

Werk

Titel: Chimia

Jahr: 1963

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653_0008|log12

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

[ACTA F. R. N. UNIV. COMEN. VIII, 10. — CHIMIA, 1964]

ACTA
FACULTATIS RERUM NATURALIUM
UNIVERSITATIS COMENIANAE

TOM. VIII

FASC. X.

CHIMIA

PUBL. VII.

1964

SLOVENSKÉ PEDAGOGICKÉ NAKLADATELSTVO BRATISLAVA

REDAKČNÝ KRUH :

Prof. Dr. O. FERIANC
Doc. Dr. J. FISCHER

Prof. Ing. M. FURDÍK
Doc. Dr. M. GREGUŠ, C. Sc.
Prof. Dr. J. A. VALŠÍK

REDAKČNÁ RADA

Prof. Dr. M. Dillinger
Doc. Dr. J. Gulička, C. Sc.
Doc. Dr. R. Herich
Doc. Dr. J. Hladík
Doc. Dr. A. Huša, C. Sc.
Doc. Dr. M. Kolibiar
Člen korešp. SAV prof. Dr. M. Konček
Doc. Dr. L. Korbel
Doc. Dr. J. Leška, C. Sc.
Doc. L. Kováč, C. Sc.

Doc. M. Mrciak
Doc. Dr. J. Májovský
Člen korešp. SAV prof. Dr. E. Pastýrik
† Prof. Dr. J. Srb
Prof. Ing. S. Stankovianský
Doc. V. Sutoris, C. Sc.
Doc. Dr. M. Sypták
Doc. Dr. T. Šalát, C. Sc.
Doc. S. Usačev
Doc. Dr. Št. Veis, C. Sc.

Просим обмена публикаций

Austasch 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. Vydává Slovenské pedagogické nakladateľstvo v Bratislave, Sasinkova 5, čís. tel. 645-51. Povolilo Povereníctvo kultúry
čísлом 2265/56-1V/1. Tlač: Tisk, knižní výroba, n. p., Brno, provoz 1

Sorpcia benzénových a vodných pár upraveným bentonitom z Kuzmíc

J. MASÁR

Úvod

Bentonity nachádzajú v priemysle stále širšie uplatnenie pre svoje vlastnosti sorpčné, tixotropné, odfarbovacie a podobne, ktoré sú väčšinou dôsledkom ich veľkého povrchu. Na ich priemyselné využitie stačí obyčajne jednoduchá úprava spočívajúca vo výmene katiónov, ktorá si vyžaduje minimálne náklady. Veľké množstvá bentonitov sa spotrebujú v priemysle potravinárskom na odfarbovanie jedlých olejov, na čistenie minerálnych olejov, ako nosiče katalyzátorov pri krakovaní ropy, ako plnivá do gumy, papiera, na sorpciu rádioaktívnych látok, ako vysušovadlo a podobne. Na zistenie vhodnosti pre použitie bentonitu v niektorej oblasti je potrebný komplexný základný výskum, ktorého dôležitou časťou je tiež výskum sorpcie pár.

Úlohou tejto práce je stanoviť adsorpčné izotermy benzénových a vodných pár na upravenom bentonite z náleziska Kuzmice, zistiť vplyv výmeny iónov na adsorpčnú schopnosť uvedených pár, vypočítať špecifický povrch a určiť hranice platnosti rovnice Brunauera, Emmetta a Tellera (1, 2), (ďalej len rovnica BET).

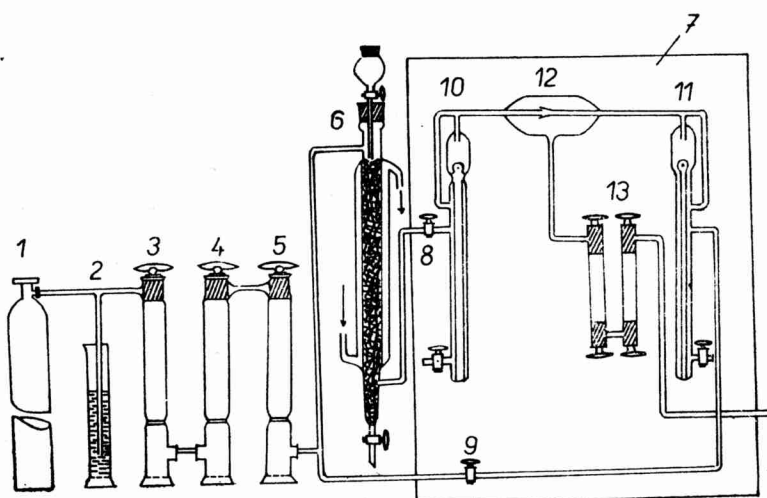
Experimentálna časť

Základné fyzikálno-chemické a sorpčné vlastnosti bentonitu z Kuzmíc opisujú Rácik, Gregor a spolupracovníci (3, 4). Z tejto suroviny sa pripravil H-bentonit pôsobením desaťnásobného váhového množstva 5 %-nej kyseliny soľnej, Na- a Ca-bentonit pôsobením desaťnásobného množstva molárneho roztoku octanu sodného a vápenatého. Suspenzia bentonitu v príslušnom roztoku sa pretrepávala 2 hodiny, ponechala sa 24 hodín v pokoji, potom sa filtrovala a premývala, u H-bentonitu destilovanou vodou až do vymiznutia reakcie na Cl^- ión, u Na- a Ca-bentonitu 96 %-ným etylalkoholom až do vymiznutia reakcie na octanový ión. Takto upravené bentonity sa preosiali cez sito s $4900 \text{ } \delta\text{k}/\text{cm}^2$ a vysušili sa pri $110 \text{ } ^\circ\text{C}$ do konštantnej váhy.

Sorpcia benzénových pár pri $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ sa robila na aparátúre podľa Krczila (5),

ktorá bola upravená a doplnená zariadením na prípravu benzénových pár. Jej schematický náčrt je na obrázku 1.

