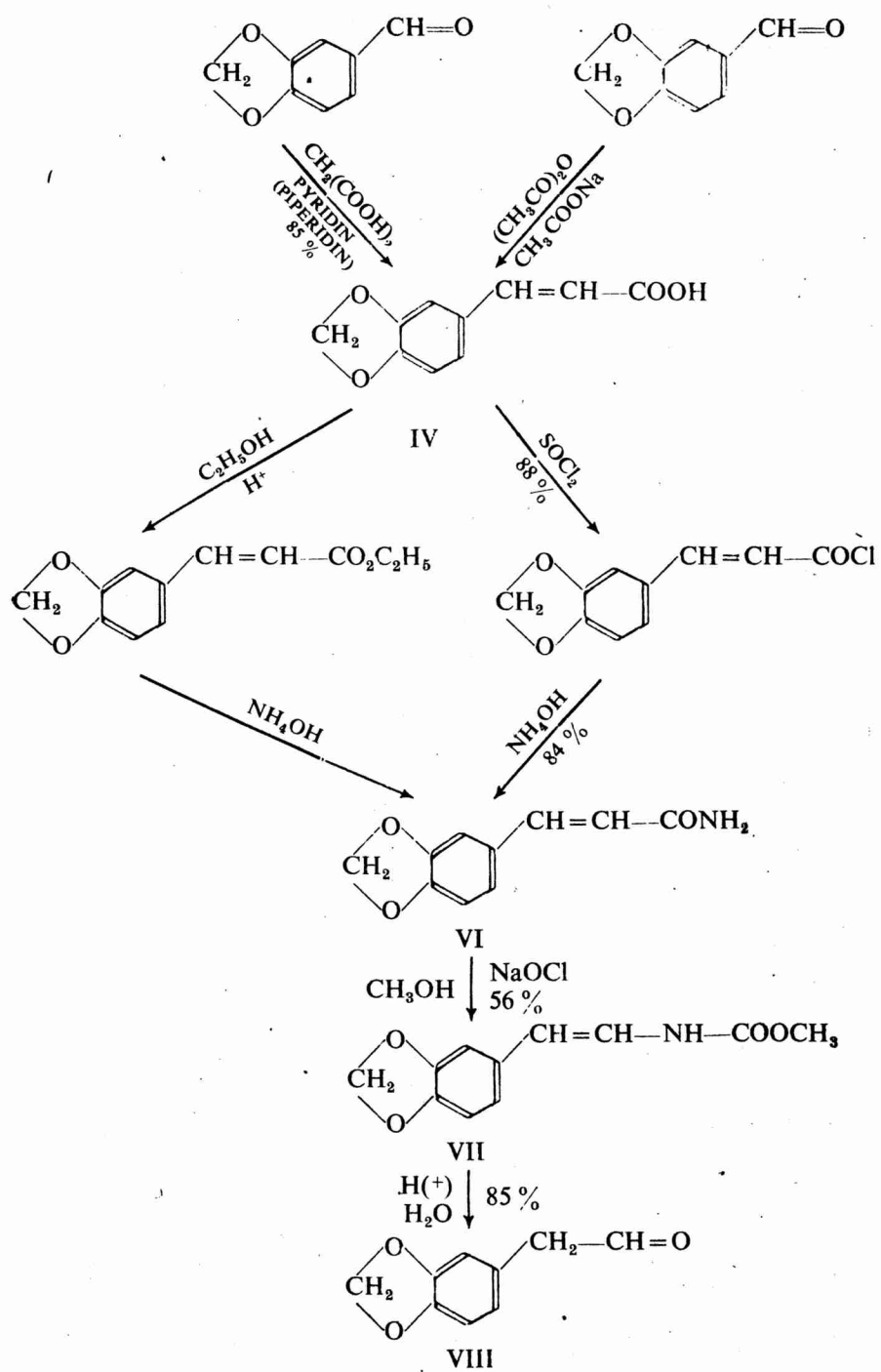


Schéma 8

však dôležité z hľadiska výťažkov, preto sa o nich zmieňujeme. Predovšetkým je dôležité po pridaní uvedeného množstva kyseliny sírovej reakčnú zmes ešte za tepla čo najrýchlejšie zneutralizovať, aby nenastala kyslo katalyzovaná autokondenzácia vzniknutého homopiperonalu. Metanolvý roztok homopiperonalu po odfiltrovaní síranu sodného, vzniknutého neutralizáciou, možno priamo použiť ako taký na syntézu, alebo metylalkohol vakuovo oddestilujeme z tohto roztoku a ostávajúci olejovitý zvyšok použijeme ako surový homopiperonal. Výťažky boli pomerne vysoké, v priemere asi 85 %. Výťažky sme si overili kontrolnou reakciou – autokondenzáciou homopiperonalu v sur. produkte (pozri experimentálnu časť – prípravu látky IX) podľa reakčnej schémy 9:

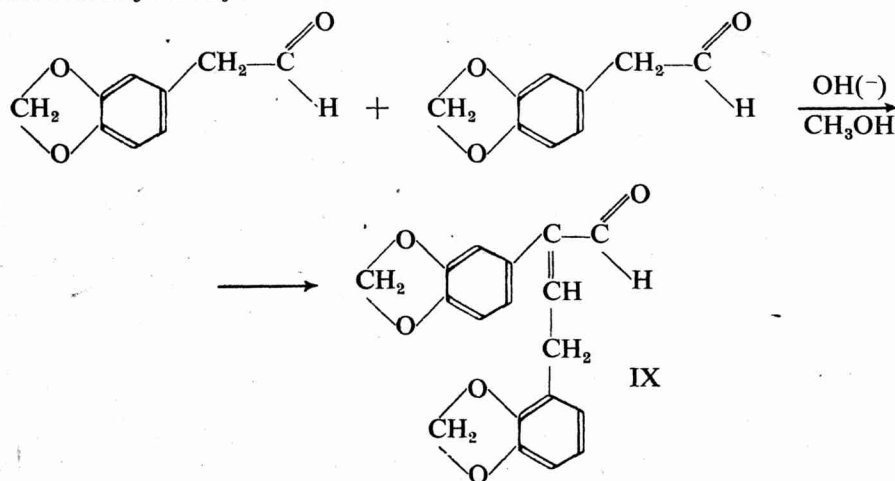


Schéma 9

Bázicky katalyzovaná autokondenzácia (za prídavku NaOH) bola vykonaná v metylalkoholickom roztoku, vzniknutom pri zmienenom hydrolytickom rozklade metylesteru kyseliny N-(3,4-metyléndioxystyryl)-karbamidovej.

Výťažok homopiperonalu z východiskového piperonalu druhým syntetickým postupom po zohľadnení výťažkov jednotlivých stupňov dosahuje asi 30% teórie (29,9 %), zatiaľ čo pri prvom syntetickom postupe sme dosiahli výťažok 46% teórie. Nižší výťažok pri druhom syntetickom postupe je predovšetkým ovplyvnený nižším výťažkom IV. stupňa, t. j. Hofmannovho odbúrania amidu kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej chlórnanom sodným.

Experimentálna časť

2-(3',4'-Metyléndioxybenzal)-5-fenylazlaktón 3 (I)

Prípravu sme uskutočnili z východiskového piperonalu podľa spôsobu, opísaného v literatúre [10, 11]. Výťažky sa pohybovali okolo 75 % teórie na piperonal.

Kyselina β-(3,4-metyléndioxyfenyl)-pyrohroznová (II)

Prípravu sme vykonali z medzistupňového 2-(3',4'-metyléndioxybenzal)-5-fenylazlaktónu-3 podľa spôsobu opísaného v literatúre [12, 13]. Výťažky sa pohybovali asi 81 % teórie na uvedený azlaktón.

Homopiperonal (III)

Postup I

Reakčnú zmes obsahujúcu 12,5 g (0,06 mólu) kyseliny β -(3,4-metyléndioxyfenyl)-pyrohroznovej a 20 ml tetralínu zahrievame za refluxovania pod spätným chladičom na vzdušnom kúpeli do toho času, pokiaľ uniká kyslíčnik uhličitý (asi 30–40 minút). Na to oddestilujeme vo vákuu tetralín a nakoniec pri tlaku zníženom na 1 mm Hg zachytávame frakciu homopiperonalu od 120 °C do 124 °C. Destiluje látka slabozltkastej farby, ktorá už v chladiči tuhne vo forme ihličiek. B. t. získaného produktu 68–69 °C súhlasí s literárnymi údajmi. Výťažok dosahuje 7,5 g, t. j. 76 % teórie.

Analýza:

Pre $C_9H_8O_3$ (M = 164,16)

Vypočítané:	C = 65,85 %	H = 4,91 %
Zistené:	C = 65,63 %	H = 5,07 %

Kyselina 3,4-metyléndioxyškoricová (IV)

Prípravu sme uskutočnili z východiskového piperonalu podľa metódy opísanej v literatúre [18]. Výťažky z viacerých pokusov sa pohybovali medzi 80–85 % teórie.