Z nádoby so stlačeným vzduchom 1 cez regulátor tlaku 2, prechádza vzduch sušiacimi vežami 3, 4, 5, ktoré sú naplnené chloridom vápenatým a silikagélom. Za sušiacimi vežami sa prúd vzduchu rozdeľuje na dve časti. Jedna časť prechádza cez zariadenie na prípravu benzénových pár 6 do prietokomeru 10, druhá časť vstupuje do prietokomeru 11. Zariadenie na prípravu benzénových pár je podlhovastá nádoba priemeru 4,5 cm dĺžky 70 cm s plášťom, v ktorom cirkuluje voda temperovaná ultratermostatom na 20 °C. Nádoba je naplnená granulovanou kriedou. Zhora je



Obrázok 1. Aparatúra na adsorpciu benzénových pár

nasadený deliaci lievnik, z ktorého stále prikvapkáva benzén. Spodná časť nádoby je opatrená kohútom na vypúšťanie prebytočného benzénu. Z prietokomerov vchádza vzduch a benzénové pary so vzduchom do zmiešavača 12 a odtiaľ do koloniek s bentonitom 13. Tlačkami 8 a 9 s mikrometrickým posunom sa reguloval prietok zmesi vzduchu s benzénovými parami a prietok vzduchu. Väčšia časť aparatúry bola umiestnená v termostate 7. Merania sa robili v temperovanej miestnosti s teplotou $20\text{ °C} \pm 0,15\text{ °C}$. Na sorpciu sa použil benzén bez thiofénu dodávaný n. p. Lachema.

Sorpcia vodných pár pri 20 °C sa vykonávala na aparatúrkach podľa Zsigmondy-Bachmanna (6), kde na získanie určitého tlaku vodných pár sa používala rôzne koncentrovaná kyselina sírová (7). Aparatúrky sa vkladajú do termostatu a množstvo sorbovaných pár sa určí po ustálení sorpčnej rovnováhy u benzénu aj u vody z prírastku váhy skúmaného bentonitu.

Z nameraných hodnôt sorpcie sa zostrojili adsorpčné izotermy, ktoré boli vyhodnotené podľa rovnice BET.

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_s}$$

kde p je tlak pary sorbovanej látky,
 p_s – tlak nasýtených pár pri 20 °C,
 a – sorbované množstvo látky v milimóloch na gram bentonitu,
 a_m, C – konštanty, ktoré sa vypočítajú z grafickej závislosti hodnoty ľavej strany rovnice na pomernom tlaku $\frac{p}{p_s}$.

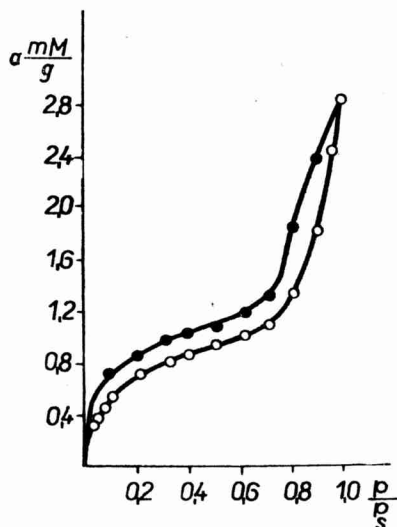
V tejto rovnici konštantu a_m udáva množstvo sorbovanej látky, ktoré tvorí monomolekulárnu vrstvu. Ak poznáme plochu, ktorú zaoberá jedna molekula sorbovanej látky, môžeme vypočítať špecifický povrch sorbenta podľa rovnice:

$$S = N \cdot a_m \cdot P$$

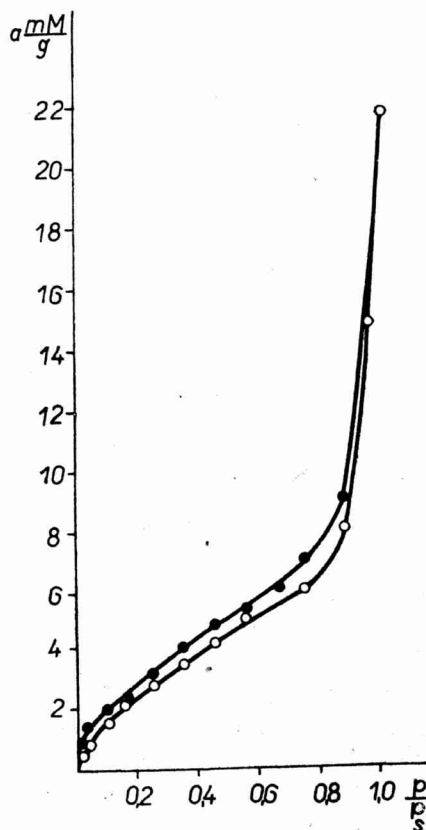
kde S je špecifický povrch,
 N – Avogadrovo číslo,
 P – plocha, ktorú zaujíma jedna molekula.

Podľa Ovčarenka (8) zaujíma molekula benzénu plochu 30,3 Å², molekula vody 14,8 Å².

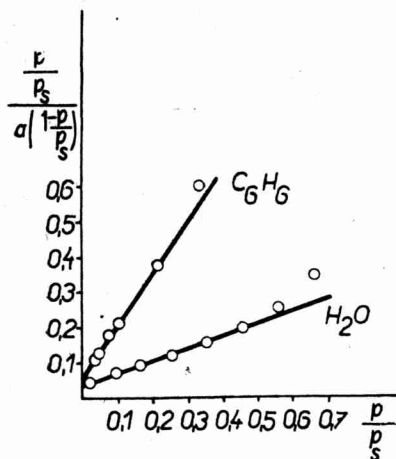
Na obrázkoch 2 a 3 sú izotermy benzénových a vodných pár H-bentonitu. Desorpčná časť izoteriem je označená u všetkých bentonitov čiernymi krúžkami a v celej oblasti pomerných tlakov p/p_s sa odlišuje od adsorpčnej časti, ktorá je označená bielymi krúžkami. Izotermy majú takmer rovnaký charakter, líšia sa iba v množstve sorbovaných pár. Obrázok 4 predstavuje hodnoty sorpcie H-bentonitu v koordinátach podľa BET.