Chlorid kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej (V)

Pri tejto príprave z medzistupňovej kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej sme postupovali podľa spôsobu opísaného v literatúre [20]. Výťažok dosahoval 88 % teórie.

Amid kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej (VI)

Z uvedeného chloridu (V) sme pripravili žiadaný amid postupom opísaným v literatúre [21]. Výťažok dosahoval 85 % teórie.

Metylester kyseliny N-(3,4-metyléndioxystyryl)-karbamidovej (VII)

Do trojhrdlej banky s KPG miešadlom, teplomerom, prikvapávacím lievikom a spätným chladičom dáme 10,9 g (0,057 molu) amidu kyseliny 3,4-metyléndioxyškoricovej (VI) a rozpustíme ho za miešania v 100 ml metylalkoholu. Nato za chladenia vodou a za miešania pridáme po kvapkách roztok chlórnanu sodného (prípraveného podľa ďalej uvedeného predpisu), pričom dbáme na to, aby teplota reakčnej zmesi neprekročila 20 °C.

Po pridaní všetkého chlórnanu sodného začína vypadávať žltkastá zrazenina. Reakčnú zmes za miešania nakoniec rýchle zohrejeme vodným kúpeľom na 65 °C, načo ju prudko ochladíme ľadovou vodou. Vypadnuté žltkasté kryštáliky odsajeme, premyjeme vodným metylalkoholom (1 : 1) a prekryštalizujeme z metylalkoholu. Získame 7,1 g žltkastých šupinkovitých kryštálikov o b. t. 146–147 °C (Kofler). Výťažok dosahuje 56 % teórie.

Analýza:

Pre $C_{11}H_{11}O_4N$ (M = 221,22)

Vypočítané	N = 6,33 %
Zistené	N = 6,51 %

Príprava chlórnanu sodného, potrebného pre uvedenú prípravu látky VII:

100 g granulovaného hydroxydu sodného rozpustíme v 150 ml vody, pridáme 0,6 kg tlčeného ľadu. Do roztoku takto pripraveného pomaly za prebublávania pripúšťame plynný chlór, až váha banky obsahujúcej roztok stúpne o 55 g. Vzniknutý roztok chlórnanu doplníme vodou na objem 1 litra, načo ho sfiltrujeme.

Homopiperonal (VIII)

Postup 2

Do trojhrdlej banky s teplomerom, KPG – miešadlom, prikvapčavacím lievikom a spätným chladičom dáme 6 g (0,027 mólu) metylesteru kyseliny N-(3,4-metyléndioxytyryl)-karbamidovej, pridáme za miešania 80 ml metylalkoholu a zohrejeme na 65 °C. K vzniknutému roztoku, udržiavanému na tejto teplote, pridáme za miešania v priebehu 10 minút 9 ml 6N kyseliny sírovej (0,027 mólu H_2SO_4). Reakčnú zmes za horúca rýchle neutralizujeme 10 % alkoholickým roztokom hydroxydu sodného, doneutralizujeme 5 % roztokom uhličitanu sodného. Za horúca odfiltrujeme vypadnutý síran sodný. Z prefiltrovaného metylalkoholického roztoku vákuove oddestilujeme metylalkohol; ostávajúci olejovitý destilačný zvyšok vo váhe 4,2 g predstavuje surový homopiperonal (obsahujúci 85–90 % homopiperonalu, ako sme to zistili pri príprave jeho autokondenzátu; pozri prípravu látky IX), ktorý možno použiť ako taký (resp. metylalkoholický roztok, z ktorého sa získava) pre ďalšie syntézy. Výťažky sa pohybovali medzi 80,5 % a 85,5 % teórie (prepočítaním na obsah homopiperonalu v surovom produkte). Destiláciou surového homopiperonalu pri tlaku 0,02 mm Hg prechádza pri teplote 85–90 °C frakcia čistej látky, ktorá tuhne v chladiči na biele ihličkovité kryštálky topiace sa pri 67–69 °C (Kofler). Prekryštalizovaním pomerne malého zvyšku, ostávajúcim pri tejto destilácii, z metanolu (s prídavkom akt. uhlia) dostaneme biele kryštálky o b. t. 140–142 °C (Kofler), zodpovedajúcim b. t. autokondenzátu homopiperonalu (pozri prípravu látky IX; nedáva depresiu pri stanovení zmesného b. t.).

Analýza:

Pre $C_9H_8O_3$ ($M = 164,16$)

Vypočítané: C = 65,85 % H = 4,91 %

Zistené: C = 65,63 % H = 5,05 %

3,4-Metyléndioxybenzylmetylén-homopiperonal (IX)

(Autokondenzát homopiperonalu)

Do 50 ml trojhrdlej banky s miešadlom, teplomerom a prikvapčavacím lievikom dáme 40 ml metylalkoholického roztoku homopiperonalu, pripraveného hydrolytickým rozkladom 3 g (0,014 mólu) metylesteru kyseliny N-(3,4-metyléndioxytyryl)-karbamidovej (VII). Pridáme 0,26 ml 20 % vod. roztoku hydroxydu sodného a reakčnú zmes necháme za miešania reagovať pri teplote 20–25 °C počas 3 1/2 hodín. Nato reakčnú zmes zneutralizujeme 5 % kyselinou sírovou. Po vákuovom zahutnení reakčnej zmesi asi na polovicu objemu a po ochladení ľadovou vodou vypadnú biele kryštálky, ktoré odfiltrujeme a premyjeme vodou. Získame 1,85 g autokondenzátu o b. t. 139–142 °C. Výťažok na metylester (látko VII), resp. na homopiperonal (za predpokladu 100 %-nej premeny metylesteru VII na homopipero-

nal) dosahuje 85,2 % teórie. V jednom prípade sme dosiahli výťažok až 90,5 % (2,05 g). Rekryštalizáciou z metylalkoholu zúžilo sa rozpätie b. t. na 141–142 °C (Kofler).

Poznámka:

Ak predpokladáme, že v surovom homopiperonale vznikajúcom hydrolytickým rozkladom metylesteru N-(3,4-metyléndioxystyryl)-karbamidovej, t. j. látky VII nie je obsiahnutý autokondenzačný produkt, možno na základe výťažku uvedenej autokondenzačnej reakcie na látku IX považovať výťažok hydrolytického rozkladu metylesteru, t. j. látky VII na homopiperonal na: 80–90 % (priemerne na 85 % teórie).

Analýza:

Pre $C_{18}H_{14}O_5$ ($M = 310,31$)

Vypočítané: C = 69,67 % H = 4,85 %

Zistené: C = 69,42 % H = 4,70 %

Ďakujeme s. inž. C. Peciarovi, vedúcemu analytického oddelenia Chemického ústavu SAV v Bratislave, za starostlivé vykonanie analýz.

Súhrn

Opisuje sa syntéza homopiperonalu z východiskového piperonalu dvoma syntetickými postupmi, dosiaľ neaplikovanými pre prípravu homopiperonalu (podľa reakčných schém 7 a 8).

Okrem toho podáva sa krátky prehľad známych spôsobov prípravy homopiperonalu, zaznamenaných v literatúre.

Literatúra

1. Semmler F. W., Bartelt K., Chem. Zentr. II 1438 (1908)
2. Harries C., Adam H., Ber. 49a, 1029 (1916)
3. Forrest H. S., Haworth R. D., J. chem. Soc. (1949), 1311; Chem. Abstr. 44, 3507a (1950)
4. Mosettig E., Ber. 61, 1391 (1928); Ber. 62, 1271 (1929)
5. Erdtman H., Robinson R., J. chem. Soc. (1933), 1530
6. Howell H. F., Taylor D. A. H., J. chem. Soc. (1956), 4252; Chem. Abstr. 51, 8709i (1957)
7. Schöpf C., Brass E., Jacobi E., Jorde W., Mocnik W., Neuroth L., Sabser W., Ann. 544, 1 (1940)
8. Milas N. A., U. S. 2,414,385, Jan 14, 1947; Chem. Abstr. 41, 5895a (1947)
9. Späth E., Kuffner F., Keszler F., Ber. 69, 382, (1936)
10. Mauthner E., Ber. 41, 3663 (1908)
11. Knopp W., Decker H., Ber. 42, 1184 (1909)
12. Douglas R., Gulland J. M., J. chem. Soc. (1931) 2893
13. Bassi D. A., Deulofen V., Ortega F. A., J. Am. chem. Soc. 75, 171 (1953)
14. Auwers K., Meissner Th., Seydel O., Wissebach H. Ann. 432, 46 (1923)
15. Doebner O., Ber. 33, 2140 (1900); Ber. 35, 1137 (1902)
16. Dutt S., J. Indian chem. Soc. 1, 300 (1925)
17. Patai S., Edlitz-Pfefferman J., Rozner Z., J. Am. chem. Soc. 76, 3446 (1954)
18. Johnson J. R., Org. reactions 1, 246 (1942)
19. Kurien P. N., Pandya K. C., Surange V. R., J. Indian chem. Soc. 11, 823 (1934)
20. Thoms H., Thümen F., Ber. 44, 3726 (1911)
21. Stoerner R., Ber. 44, 660 (1911)
22. Weerman R. A., Ann. 401, 1 (1913).

Adresa autorov:

Katedra organickej chémie a biochémie Univerzity Komenského Bratislava, Šmeralova 2

Do redakcie dodané 31. V. 1962

Взнос к синтезу гомопиперонала

М. Фурдик, А. Гвоздяк, А. Канала

Резюме

Описывается синтез гомопиперонала из исходного пиперонала двумя синтетическими способами, которые до сих пор не применялись для приготовления гомопиперонала (по схеме реакций 7 и 8).

Кроме того описывается краткий обзор известных способов приготовления гомопиперонала, зарегистрированных в литературе.

Beitrag zur Synthese des Homopiperonals

M. Eurdík, A. Gvozdjaková, A. Kanala

Zusammenfassung

Es wird die Synthese des Homopiperonals, ausgehend vom Piperonal, nach zwei bisher für die Herstellung von Homopiperonal nicht applizierten synthetischen Verfahren beschrieben (siehe die beiden Reaktionsschemata 7 und 8).

Ausserdem wird eine kurze Übersicht über die in der Literatur verzeichneten bekannten Verfahren für die Herstellung von Homopiperonal angeführt.

Príspevok k výskumu insekticídne účinných esterov kyseliny karbamidovej

M. FURDÍK, J. MACKO

Ohlásenie nového insekticidu skupiny esterov kyseliny karbamidovej N-metyl 1-naftylkarbamátu (Sevin) [1] bolo do veľkej miery neočakávané a pôsobilo prekvapujúco. Bolo to preto, že na základe niekoľkých rozsiahlych urobených štúdií [2] boli známe určité faktory ovplyvňujúce účinnosť esterov kyseliny karbamidovej. Podľa toho sa dalo očakávať, že budúci insekticid-karbamát bude patriť do skupiny fenyl esterov kyseliny karbamidovej, kde práve uplatnením známych už faktorov bolo možné do určitej miery modifikovať účinnosť v závislosti od štruktúry.

Ďalším dôvodom hovoriacim v neprospech Sevinu bol fakt, že podľa do tých čias všeobecne platného pravidla, pri kondenzovaní ďalšieho benzénového kruhu k základnému skeletu sme zvyčajne svedkami poklesu účinnosti. Tak je to napríklad v prípade pyridín-chinolín, tiazol-benzotiazool, pyrimidín-chinazolín [3], preto teoreticky zdalo sa málo nádejné voľiť uvedený smer výskumu. V prípade Sevinu vidíme však opak pre dvojicu fenol-1-naftol.

V súvislosti s výskumom vplyvu štruktúry na insekticídny účinok esterov kyseliny karbamidovej, prebiehajúcim v uplynulých rokoch na Výsk. ústave agrochemickej technológie, pripravili sme niekoľko esterov od parciálne redukovaných 1- a 2-naftolov. Sledovali sme účinok parciálnej redukcie naftalénového jadra a vplyv väzbovej polohy na účinnosť. O výsledkoch, vyvolaných v tomto smere uvedenými zmenami, zmiňujeme sa v diskusnej časti.

Dihydro- a tetrahydroderiváty N-metyl, resp. N-alkyl 1-naftyl- a 2-naftylkarbamátov boli pripravené reakciou príslušného naftolu, resp. hydroxylzúčeniny s izokyanátom alkylným v prostredí toluénu za refluxovania v pomerne dobrom až veľmi dobrom výťažku podľa schémy 1:

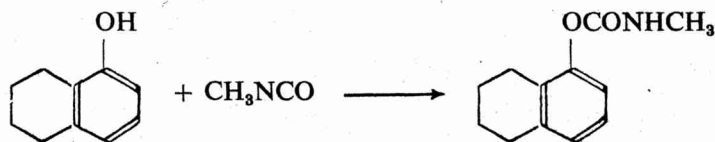


Schéma 1

Dihydro- a tetrahydroderiváty N, N-dimetyl resp. N, N-dialkyl 1-naftyl- a 2-naftylkarbamátov boli pripravené spôsobom odlišným od uvedeného spôsobu, aplikovanom pri N-metylových resp. N-alkylových derivátoch. Keďže sa uplatnila reakcia príslušného naftolu, resp. hydroxylzlučeniny so zvoleným N, N-dialkylkarbamylchloridom v prostredí pyridínu podľa schémy 2 výťažky boli veľmi dobré až výborné.

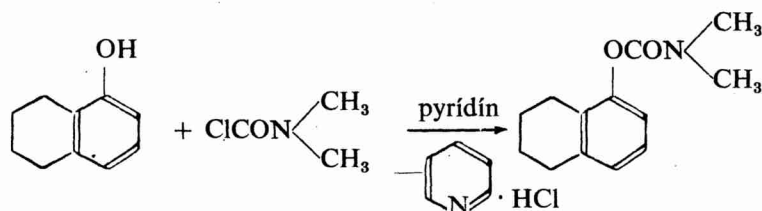


Schéma 2

Východiskové reakčné zložky boli pripravené známymi opísanými spôsobmi (pozri experimentálnu časť). Pomerne nízke výťažky sa dosiahli pri redukcii 1-naftolu sodíkom v prostredí toluénu a abs. etylalkoholu na 5,6 (7,8)-dihydro-1-naftol (8 %).

Pripravené finálne karbamáty uvádzame v tabuľke 1 (N-alkylderiváty) a v tabuľke 2 (N, N-dialkylderiváty)

Experimentálna časť

B. t. a b. v. sú nekorigované

Dimetylkarbamylchlorid

Pripravený reakciou fosgénu s amínmi (4)

B. v. 164–167 °C, $n_D^{22,1} = 1,4525$; $d_4^{20} = 1,1705$. Výťažok 48,1 % teórie.

Vypočítané % Cl = 32,97,

zistené % N = 32,72

Vypočítané % N = 13,02,

zistené % N = 12,78

Dietylkarbamylchlorid

Pripravený reakciou fosgénu s amínmi (4)

B. v. 186–190 °C, $n_D^{20} = 1,4490$; $d_4^{20} = 1,0669$. Výťažok 43,2 % teórie.

Izokyanatan metylnatý

Pripravený pôsobením kyanatanu draselného na dimetylsulfát v prítomnosti bezvodého Na_2CO_3 (5). Destilovaný a rektifikovaný produkt mal b. v. 36–39 °C a získal sa vo výťažku 35 % teórie.

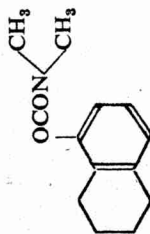
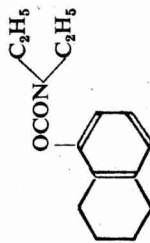
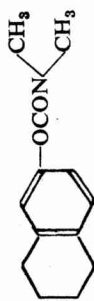
Izokyanatan etylnatý

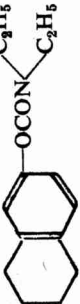
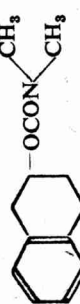
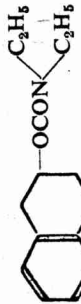
Pripravený tou istou reakciou, ako sa uvádza pri izokyanatane metylnatom. Destilovaný a rektifikovaný produkt mal b. v. 60–61 °C. Výťažok dosahoval 45 % teórie.

Tabuľka 1

Štruktúrny vzorec	Sumárny vzor rec. mol. váha	B. t. °C	Výťažok sur. produktu	Analýza					
				Vypočítané %			Zistené %		
				C	H	N	C	H	N
<chem>OC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	$C_{12}H_{16}NO_2$ 205,2	110—111,5	75,3	70,22	7,36	6,82	70,34 70,61	7,38 7,28	6,96 7,03
<chem>OC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	$C_{13}H_{17}NO_2$ 219,2	94,5—95,5	85,4	71,20	7,81	6,38	71,20 71,50	7,94 7,85	6,65
<chem>OC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	$C_{12}H_{15}NO_2$ 205,2	92—93	85,3	70,22	7,36	6,82	70,06 70,13	6,76 6,78	7,09 7,21
<chem>OC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	$C_{13}H_{17}NO_2$ 219,2	81—83	70,8	71,20	7,81	6,38	71,10 71,28	7,33 7,32	6,71 6,67
<chem>OC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	$C_{12}H_{15}NO_2$ 205,2	88,5—90,5	82,4	70,22	7,36	6,82	70,40 70,71	7,06 6,90	6,97 6,99
<chem>OC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	$C_{13}H_{17}NO_2$ 219,2	83—85	80,8	71,20	7,81	6,38	70,98 70,90	7,64 7,40	6,87 6,92
<chem>OC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	$C_{12}H_{15}NO_2$ 203,2	134—137	45,9	70,91	6,44	6,89	71,62 71,80	5,47 5,41	6,87 7,06