Obrázok 2. Izoterma benzénových pár pre H-bentonit



Obrázok 3. Izoterma vodných pár pre H-bentonit

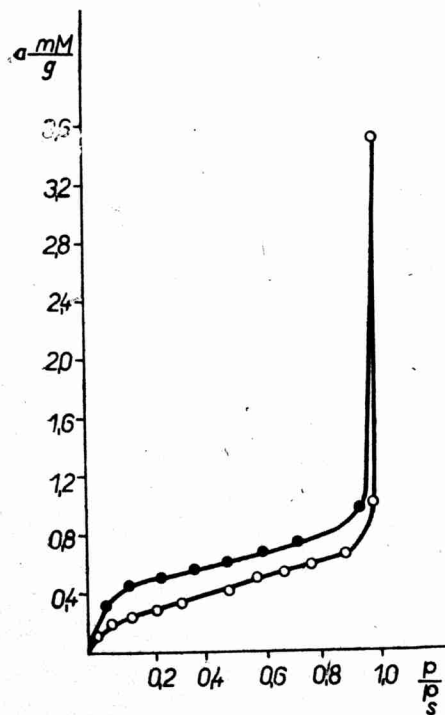


Obrázok 4. Hodnoty sorpcie benzénových a vodných pár H-bentonitu v koordinátach BET

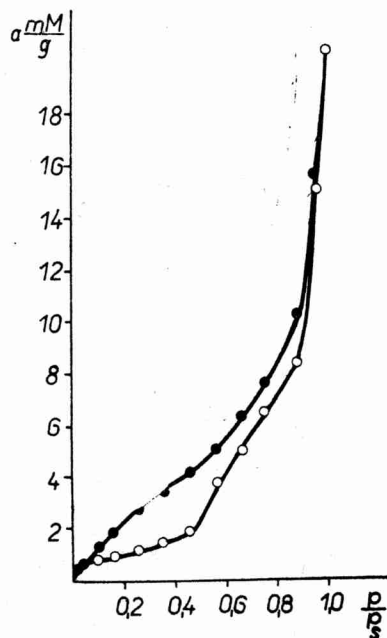
Na obrázkoch 5 a 6 sú izotermy benzénových a vodných pár Na-bentonitu. Sorpcia pár sa v oblasti nízkych a stredných pomerných tlakov oproti sorpcii H-bentonitu podstatne zmenšila a hysterézná slučka sa rozšírila. Maximálne množstvo pár sa sorbuje v oblasti tlakov blízkeho tlaku nasýtených pár $p/p_s = 1$, kde u benzénu je adsorpcia väčšia ako pri H-bentonite.

Na obrázku 7 sú hodnoty sorpcie Na-bentonitu v koordinátach podľa BET.

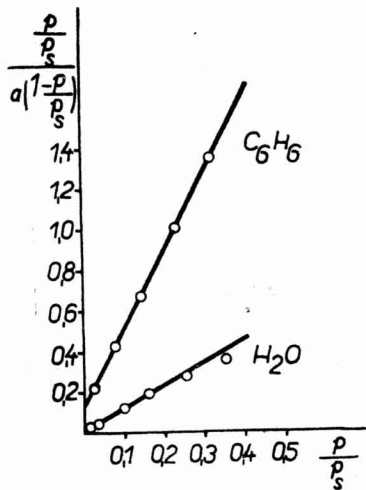
Na obrázkoch 8 a 9 je sorpcia benzénových a vodných pár na Ca-bentonite. V oblasti nízkych pomerných tlakov dochádza k nepatrnému zvýšeniu adsorpcie oproti H-bentonitu, pri tlaku nasýtených pár je adsorpcia benzénu väčšia, adsorpcia vodných pár menšia ako u H-bentonitu.



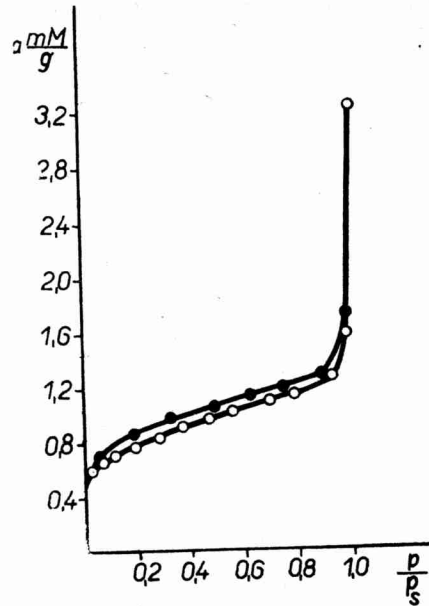
Obrázok 5. Izoterma benzénových pár pre Na-bentonit



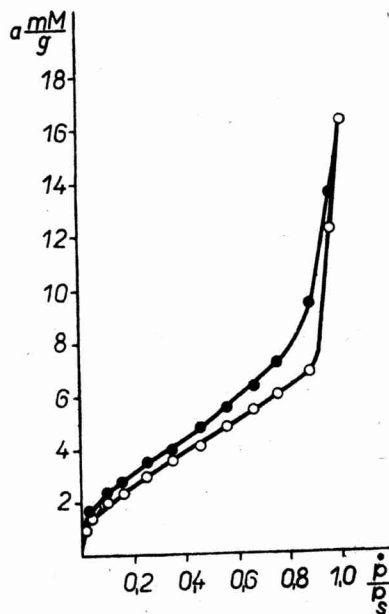
Obrázok 6. Izoterma vodných pár pre Na-bentonit



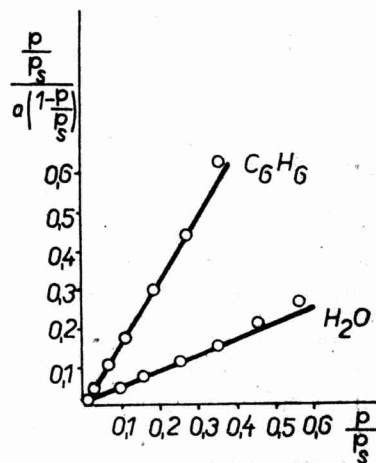
Obrázok 7. Hodnoty sorpcie benzénových a vodných pár Na-bentonitu v koordinátach BET



Obrázok 8. Izoterma benzénových pár pre Ca-bentonit



Obrázok 9. Izoterma vodných pár pre Ca-bentonit



Obrázok 10. Hodnoty sorpcie benzénových a vodných pár Ca-bentonitu v koordinátach BET

Obrázok 10 predstavuje hodnotu adsorpcie Ca-bentonitu v koordinátach podľa BET.