Tabuľka 2

Štruktúrny vzorec	Sumárny vzorec, mol. váha	B. v. °C mm/Hg	Výťažok sur. prod. %	Analýza						n_D^{20}	d_4^{20}
				Vypočítané %			Zistené %				
				C	H	N	C	H	N		
				C	H	N	C	H	N		
	$C_{18}H_{17}NO_2$ 219,2	113—114 (0,4)	87,2	71,20	7,81	6,38	72,40	7,12	6,25	1,5421	1,1061
	$C_{18}H_{21}NO_2$ 247,3	135—135,5 (0,5)	84,5	72,84	8,55	5,66	72,90	8,31	5,47	1,5271	1,0649
	$C_{18}H_{17}NO_2$ 219,2	116—117 (0,05)	81,3	71,20	7,81	6,38	72,01	7,64	5,71	1,5431	1,1037

	$C_{18}H_{21}NO_2$ 247,3	125—127 (0,5)	82,9	72,84	8,55	5,66	72,70	8,37	5,82	*)	
	$C_{18}H_{17}NO_2$ 219,2	101—103 (0,25)	84	71,20	7,81	6,38	72,07	7,68	6,35		1,0972
	$C_{18}H_{21}NO_2$ 247,3	112—115 (0,4)	91,1	72,84	8,55	5,66	73,27	8,17	5,82		1,0511
	$C_{18}H_{15}NO_2$ 217,2	116—119 (0,08)	77,8	71,86	6,96	6,44	72,75	6,76	5,59		1,1286

*) Vzorke stuhla na pevnú látku s b. t. 59-61,5 °C.

5,6,7,8-Tetrahydro-1-naftol

Pripravený redukciou 1-naftolu sodíkom v amylalkohole (6). Získané kryštáliky mali bod topenia 67–69 °C a boli získané vo výťažku 82,3 % teórie.

Halicypický

1,2,3,4-Tetrahydro-2-naftol (~~alkalický~~) a

5,6,7,8-tetrahydro-2-naftol (aromatický)

Pripravené redukciou 2-naftolu sodíkom v prostredí bezvodého amylalkoholu (7,8). Prvý sa vydělil vo výťažku 29,1 % teórie o b. v. 135–146 °C/12 mm Hg a druhý vo výťažku 13,8 % teórie v podobe kryštálikov o b. t. 58–59,5 °C.

5,6(7,8)-Dihydro-1-naftol

Pripravené redukciou 1-naftolu sodíkom v prostredí abs. etylalkoholu a bezvodého toluénu (9). Po mnohonásobnom kryštalizovaní a oddelení stôp nezreagovaného 1-naftolu vo forme pikrátu získali sa kryštáliky dihydro-1-naftolu v malom výťažku 8 % teórie o b. t. 73–75,5 °C.

N-Metyl 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftylkarbamát

do reakcie: 14,8 g 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftolu – 0,1 mólu
6,3 g izokyanatanu metylnatého – 0,11 mólu
100 ml bezvodého toluénu

Zmes uvedených zložiek sa v 250 ml banke, na ktorej je spätný chladič s CaCl_2 , trubicou refluxovala na olejovom kúpeli pri 120 °C počas 6 hodín. Po oddestilovaní (aj vákuom) toluénu, k olejovému zvyšku sa pridal petroléter, z ktorého ihneď po premiešaní vypadla kryštalická hmota, ktorá sa odfiltrovala, vysušila a zvažila. Váha produktu 15,5 g, t. j. 75,6 % teórie o b. t. 105–107. Časť vzorky sa čistila viacnásobnou kryštalizáciou do konštantného bodu topenia. 110–111,5 °C.

	Pre $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ vypočítané	% C = 70,22
		% H = 7,36
		% N = 6,82
zistené		% C = 70,34; 70,61
		% H = 7,38; 7,28
		% N = 6,96; 7,03.

Dihydro- a tetrahydroderiváty N-alkyl 1-naftyl – resp. 2-naftyl karbamátov

V tabuľke uvedené N-alkylové deriváty pripravené boli spôsobom uvedeným pri N-metyl 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftyl-karbamate. Analytické a fyzikálne údaje sú uvedené v tabuľke.

N, N-Dimetyl 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftyl karbamát

do reakcie 14,8 g 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftolu – 0,1 mólu
10,7 g dimetylkarbamylchloridu – 0,1 mólu
9,5 g pyridínu – 0,12 mólu

Uvedené tri komponenty sa umiestnili do 250 ml banky a na olejovom kúpeli sa dve hodiny zahrievali na 150 °C. Po schladení sa k obsahu banky pridalo niečo vody a éteru. Éterická vrstva sa oddelila, vodná extrahovala éterom, ktorý sa pridá k hlavnému podielu, načo sa tento premyl H₂O, zriedenou HCl a NaOH a opäť vodou. Po oddestilovaní éteru produkt destiloval pri 0,6–1,2 mm Hg od 125–135 °C. Získané 19,1 g t. j. 87,2 % teórie. Po tretej destilácii sa rozdelila frakcia s b. v. 113–114 °C/0,4 mm Hg.

Pre C ₁₃ H ₁₇ NO ₂ vypočítané	% C = 71,20
m. v. 219,2	% H = 7,81
	% N = 6,38
zistené	% C = 72,52; 72,60
	% H = 7,33; 7,51
	% N = 6,07; 5,99

$$n_D^{20} = 1,5421$$

$$d_4^{20} = 1,1061$$

Dihydro- a tetrahydroderiváty N, N-dialkyl 1-naftyl – resp. 2-naftylkarbamátov

V tabuľke uvedené N, N-dialkylové deriváty boli pripravené spôsobom uvedeným pri N, N-dimetyl 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftylkarbamáte.

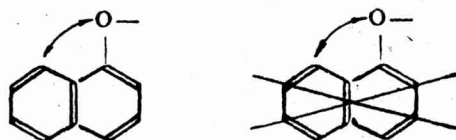
Analytické a fyzikálne údaje sú uvedené v tabuľke.

Diskusia

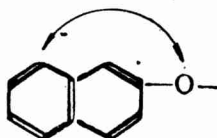
Výsledky orientačných biologických testov, uskutočnených Entomologickým oddelením Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave na rôznom testovacom materiáli (ktoré budú zverejnené neskôr), ukázali, že z uvedenej skupiny zlúčenín dobrú účinnosť prejavil iba N-metyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naftylkarbamát. Zlúčenina dosahovala 85–95 % účinnosti Sevina, t. j. N-metyl 1-naftylkarbamátu. Jej toxicita na teplokrvné živočíchy, skúšaná na krysiach p. o., tvorila asi 200 mg/kg. Ostatné zlúčeniny boli len málo účinné.

Zaujímavá je skutočnosť, že kým N-metyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naftylkarbamát vykázal pomerne dobrú účinnosť (čiže parciálna redukcia naftalénového kruhu Sevina v polohách 5 až 8 dvoma molekulami vodíka nezapríčinila podstatný pokles účinnosti), zatiaľ redukcia toho istého kruhu jednou molekulou vodíka za vzniku N-metyl-5,6-(7,8)-dihydro-1-naftylkarbamátu znamenala úplnú stratu toxicity. V tomto prípade platnosť záverov z aspektu vzťahu štruktúry k insekticídnej účinnosti je do istej miery naštrbená pre ťažkosť presného určenia polohy hydrogenácie (5,6 alebo 7,8).

Ak by sme zistené pravidlo optimálnej účinnosti, t. j. *m*-polohu pri substituovaných fenylnakarbamátoch [2] aplikovali aj na rovinný naftalénový kruh Sevina, kde by sme za *m*-polohu považovali polohu 8 v zmysle bežného číslovania, tak nízku



účinnosť zisťovaných β -analogov by sme mohli klásť do spojitosti s vysunutou polohou 1, ktorá môže prekážať pri vytvorení komplexu substrát-enzým, podmieňujúceho účinok molekuly:



Ďakujeme inž. J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz a inž. J. Gahérovi, vedúcemu Entomologického oddelenia uvedeného ústavu, za starostlivé testovanie insekticídnej účinnosti pripravených látok.

Súhrn

Opisuje sa príprava nových N-alkyl a N, N-dialkylderivátov kyseliny karbamidovej na báze 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftolu, 1,2,3,4-tetrahydro-2-naftolu, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naftolu a 5,6 (7,8)-dihydro-1-naftolu. Tieto deriváty, ktoré uvádzame v tabuľkách 1 a 2, sme pripravili za účelom štúdia vzťahu chemickej štruktúry zvoleného typu látok k ich insekticídnej účinnosti. Predovšetkým išlo tu o to: zistiť, ako sa prejaví parciálna hydrogenácia naftalénového jadra Sevina, t. j. N-metyl-1-naftylkarbamátu, — no z hľadiska širšieho štúdia zaujímala nás aj účinnosť N-alkyl a N, N-dialkylderivátov oproti N-metylderivátu.

Na základe biologických testov vykonaných na rôznom testovacom materiáli sa zistilo, že iba N-metyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naftylkarbamát má výbornú insekticídnu účinnosť (85–95 % Sevina), zatiaľ čo ostatné deriváty vykázali len nízku účinnosť.

Literatúra

1. Haynes H. L., Lambrech J. A., Moorefield H. H.: *Contribs. Boyce Thompson Ins.* 18 (11), 507–513 (1957).
2. Kolbezen M. Y., Metcalf R. L., Fukuto T. R.: *J. Agr. Food. Chem.* 2, 864–870 (1954)
3. Gysin H.: *Chimia* 8, 205–210 (1954)
4. Michler W., Escherich C.: *Chem. Ber.* 12, 1163 (1879)
5. Slotta K. H., Lorenz L.: *Chem. Ber.* 58, 1322 (1925)
6. Jacobson P., Turnbull A.: *Chem. Ber.* 31, 897 (1898)
7. Bamberger E., Lodter W.: *Chem. Ber.* 23, 205 (1890)
8. Bamberger E., Kitschelt M.: *Chem. Ber.* 23, 885 (1890)
9. Rowe F. M., Lewin E.: *J. Chem. Soc.* 1921, 2021

Adresa autorov:

Katedra organickej a biochémie Univerzity Komenského Bratislava, Šmeralova 2

Do redakcie dodané 6. IV. 1962

Относительно исследования инсектисидно действующих эфиров карбамидовой кислоты

М. Фурдик, Й. Мацко

Выводы

В работе описывается приготовление новых N-алкил и N, N-диалкилпроизводных карбамидовой кислоты на основании 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтола, 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтола, 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтола и 5,6 (7,8)-дигидро-1-нафтола. Эти производные, которые приведены в таблицах 1 и 2 приготовлены с целью изучить соотношение между химической структурой подобранных типов веществ и их инсектисидным действием. Дело сводится к определению парциальной гидрогенизации нафталинового кольца Севина т. е. N-метил-1-нафтилкарбамата. Кроме того представляет определенный научный интерес действие N-алкил и N, N-диалкилпроизводных на N-метилпроизводную.

На основе биологических тестов на разном материале было определено, что только N-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтилкарбамат обладает очень хорошей инсектисидной способностью (85—95 % Севина). У остальных производных подобное действие проявляется слабо.

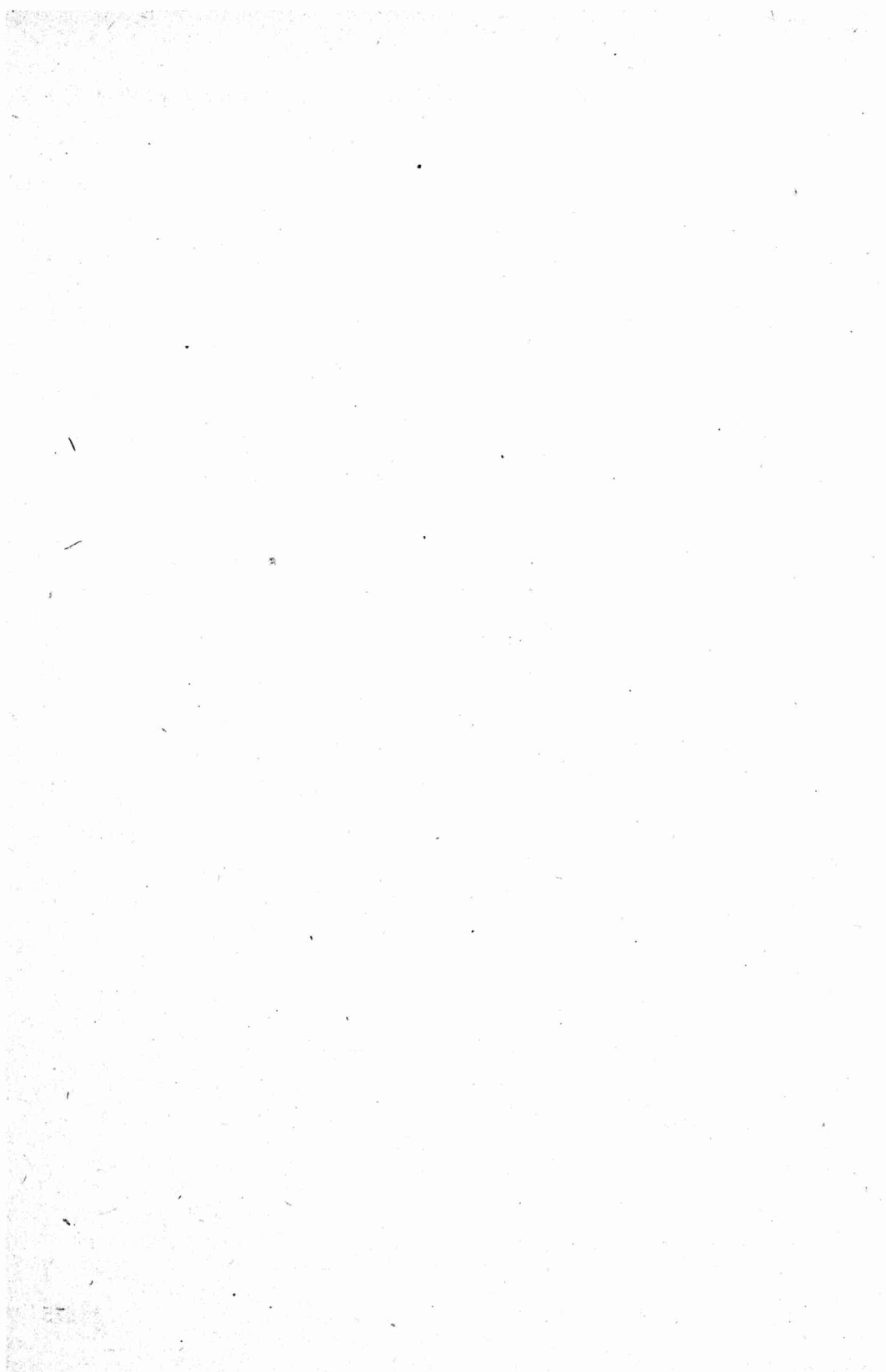
Beitrag zur Forschung von insektizid wirksamen Carbaminsäureestern

M. Furdik, J. Macko

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben die Herstellung neuer N-Alkyl- und N, N-Dialkylderivate der Carbaminsäure, u. zw. auf der Basis von 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthol, 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthol, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthol, und 5,6 (7,8)-Dihydro-1-naphthol. Diese in den Tabellen 1. und 2. angeführten Derivate wurden zum Zweck eines Studiums der Beziehung der chemischen Struktur des gewählten Stofftyps zur insektiziden Wirksamkeit dieser Verbindungen hergestellt. Vor allem handelte es sich darum, festzustellen, wie eine partielle Hydrierung des Naphthalinkerns des Sevins, d. i. des N-Methyl-1-naphthylcarbamats, zum Ausdruck gelangt, darüber hinaus war es vom Gesichtspunkt eines erweiterten Studiums interessant zu ermitteln, was für eine Wirksamkeit die N-Alkyl- und die N, N-Dialkylderivate gegenüber dem N-Methylderivat aufweisen.

Auf der Grundlage biologischer Tests, die auf unterschiedlichem Testmaterial ausgeführt wurden, konnte festgestellt werden, dass nur das N-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthylcarbamate eine ausgezeichnete insektizide Wirksamkeit besitzt (85—95 % jener des Sevins), wogegen die übrigen Derivate nur eine niedrige Wirksamkeit aufwiesen.



O ftalidoch a indandiónoch-(1,3) (XIV)
Syntéza 1'-aminoderivátov β -naftalftalidu a 2-(β -naftyl)-
indandiónu-(1,3)

M. FURDÍK, M. POLÁK

V tejto práci rozhodli sme sa pripraviť deriváty β -naftalftalidu a 2-(β -naftyl)-indandiónu-(1,3) s aminoskupinou na naftalénovom jadre v polohe 1' z východiskového 1'-nitro- β -naftalidu, opísaného v našej predchádzajúcej práci [1]. Okrem sledovania hypoprotrombinemickej účinnosti vo vzťahu k štruktúre látky, v danom prípade porovnania 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) s 2-[4'-aminonaftyl-(1')]-indandiónom-(1,3), mali sme možnosť vyvodiť na základe štúdia preparatívnych reakcií niektoré teoreticko-organické uzávery, ako ich uvedieme ďalej.