V tabuľke 1 sú údaje vypočítané z hodnôt adsorpcie pár podľa rovnice BET. Všetky údaje v grafoch a v tabuľke sú prepočítané na jeden gram príslušného bentonitu.

Tabuľka 1

Názov bentonitu	Monomolekulárna vrstva				Špecifický povrch m^2		Konštanta C v rovnici BET		Objem adsorb. látky v kvapal. stave pri $p/p_s = 1$ (cm^3)		Platnosť rovnice BET po p/p_s	
	C_6H_6		H_2O									
	p/p_s	$a_m(mM)$	p/p_s	$a_m(mM)$	C_6H_6	H_2O	C_6H_6	H_2O	C_6H_6	H_2O	C_6H_6	H_2O
Kuzmice H-bent.	0,155	0,63	0,210	2,50	116	225	31,5	11,7	0,253	0,396	0,250	0,450
Kuzmice Na-bent.	0,160	0,24	0,100	0,85	45	76	33,7	89,8	0,310	0,371	0,350	0,160
Kuzmice Ca-bent.	0,060	0,64	0,170	2,41	118	217	310,2	41,3	0,289	0,295	0,300	0,350

Diskusia

Na adsorpčnej schopnosti bentonitov sa podstatným podielom zúčastňuje prítomný montmorillonit, ktorého štruktúrna mriežka má schopnosť rozšíriť sa v smere osi c pri sorpcii polárnych látok. Tým možno vysvetliť, že bentonity sorbujú väčšie množstvo vodných pár ako pár benzénu. Okrem toho molekula benzénu zaoberá väčšiu plochu ako molekula vody a nemôže preniknúť do všetkých mikropórov, ktoré sú prístupné molekulám vody. Aj vzájomné pôsobenie benzénu s povrchom bentonitu je ovplyvnené adhéznymi silami, kým u vody dochádza k tvorbe vodíkových mostkov. Tieto príčiny vysvetľujú tiež rôzne hodnoty špecifického povrchu vypočítané podľa sorpcie benzénu a vody.

S narastaním pomerného tlaku pár sa vytvára monomolekulárna vrstva, potom nasleduje tvorba polymolekulárnej vrstvy, ktorá v úzkych kapilárach a klinovite sa zužujúcich póroch prerastá do kapilárnej kondenzácie. Aby mohla vzniknúť kapilárna kondenzácia, musí adsorbent obsahovať póry takých rozmerov, aby sa v nich mohol vytvoriť meniskus kvapaliny. Bez vytvorenia menisku nemôžeme hovoriť o kapilárnej kondenzácii a meniskus sa môže vytvoriť len v tom prípade, ak polomer póru je niekoľkonásobne väčší ako polomer adsorbovaných molekúl. U benzénových pár môže dôjsť ku kapilárnej kondenzácii podľa Thomsonovej teórie (9) v oblasti pomerných tlakov nad $p/p_s = 0,5$, u vodných pár v oblasti nad $p/p_s = 0,7$. Najväčšie množstvo pár sa sorbuje v oblasti kapilárnej kondenzácie a tento jav je najmarkantnejší u Na-bentonitu.

Výmenné ióny majú individuálny vplyv na adsorpciu pár, len u Na-bentonitu sa znižuje adsorpcia v oblasti malých a stredných pomerných tlakov. Pravdepodobne tu dochádza k zväčšeniu makropórov na úkor mikropórov.

Pri tlaku nasýtených pár adsorbuje najväčšie množstvo benzénu Na-bentonit, najväčšie množstvo vody H-bentonit, ktoré sa dajú dobre použiť pri adsorpcii pár v oblasti kapilárnej kondenzácie.

Rovnica BET vystihuje priebeh izotermy vodných pár s výnimkou Na-bentonitu po vyšší pomerný tlak ako u izotermy benzénových pár a u všetkých izoteriem zasahuje do oblasti polymolekulárnej adsorpcie.

Súhrn

Stanovili sa adsorpčné izotermy benzénových a vodných pár pri 20 °C pre H-, Na-, a Ca-bentonit z Kuzmíc. Adsorpcia benzénových pár sa uskutočňovala na upravenej aparátúre podľa Krczila, adsorpcia vodných pár na aparátúrkach podľa Zsigmondy-Bachmanna.

Z výsledkov meraní sa vypočítali podľa rovnice BET pomerný tlak a množstvo sorbovanej látky, pri ktorých sa vytvorí monomolekulárna vrstva a tiež špecifický povrch sorbenta. Ďalej sa vypočítal objem sorbovanej kvapaliny pri sorpcii za tlaku nasýtených pár a stanovili sa hranice platnosti rovnice BET pre uvedené bentonity. Tieto údaje sú zhrnuté v tabuľke 1.

Všetky izotermy majú tvar charakteristický pre bentonity, s výraznou adsorpciou v oblasti kapilárnej kondenzácie. Množstvo adsorbovaných benzénových pár je v celej oblasti pomerných tlakov menšie ako pri adsorpcii vodných pár.

Výmenné katióny vplývajú individuálne na adsorbované množstvo pár, pričom Na⁺ ión spôsobuje podstatné zníženie adsorpčnej schopnosti v oblasti nízkych a stredných pomerných tlakov. Pre adsorpciu polárnych látok sa najlepšie hodí H-bentonit, pre adsorpciu nepolárnych látok Na-bentonit, ktoré majú veľkú adsorpčnú schopnosť v oblasti pomerných tlakov blízkyh tlaku nasýtených pár.

Literatúra

1. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 60, 309, (1938)
2. Brunauer S., Deming L. S., Deming E. W., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
3. Rácik J., Gregor M., Chem. zvesti 9, 414 (1955)
4. Gregor M., Masár J., Mocik S., Chem. zvesti 13, 524 (1959)
5. Krczil F., Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung str. 101 Stuttgart 1938
6. Buzágh A., Praktikum z koloidiky str. 39, vydav. SAV Bratislava 1958
7. Handbuch des Chemikers (B. P. Nikolski) Band III. str. 200 VEB. Verlag Technik Berlin 1959 (preklad z ruštiny)
8. Ovčarenko F. D., Gidrofilnosť glin i glinistych mineralov str. 178, 184 izd. AN Ukrajinskoj SSR Kijev 1961
9. Buzágh A., Koloidika str. 330 vyd. SAV Bratislava 1958

Jozef Masár, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty UK Bratislava, Šmeralova 2.

Do redakcie dodané 28. XII. 1962

Сорбция бензольных и водяных паров, приспособленным бентонитом из Кузмиц.

Й. Масар

Резюме

Были установлены адсорбционные изотермы бензольных и водяных паров при 20° для H-, Na-, и Ca-бентонит из Кузмиц. Адсорбция бензольных паров была проведена на приспособленной аппаратуре по Крезилу, адсорбция водяных паров на аппаратах по Жигмонди—Бахману.

Из результатов измерения были вычислены по уравнению BET, относительное давление и количество веществ, при которых образуется мономолекулярный слой и тоже специфическая поверхность сорбента. Дальше был вычислен объем сорбованной жидкости при сорбции при давлении насыщенных паров и были установлены границы силы действия уравнения BET для приведенных бентонитов. Эти результаты резюмированы в таблице 1.

У всех изотермов форма характерна для бентонитов, с выразительной адсорбцией в области капиллярной конденсации. Количество адсорбированных бензольных паров во всей области относительных давлений меньше, чем у адсорбции водяных паров.

Обменяемые катионы влияют индивидуально на адсорбированное количество паров, причем Na⁺ион запричиняет основное понижение адсорбционной способности в области низких и средних относительных давлений. Для адсорбции полярных веществ самым подходящим является H-бентонит, для адсорбции неполярных веществ Na-бентонит, у которых большая адсорбционная способность в области относительных давлений близких давлению насыщенных паров.

Sorption von Benzol- und Wasserdämpfen mittels aufbereiteten Bentonits aus Kuzmice

J. Masár

Zusammenfassung

Es wurden die Adsorptionsisothermen von Benzol- und Wasserdämpfen bei 20 °C für H-, Na- und Ca-Bentonit aus Kuzmice ermittelt. Die Adsorption von Benzoldämpfen wurde auf einer modifizierten Apparatur nach Krczil, die Adsorption der Wasserdämpfe auf Apparaturen nach Zsigmondy-Bachmann durchgeführt.

Aus den Messergebnissen wurde nach der BET-Gleichung der Relativdruck und die Menge der sorbierten Stoffe berechnet, bei denen sich eine monomolekulare Schicht bildet, und ebenso die spezifische Oberfläche des Sorbens. Weiter wurde das Volumen der sorbierten Flüssigkeit bei einer Sorption unter Druck der gesättigten Dämpfe berechnet, und die Grenzen der Gültigkeit der BET-Gleichung für die angegebenen Bentonite ermittelt. Diese Angaben werden in Tabelle 1 zusammengefasst.

Sämtliche Isothermen haben eine für Bentonite charakteristische Gestalt, mit einer ausgeprägten Adsorption im Gebiet der kapillaren Kondensation. Die Menge der adsorbierten Benzoldämpfe ist im Gesamtgebiet der Relativdrücke kleiner als bei der Adsorption von Wasserdämpfen.

Die ausgetauschten Kationen wirken individuell auf die adsorbierte Dampfmenge ein, wobei das Na-Ion eine wesentliche Erniedrigung der Adsorptionsfähigkeit im Gebiet der niedrigen und mittleren Relativdrücke bewirkt. Für die Adsorption von polaren Stoffen eignet sich H-Bentonit am besten, für die Adsorption von nichtpolaren Stoffen Na-Bentonit, die beide eine grosse Adsorptionsfähigkeit im Gebiet der Relativdrücke, die nahe zum Druck der gesättigten Dämpfe liegen aufweisen.

**O derivátoch ferocénu (IX)
Syntéza nových derivátov na báze ferocénaldehydu**

M. FURDÍK, M. DZURILLA, Š. TOMA, J. SUCHÝ

Podnetom k tejto práci bol z časti záujem experimentálne overiť si reaktivnosť ferocénaldehydu pri bázičky katalyzovaných kondenzáciach s niektorými zlúčeninami s aktívnou metylénovou resp. metylovou skupinou a z časti záujem získať určité zlúčeniny (látka IV a VI), ako sa o tom zmienime podrobnejšie nižšie v texte práce. Syntéza vybraných látok (I–VI) sa diala podľa reakčnej schémy 1.

**Experimentálna časť chemická
Ferocenalacetón (I)**

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a prikvpávacím lievikom dáme 15 ml acetónu a 5 ml 10% NaOH, nato v priebehu 30 minút postupne prikvpkáme za miešania pri teplote miestnosti roztok 1,07 g (0,005 mólu) ferocénaldehydu [5] v 15 ml acetónu. Reakčnú zmes miešame ešte 2 hodiny, načo pridáme 50 ml vody. Vylúči sa sýtočervená zrazenina, ktorú po odfiltrovaní vysušíme vo vákuu a potom prekryštalizujeme z petroléteru. Po druhom prekryštalizovaní sa vylúčia sýtočervené kryštáliky produktu o b. t. 79–80 °C (Kofler). Výťažok je 1,12 g, čo je 88 % teórie na východiskový ferocénaldehyd.