Redukciu východiskového 1'-nitro- β -naftalidu na príslušný aminoderivát vykonali sme podobným spôsobom ako pri 4'-nitro- α -naftalide, opísanom v práci [2], t. j. redukciou síranom železnatým vo vodno-alkoholickom prostredí za prítomnosti uhličitanu vápenatého a ďalší stupeň syntézy – prešmyk ftalidu v derivát indandiónu pôsobením metyl-alkoholátu sodného. Neaplikovali sme tu druhú možnú cestu syntézy: prešmyk 1'-nitro- β -naftalftalidu v 2-[1'-nitronaftyl-(2')]-indandión-(1,3) s nasledujúcou redukciou nitroskupiny v aminoskupinu, ako sme to uskutočnili pri 4'-nitroderiváte α -naftalftalidu [2], vzhľadom na nižšie výťažky a ťažšie prečistenie produktu.

Pri redukcii 1'-nitro- β -naftalftalidu sme zistili, že prebieha ťažšie v porovnaní s redukciou 4'-nitro- α -naftalftalidu, takže bolo potrebné predĺžiť dobu redukcie až na 24 hodín a nadto bolo potrebné mať veľmi intenzívne pracujúce miešadlo. Rad reakčnej doby pri redukcii na aminoderiváty z príslušných východiskových nitroderivátov vyzerá podľa našich experimentálnych výsledkov [2, 4] takto:

4'-nitrobenzalfalid (9 hod.) < 4'-nitro- α -naftalftalid (18 hod.) <
 < 1'-nitro- β -naftalftalid (24 hod.).

Pravdepodobnou príčinou sťaženej redukovateľnosti uvedených nitroderivátov na príslušné aminoderiváty, vrcholiacej pri 1'-nitro- β -naftalftalide je stérická prekážka. Pohľad na kalotový model nás o tom presvedčuje.

Prešmyk pripraveného 1'-amino- β -naftalftalidu na 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandión-(1,3) poskytol nám možnosť porovnať ho s prešmykom 4'-amino- α -naftalftalidu na 2-[4'-aminonaftyl-(1')]-indandión-(1,3), ktorý bol predmetom našej predchádzajúcej práce [2]. Zistili sme, že prešmyk oveľa pomalšie prebiehal pri skôr uvedenom

aminoderivátu oproti druhému aminoderivátu, keďže bolo potrebné predĺžiť reakčnú dobu z 30 minút na 2 hodiny, aby sa dosiahli rovnaké výťažky. Príčinu zhoršenia náklonnosti k prešmyku nachádzame v tom, že pri 1'-amino- β -naftalftalide oproti 4'-amino- α -naftalftalidu na uhlíku naftalskupiny (označený hviezdičkou), majúcom hlavný zástoj v reakčnom mechanizme prešmyku [2] nastáva menšie zhustenie elektrónov pre slabší +M efekt o-aminoskupiny, keďže táto v dôsledku sterickej zábrany stráca koplanaritu s rovinou naftalénového jadra, hoci u samotného β -naftalftalidu čakali by sme pre menší elektrónový odčerpávajúci efekt β -naftylskupiny v porovnaní s α -naftylskupinou pri α -naftalftalide, a teda rýchlejší priebeh prešmyku než pri α -naftalftalide [1]. Je teda zrejmé, že pre rýchlosť prešmyku má prevažujúcejší vplyv veľkosť +M efektu aminoskupiny než rozdiel -I efektov α -naftylskupiny a β -naftylskupiny (pozri schému 1).

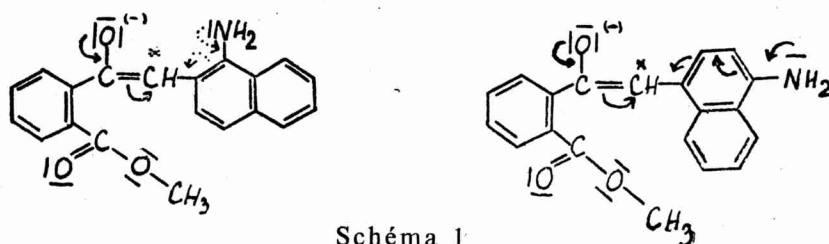


Schéma 1

N-acetylderiváty pripravili sme dvoma možnými cestami, a to buď acetyláciou 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) alebo acetyláciou 1'-amino- β -naftalftalidu a nasledujúcim prešmykom tohto na finálny indandiónový derivát podľa schémy 2

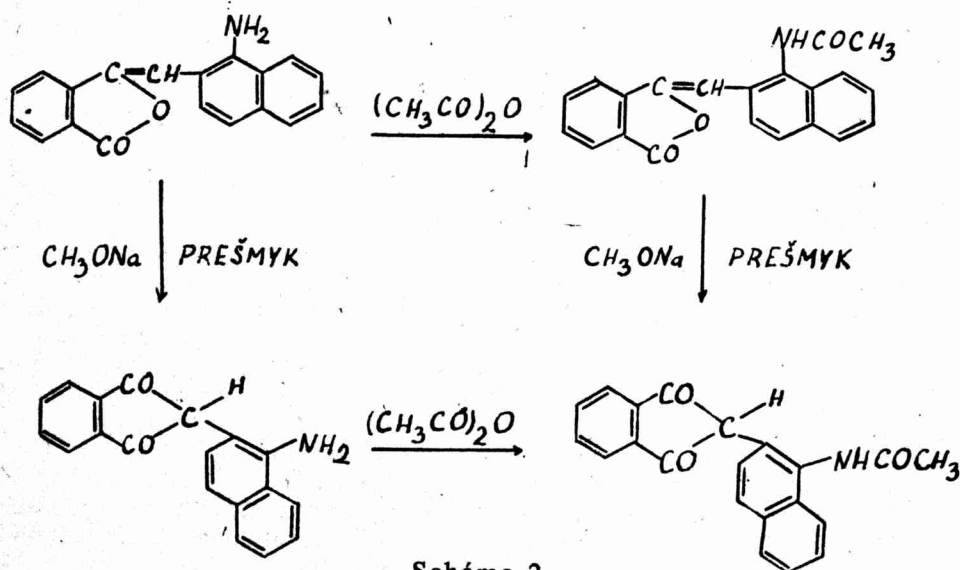
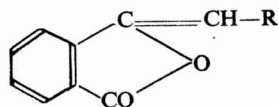


Schéma 2

Z uvedených dvoch možných ciest za vhodnejšiu pokladáme cestu prvú z hľadiska výťažku a čistoty výsledného 2-[1'-acetaminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3). Zistili sme súhlasne s teóriou, že prešmyk 1'-acetamino- β -naftalftalidu podľa druhej cesty,

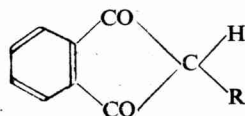
pre prítomnosť acetylovej skupiny zoslabujúcej hustotu elektrónového oblaku na dusíku a pre zoslabený +M-efekt aminoskupiny zo sterickéj príčiny, natoľko sa zhorší, že pri reakčnej dobe 2-hodín dosiahli sme len 50–55 % výťažky. Z toho dôvodu bolo potrebné zvýšiť dobu prešmyku na 4 hodiny, avšak ani tak sme nedosiahli výťažky také ako pri prešmyku analogického derivátu z α -radu, t. j. 4'-acetamino- α -naftalftalidu (len 75 % namiesto 90 %) [2].

Tabuľka 1



R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	Analýza	
				N % vypočítané	N % zistené
	$C_{19}H_{13}O_2N$	287,32	237—238	4,86	4,59
	$C_{21}H_{15}O_3N$	329,36	290—291	4,24	4,52

Tabuľka 2



R	Vzorec	M	Izomér	B. t. °C (Kofler)	Analýza	
					N % vypoč.	N % zistené
	$CH_{19}O_{13}N_2$	287,32	Keto	174	4,86	5,14
			enol	337—339	4,86	4,97
	$C_{21}H_{15}O_3N$	329,36	Keto	216—218	4,24	4,45
			enol	335—337	4,24	4,42

Pri kryštalizácii 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) i jeho N-acetylderivátu z toluénu podarilo sa nám zachytiť i enol formu obidvoch derivátov. Enol formy oproti ketoformám ako polárnejšie formy sú menej rozpustné v nepolárnom, resp. málo polárnom prostredí toluénu, a preto v priebehu kryštalizácie skôr vypadávali z roztoku. Vyznačovali sa sýtočervenou farbou kryštálikov, zatiaľ čo keto- formy tvorili kryštáliky žltej, resp. oranžovej farby. Okrem toho b. t. enol foriem boli oveľa vyššie (o 100–150 °C).

Keto- a enol- izoméry 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) a jeho N-acetyl-derivátu sa prejavili zaujímavo v tom, že na rozdiel od analogických derivátov 2-[4'-aminonaftyl-(1')]-indandiónu-(1,3) sa pri b. t. nerozkladali.

Pripravený aminofthalid vykazuje fluorescenciu v roztoku benzénu a acetónu- pravda, o niečo slabšiu, ako analogický derivát α -radu (acetylderivát má zoslabenú fluorescenciu).