Diferocenalacetón (II)

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a prikvpávacím lievikom dáme 1,07 g (0,005 mólu) ferocénaldehydu, 0,45 g (0,0075 mólu) acetónu a 30 ml etylalkoholu, nato v priebehu 30 minút prikvpkáme 5 ml 10% NaOH, za miešania pri teplote miestnosti. Ihneď sa začne vylučovať fialovočervená kryštalická látka; po ďalšom jedn hodinovom miešaní odfiltrujeme vylúčenú látku a po vysušení

vo vákuu ju prekryštalizujeme z petroléru. Aby sme získaný produkt zbavili spre-
vádzajúceho ferocenalacetónu ho znovu prekryštalizujeme z petroléru. Získame
ihličky fialovej farby o b. t. 205 °C (Kofler); výťažok je 1,02 g, t. j. 91 % teórie na
východiskový ferocenaldehyd.

Ferocenalacetylferocén (III)

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a prikvapkávacím
lievikom dáme 1,07 g (0,005 mólu) ferocenaldehydu, 1,14 g (0,005 mólu) acetyl-
ferocénu, 20 ml metylalkoholu; zmes reakčných komponent za miešania rozpustíme
a vyhrejeme na 45 °C. Potom za neustáleho miešania prikvapkáme za 1 hodinu
2,5 ml 10 % NaOH. Reakčnú zmes udržujeme ešte pri tej istej teplote za miešania
počas ďalších 4 hodín. Červenohnedú kryštalickú látku, ktorá sa začne vylučovať
po 3 hodinách reakcie, odfiltrujeme. Filtrát zahustíme a zneutralizujeme zriedenou
kyselinou soľnou a vylúčenú ďalšiu časť produktu po odfiltrovaní a premytí vodou
spojíme so skôr uvedeným hlavným podielom vylúčeného produktu. Spojené po-
diely látky dvakrát prekryštalizujeme z dioxánu. Získame červenofialové kryštáliky
o b. t. 205–206 °C (Kofler). Výťažok je 0,98 g látky, čo je 46,2 % teórie na výcho-
diskový ferocenaldehyd.

2-Ferocenyindandión-(1,3) (IV)

Do banky opatrenej spätným chladičom dáme 0,65 g (0,005 mólu) ftalidu, 1,07 g
(0,005 mólu) ferocenaldehydu, 30 ml abs. etylalkoholu, 1,5 g kovového sodíka.
Reakčnú zmes po rozpustení reakčných zložiek zahrievame na refluxnú teplotu
4 hodiny na vodnom kúpeli. Nato reakčnú zmes zahustíme oddestilovaním etyl-
alkoholu vo vákuu asi na 1/3 objemu a vlejeme ju do 50 ml vody. Pridáme zriedenú
kyselinu soľnú do neutrálnej reakcie. Vylúčenú hnedožltú zrazeninu odfiltrujeme,
premyjeme trochou éteru za účelom odstránenia nezreagovaného ferocenaldehydu
a ftalidu. Zo surového produktu po dvojnásobnom prekryštalizovaní z dioxánu
dostaneme žlté kryštáliky, ktoré sa rozkladajú pri 280 °C (Kofler), skôr než by sa
roztopili. Výťažok prečisteného produktu je 0,45 g, t. j. 27,3 % teórie na východiskový
ferocenaldehyd.

2-Ferocenalindandión-(1,3) (V)

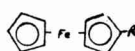
Postup a) Bázicky katalyzovaná aldolová kondenzácia:

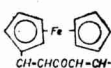
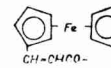
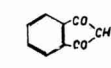
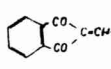
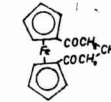
Do 50 ml trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a prikvap-
kávacím lievikom dáme 1,07 g (0,005 mólu) ferocenaldehydu, 0,73 g (0,005 mólu)
indandiónu-(1,3), 30 ml etylalkoholu. Po rozpustení reakčných zložiek prikvap-
kávame za miešania roztok 4 g NaOH v 6 ml vody. Reakčnú zmes miešame pri
teplote miestnosti 5 hodín. Ak reakčnú zmes nezneutralizujeme, resp. neokyslíme,
vylúčia sa z nej červené kryštáliky sodnej soli nedehydratovaného aldolizačného
produktu, ktoré po dvojnásobnej kryštalizácii zo zmesi petroléter : dioxán (1 : 2) pri
230 °C uhoľnatejú bez roztopenia. Sodná soľ po rozpustení v etylalkohole a okyslení
do neutrálnej reakcie prechádza v dehydratovanú látku, t. j. v očakávaný ferocenal-
dandión-(1,3) vo forme sýtomodrých platničkových kryštálikov o b. t. 174 °C (Kofler).
Výťažok čistej látky je 0,9 g, t. j. 52,60 % teórie na východiskový ferocenaldehyd.

Postup b) Kyslo katalyzovaná aldolová kondenzácia:

Do 100 ml banky opatrenej elektromagnetickým miešadlom dáme 1,07 g (0,005 mólu) ferocénaldehydu a 0,73 g indandiónu-(1,3) v 15 ml ľadovej kyseliny octovej. Do reakčnej zmesi za miešania a chladenia (0–5 °C) pridáme v priebehu jednej hodiny 15 ml konc. H₂SO₄. Po pridaní ľadu do reakčnej zmesi zneutralizujeme ju roztokom NaOH a vytrepeme, resp. vyextrahujeme z nej benzénom reakčný produkt. Po vysušení benzénovej vrstvy MgSO₄ benzén vákuove oddestilujeme a destilačný zvyšok prekryštalizujeme z alkoholu. Získame 1,3 g tmavomodrej kryštalickej látky, t. j. 76 % teórie o b. t. 163–166 °C (Kofler). Ďalšie prečistenie látky vykonáme na chromatografickom stĺpci silikagélu s elučným činidlom : benzén + 5 % petrol-éter. Získame 0,95 g sýtomodrých platničiek (z etylalkoholu) o b. t. 174 °C (Kofler). Výťažok čistej látky 55,5 % teórie na východiskový ferocénaldehyd.