Experimentálna časť

Analytické údaje o syntetizovaných zlúčeninách uvádzame v tabuľkách 1 a 2

1'-Amino- β -naftalftalid

Syntézu sme uskutočnili z východiskového 1'-nitro- β -naftalftalidu, pripraveného podľa našej predchádzajúcej práce [1] rovnakým spôsobom ako redukcii 4'-nitro- α -naftalftalidu, síranom železnatým za prítomnosti uhlčitanu vápenatého, opísanú v našej práci [2]. Zmena bola len v dĺžke reakčnej doby, ktorú sme zvýšili na 24 hodín. Rozpustnosti produktu podobné ako pri analogickom α -deriváte. Výťažok asi 75 % teórie. B. t. žltých kryštálikov po rekryštalizácii z benzénu: 237–238 °C (Kofler)

2-[1'-Aminonaftyl-(2')]-indandión-(1,3) (Keto a enol-izomér)

Prešmyk 1'-amino- β -naftalftalidu v metylalkohole za prítomnosti metylalkoholátu sodného sme uskutočnili podobne ako prešmyk 4'-amino- α -naftalftalidu v 2-[4'-aminonaftyl-(1')]-indandión-(1,3) [2]. Rozdiel bol len v dlhšej reakčnej dobe 2 hodín namiesto 30 minút aplikovaných pri α -deriváte. Rozpustnosť podobná ako pri uvedenom analogickom α -deriváte. Výťažok 90–92 % teórie.

Pri prekryštalizovaní surového produktu z toluénu vypadlo najprv malé množstvo menej rozpustného enol-izoméru vo forme sýtočervených kryštálikov o b. t. 337–339 °C (Kofler). Zvyšok vykryštalizoval vo forme ketoizoméru, t. j. žltých ihličiek o b. t. 170–171 °C (Kofler)

1'-Acetamino- β -naftalftalid

Acetylácia 1'-amino- β -naftalftalidu sa vykonala rovnakým spôsobom ako acetylácia 4'-amino- α -naftalftalidu zmesou acetanhydridu a ľadovej kyseliny octovej. Výťažok je 70–75 % teórie. Surový produkt po prekryštalizovaní z etylalkoholu tvorí žltkasté kryštáliky o b. t. 290–291 °C (Kofler)

2-[1'-Acetaminonaftyl-(2')]-indandión-(1,3) (Keto a enol-izomér)

Postup a)

5 g (0,019 mólu) 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) rozpustíme v zmesi 50 ml anhydridu kyseliny octovej a 300 ml ľadovej kyseliny octovej a zahrievame v banke pod spätným chladičom za refluxovania po dobu 4 hodín. Nato necháme roztok v chladničke zmraziť. Po pozvoľnom rozmrazení vylúčený produkt odfiltrujeme a prekryštalizujeme z xylénu. Výťažok je 70–75 % teórie.

Pri preštalizovaní sa vylúči najprv malý podiel menej rozpustného enol-izoméru vo forme červených kryštálikov o b. t. 335–337 °C (Kofler) a zostávajúceho roztoku po ďalšom státi prevažujúci keto-izomér, t. j. oranžové kryštáliky o b. t. 217–218 °C (Kofler).

Postup b)

Postup rovnaký ako pri príprave 2-[4'-acetaminonaftyl-(1')]-indandiónu-(1,3) alkoholátovým prešmykom 4'-acetamino- α -naftalftalidu, opísaným v našej predchádzajúcej práci [2] s tým rozdielom, že sme tu museli predĺžiť reakčnú dobu z pôvodnej 1 1/2 hodiny na 4 hodiny, pričom výťažok dosahoval medzi 35–60 % teórie. Prerýštalizovanie sur. produktu sa vykonalo z xylénu ako pri postupe a).

Ďakujeme inž. J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave a inž. C. Peciarovi, Vedúcemu analyt. Laboratória Chemickeho ústavu SAV v Bratislave, za starostlivé vykonanie analýz.

Súhrn

V práci sa opisuje príprava 1'-amino- β -naftalftalidu z východiskového 1'-nitro- β -naftalftalidu redukciou nitroskupiny síranom železnatým, pričom sa zistilo, že pre priestorovú prekážku, zapríčinenú polohou predmetnej nitroskupiny, táto redukcia prebieha oveľa ťažšie než analogická redukcia 4'-nitro- α -naftalftalidu.

Zistilo sa, že prešmyk 1'-amino- β -naftalftalidu, katalyzovaný alkalickým prostredím na 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandión-(1,3) prebieha oveľa ťažšie v porovnaní s 4'-amino- α -naftalftalidom. Príčinou tejto skutočnosti je okolnosť, že pri skôr menovanom ftalide v dôsledku sterickej zábrany aminoskupina v polohe 1' stráca koplarnaritu s rovinou naftalénového jadra, prečo sa zoslabí jej +M efekt, ktorý je rozhodujúci pre vytváranie žiadúceho zhustenia elektrónového oblaku na exponovanom uhlíku naftalskupiny (označený hviezdikou, pozri schému 1), hoci pri základnom β -naftalftalide možno predpokladať menší elektróny odčerpávací efekt β -naftylovej skupiny oproti α -naftylovej skupine α -naftalftalidu, a teda rýchlejší priebeh prešmyku oproti prešmyku α -naftalftalidu [1]. Je zrejmé, že prevažuje vplyv +M efektu aminoskupiny nad rozdielom -I efektov α -naftylovej skupiny a β -naftylovej skupiny.

Uvádza sa ďalej príprava N-acetylderivátov 1'-amino- β -naftalftalidu a 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) podľa reakčnej schémy 2. Zistilo sa, že na dusíku naviazaná acetylová skupina zoslabuje spomínaný i tak zoslabený +M efekt aminoskupiny (v polohe 1' pre uvedenú sterickeú prekážku) v dôsledku čoho prešmyk na príslušný indandiónový derivát prebieha sťažene.

Podarilo sa zachytiť okrem keto-formy aj enol formu 2-[1'-aminonaftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) a jeho N-acetylderivátu.

Literatúra

1. Furdík M., Hrnčiar P., Chem. Zvesti, 14, 44 (1960)
2. Furdík M., Hrnčiar P., Poláková E., Chem. Zvesti, 12, 642 (1958)
3. Furdík M., Hrnčiar P., Chem. Zvesti, 12, 464 (1958)
4. Poláková E., Diplomová práca, Prírodovedecká fak. UK 1958.

Adresa autorov:

Katedra organickej chémie a biochémie Univerzity Komenského Bratislava, Šmeralova 2

Do redakcie dodané 14. III. 1962

О фталидах и индандионах — (1,3) (XIV)

Синтез 1'-аминодериватов β -нафталфталида и 2-(β -нафтил)-индандиона- (1,3)

М. Фурдик, М. Полак

Выводы

В работе описывается приготовление 1'-амино- β -нафталфталида из исходного 1'-нитро- β -нафталфталида путем восстановления нитро группы сернокислым железом (11) причем было обнаружено, что из-за пространственного препятствия, запричиненного положением вещественной нитро группы, это восстановление проходит значительно труднее, чем аналогическое восстановление 4'-нитро- α -нафталфталида.

Было обнаружено, что перегруппировка 1'-амино- β -нафталфталида, катализированного щелочной средой на 2-[1'-аминонафтил-(2')]-индандион-(1,3) проходит в сравнении с 4'-амино- α -нафталфталидом значительно труднее. Причиной этой действительности является то обстоятельство, что при выше приведенном фталиде в последствии стерического препятствия амино группы в положении 1' теряет копланарность с плоскостью нафталенного ядра, поэтому ослабляет ее —М эффект, который является решительным к созданию желательного сгущения электронного облака на экспонированном углероде нафтал группы (обозначенный звездочкой, см. схему 1), хотя при основном β -нафталфталиде можно предположать, что электронный отщепывающий эффект β -нафтильной группы в сравнении с α -нафтильной группы α -нафтиль-фталида будет меньше т. з. более быстрый процес перегруппировки в сравнении с перегруппировкой α -нафталфталида (1).

Совсем ясно, что —М эффект амино группы преобладает над разницей —й эффектом α -нафтильной группы и β -нафтильной группы.

Дальше приводится приготовление N-ацетил дериватов 1'-амино- β -нафталфталида и 2-[1'-аминонафтил-(2')]-индандиона-(1,3) по схеме реакции 2.

Было обнаружено, что на азоте присоединена ацетильная группа ослабляет выше приведенный уже и так ослабленный +М эффект амино группы (в положении 1' из-за приведенного стерического препятствия) в результате чего перегруппировка на соответствующий дериват индандиона протекает с затруднением.

Кроме кето-формы удалось получить и эноль форму 2-[1'-аминонафтил-(2')]-индандиона-(1,3) и его N-ацетидеривата.

Über Phthalide und Indandione-(1,3) (XIV)
Synthese von 1'-Aminoderivaten des β -Naphthalphthalids
und des 2-(β -Naphthyl)-indandions-(1,3)

M. Furdík, M. Polák

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung des 1'-Amino- β -naphthalphthalids, ausgehend vom 1'-Nitro- β -naphthalphthalids, durch Reduktion der Nitrogruppe mittels Eisen (II)-sulfat beschrieben, wobei festgestellt wurde, dass infolge der durch die Stellung der genannten Nitrogruppe verursachte sterische Hinderung diese Reduktion beträchtlich schwieriger verläuft als die analoge Reduktion des 4'-Nitro- α -naphthalphthalids.