Tabuľka 1



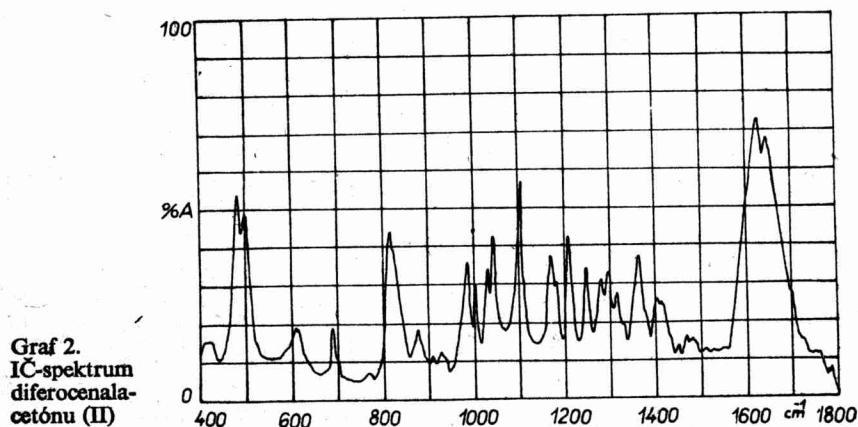
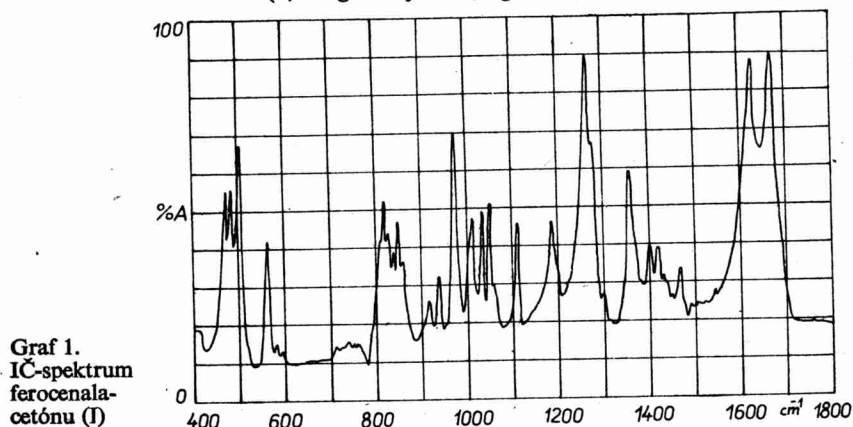
Látka	R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C vypoč. zistené	% H vypoč. zistené	% Fe vypoč. zistené	Výťažok %
I	CH ₂ COCH-CH-	C ₁₄ H ₁₄ OFe	254,13	79–80	66,16 66,29	5,55 5,70	21,97 21,72	88
II	 CH-CHCOCH-CH-	C ₂₅ H ₂₂ OFe ₂	450,15	205	66,85 66,72	4,93 5,12	24,72 24,53	91
III	 CH-CHPO-	C ₂₃ H ₂₀ OFe ₂	424,11	205–206	65,13 65,37	4,59 4,81	26,33 26,16	46,2
IV	 CO-CH-	C ₁₉ H ₁₄ O ₂ Fe	330,17	280 (rozklad netopí sa)	69,11 69,02	4,27 4,39	16,91 16,70	27,3
V	 CO-C-CH-	C ₂₀ H ₁₄ O ₂ Fe	342,18	174	70,20 70,32	4,13 4,25	16,35 16,28	55,5
VI	 COCH ₂ -CH-	C ₂₅ H ₂₂ O ₂ Fe ₂	466,15	340 (sublimácia)	64,41 64,25	4,76 4,90	23,91 23,72	41,2

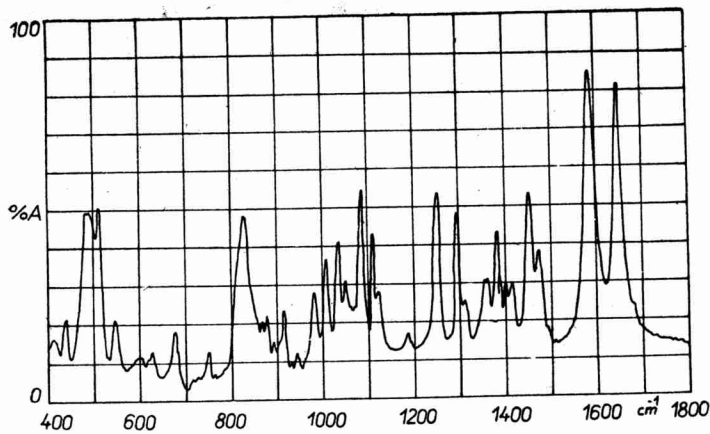
1,1'-(α , α' -Diketo- γ -feroceny)pentametylén) ferocén (VI)

Do 150 ml trojhrdlej banky, opatrenej miešadlom, spätným chladičom a prikvapkávacím lievikom dáme 2,14 g (0,01 mólu) ferocénaldehydu, 1,4 g (0,005 mólu) 1,1'-diacetylferocénu a 100 ml metylalkoholu. Reakčnú zmes zahrejeme na teplotu 45–50 °C a pomaly po kvapkách za miešania pridáme k nej 5 ml 10 % NaOH (čas prikvapkávania asi 1 hodina). Na uvedenej teplote udržíme reakčnú zmes za miešania ešte počas ďalších 4 hodín. Po 48-hodinovom státi pri teplote miestnosti sa z reakčnej zmesi vylúči červenohnedá kryštalická látka, ktorú premyjeme vodou a po vysušení pod infračervenou lampou ju prekryštalizujeme z dioxánu. Po dvojnásobnom prekryštalizovaní dostaneme žlté kryštáliky produktu, ktoré sa netopia, ale uhoľnatejú pri teplotách nad 330 °C. Ak kryštáliky produktu položíme na Koflerov blok vyhriaty na 340 °C, sublimujú pekné ihličky, ktoré ihneď uhoľnatejú. Výťažok je 0,96 g, t. j. 41,2 % teórie na východiskový 1,1'-diacetylferocén.