Es wurde festgestellt, dass die im alkalischen Milieu katalysierte Umlagerung des 1'-Amino- β -naphthalphthalids zum 2-[1'-Aminonaphthyl-(2')]-indandion-(1,3) im Vergleich mit dem 4'-Amino- α -naphthalphthalid viel schwieriger verläuft. Die Ursache dieser Tatsache beruht in dem Umstand, dass beim erstgenannten Phthalid die Aminogruppe in Stellung 1' zufolge einer sterischen Hinderung ihre Koplanarität mit der Ebene des Naphthalinkerns einbüsst, weshalb sich deren +M Effekt schwächt, der für die Ausbildung der erwünschten Verdichtung der Elektronenwolke auf dem exponierten Kohlenstoff der Naphthalgruppe (bezeichnet mit einem Sternchen, s. Schema 1) entscheidend ist, wiewohl man auch beim grundlegenden β -Naphthalphthalid einen geringeren Elektronen-Abschöpfungseffekt der β -Naphthylgruppe gegenüber der α -Naphthylgruppe des α -Naphthalphthalids und demnach also einen rascheren Verlauf der Umlagerung gegenüber der Umlagerung des α -Naphthalphthalids (1) voraussetzen kann.

Es ist auf der Hand liegend, dass der Einfluss des +M Effekts der Aminogruppe über dem Unterschied des -I Effekts der α -Naphthylgruppe und der β -Naphthylgruppe das Übergewicht hat.

Ferner wird die Herstellung der N-Acetylderivate des 1'-Amino- β -naphthalphthalids und des 2-[1'-Aminonaphthyl-(2')]-indandions-(1,3) nach dem Reaktionsschema 2 angeführt. Es wurde festgestellt, dass die am Stickstoff gebundene Acetylgruppe den erwähnten an sich geschwächten +M Effekt der Aminogruppe (in Stellung 1' infolge der angeführten sterischen Hinderung) schwächt, was zur Folge hat, dass die Umlagerung in das entsprechende Indandionderivat unter erschwerten Umständen verläuft.

Es ist uns gelungen, ausser der Ketoform auch die Enolform des 2-[1'-Aminonaphthyl-(2')]-indandions-(1,3) und dessen N-Acetylderivates zu erfassen.

ACTA FACULTATIS
RERUM NATURALIUM UNIVERSITATIS COMENIANAE
CHIMIA

Vydalo Slovenské pedagogické nakladateľstvo v Bratislave — Schv. vým. SNR-OŠK č. 48 566-62-VO — Náklad 720 — Rukopis zadáný 29. augusta 1962 — Vytlačené v 1962 — Papier 5153-01, 70×100, 70 g — Vytlačil TISK, knižní výroba, n. p., závod Brno, provozovna 11 — Tlačené zo sadzby MONOTYPE, písmem Times — K-02*31039

Celý náklad prevzala Ústredná knižnica PFUK Moskovská č. 2

ACTA FACULTATIS RERUM NATURALIUM UNIVERSITATIS COMENIANAE

sú fakultný zborník určený k publikáciám vedeckých prác interných a externých učiteľov našej fakulty, interných a externých aspirantov a našich študentov. Absolventi našej fakulty môžu publikovať práce, v ktorých spracovávajú materiál získaný za dobu pobytu na našej fakulte. Redakčná rada vyhradzuje si právo z tohto pravidla urobiť výnimku.

Práce musia byť doporučené katedrou. Práce študentov musia byť doporučené študentskou vedeckou spoločnosťou a príslušnou katedrou.

Publikovať možno v jazyku slovenskom alebo českom, prípadne v ruskom alebo anglickom, francúzskom alebo nemeckom. Práce podané na publikovanie majú byť písané strojom na jednej strane papiera, ob riadok, tak aby jeden riadok tvorilo 60 úderov a na stránku pripadlo 30 riadkov. Rukopis treba podať dvojmo a upraviť tak, aby bolo čo najmenej chýb a preklepov. Nadmerný počet chýb združuje tlač a ide na účet autora.

Rukopis upravte tak, že najprv napíšete názov práce, pod to meno autora. Pracovisko, pokiaľ je na našej fakulte, sa neuvádza. Iba tam, kde je viac spolupracovníkov a niektorý z nich je z mimofakultného pracoviska, sa uvádzajú všetky pracoviská. Tiež tam, kde práca bola vypracovaná na dvoch pracoviskách, treba ich obidve uviesť.

Fotografie načím podať na čiernom lesklom papieri a uviesť meno autora, zmenšenie a text pod obrázok. Kresby treba urobiť tušom na priehladnom papieri (pauzák) alebo na rysovacom papieri a taktiež uviesť meno autora, zmenšenie a text pod obrázok.

Každá práca musí mať resumé v ruskom a niektorom západnom jazyku. K prácam, publikovaným v cudzom jazyku, načím pripojiť resumé v slovenskom (českom) jazyku a v jazyku západnom v prípade publikácie v ruskom jazyku, alebo v ruskom jazyku v prípade publikácie v jazyku západnom. *Nezabudnite pri resumé uviesť vždy názov práce a meno autora v rovnakom poradí ako v základnom texte.* Za správnosť prekladu zodpovedá autor.

Autori dostávajú stĺpcové a zlámané korektúry, ktoré treba do 3 dní vrátiť. Rozsiahlejšie zmeny v priebehu korektúry idú na ťarchu autorského honoráru. Každý autor dostane okrem príslušného honoráru i 50 separátov.

Redakčná rada.

Jubileum prof. dr. Miloslava Dillingera	533
Stankoviansky S., Rusina R., Jantulová A.: Polarometrické stanovenie kobaltu, niklu a meďi β -rezorcyliďentiosemikarbazónom	535
Furdík M., Toma Š.: O derivátoch ferocénu (VI). Kyslo katalyzovaná aldolová kondenzácia a intramolekulárna Michaelova adícia na báze 1,1'-diacetylferocénu a <i>o</i> -chlorobenzaldehydu	545
Sutoris V.: O synergetikách pyretra (IX). Syntéza <i>endo-cis</i> N-substituovaných 7-furylmetyľnbicyklo-[1, 2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov	549
Furdík M., Gvozďjaková A., Kanala A.: Príspevok k syntéze homopiperonalu	557
Furdík M., Macko J.: Príspevok k výskumu insekticídne účinných esterov kyseliny karbamidovej	567
Furdík M., Polák M.: O ftalidoch a indandiónoch-(1,3) (XIV). Syntéza 1'-amino-derivátov β -naftalftalidu a 2-(β -naftyl)-indandiónu-(1,3)	577

Станковийанский С., Русина Р., Янтулова А.: Полярметрическое определение кобальта, никеля и меди β -резорцилидентioseмикарбазоном (β -ПТСК)	544
Фурдик М., Тома Ш.: О дериватха ферроцена (VI). Кислый катализ альдольный конденсации и внутримолекулярная адияция Михаэля на основании 1,1'-диацилферроцена и <i>o</i> -хлорбензальдегида	547
Суторис В.: О синергетиках пиретра (IX). Синтез эндо-цис И-замещенных 7-фуриметилеи-бицикло (1,2,2)гептен-(5)-2,3-дикарбоксимидов	554
Фурдик М., Гвоздяк А., Канала А.: Внос к синтезу гомопиперонала	566
Фурдик М., Мацко Й.: Относительно исследования инсектицидно действующих эфиров карбамидовой кислоты	575
Фурдик М., Полак М.: О фталидах и индандионах — (1,3) (XIV). Синтез 1'-аминодериватов β -нафталфталида и 2-(β -нафтил)-индандиона-(1,3)	582

Stankoviansky S., Rusina R., Jantulová A.: Polarometrische Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer mit β -Resorcyliďenthiosemicarbazon	544
Furdík M., Toma Š.: Über Derivate des Ferrocens (VI). Sauer katalysierte Aldolkondensation und intramolekulare Michael-Kondensation der Basis von 1,1'-Diacetylferrocen und <i>o</i> -Chlorbenzaldehyd	547
Sutoris V.: Über Synergisten des Pyrethrums (XI). Synthese von <i>endo-cis</i> N-substituierten 7-Furfurylmethylenbicyklo-[1,2,2]-hepten-(5)-2,3-dicarboximiden	555
Furdík M., Gvozďjaková A., Kanala A.: Beitrag zur Synthese des Homopiperonals	566
Furdík M., Macko J.: Beitrag zur Forschung von insektizid wirksamen Carba- minsäureestern	575
Furdík M., Polák M.: Über Phthalide und Indandione-(1,3) (XIV). Synthese von 1'-Aminoderivaten des β -Naphthalphthalide und des 2-(β -Naphtyl)-indandions-(1,3)	583