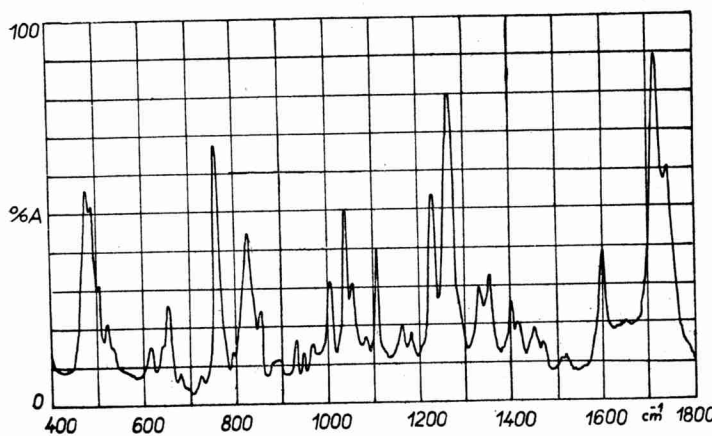
Experimentálna časť spektrálna

Infračervené absorpčné spektrá boli merané na spektrofotometri UR-10 Zeiss technikou KBr tablet (1,5 mg látky + 0,7 g KBr, \varnothing tablet 17 mm).

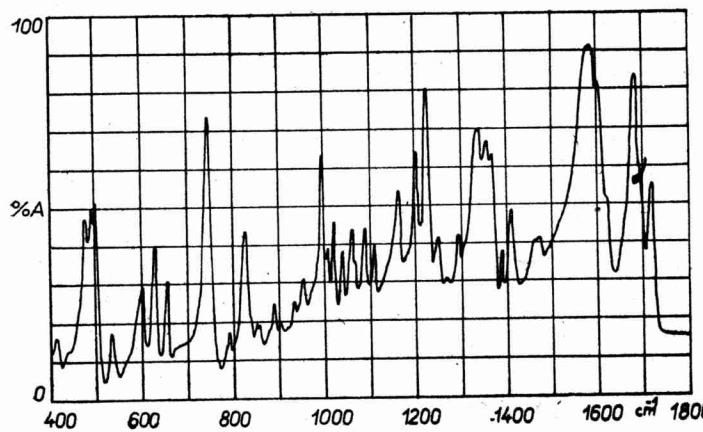




Graf 3.
 IČ-spektrum
 ferocenalace-
 tylferocénu
 (III)

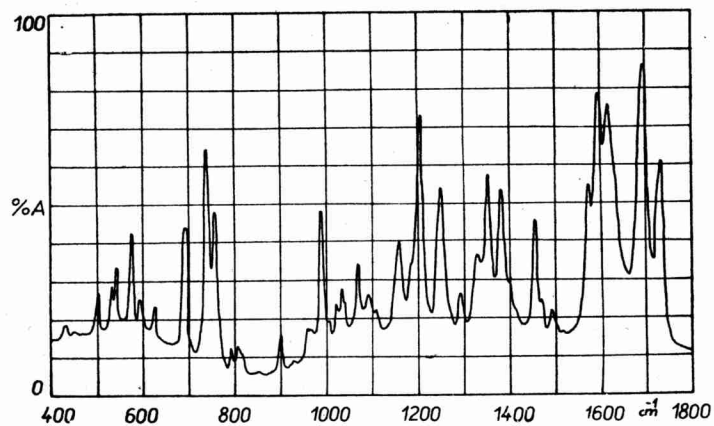


Graf 4.
 IČ-spektrum
 2-ferocenylin-
 dandiónu-
 -(1,3) (IV)

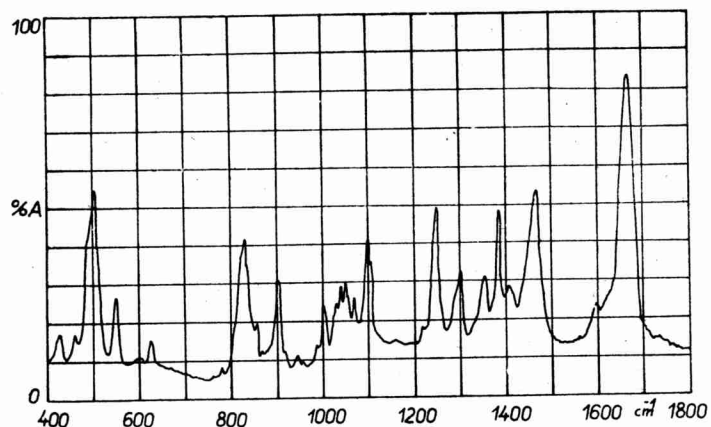


Graf 5.
 IČ-spektrum
 2-ferocenalín-
 dandiónu-
 -(1,3) (V)

Graf 6.
IČ-spektrum
2-benzalindandiónu-
(1,3)



Graf 7.
IČ-spektrum
1,1'(α , α' -di-
keto- γ -feroce-
nyl-pentame-
tylén)
ferocénu (VI)



Výsledky a diskusia

Pri syntéze ferocenalacetónu na báze ferocenaldehydu [5] sme postupovali tak, že reakčnú zložku s aktívnou metylovou skupinou, t. j. acetón sme použili v značnom nadbytku, aby nám súčasne slúžil za reakčné prostredie a pritom aby nám uvedený nadbytok zabránil vzniku diferocenalacetónu ako vedľajšieho produktu. Vytýčený zámer sa pri tejto bázičky katalyzovanej aldolovej kondenzácii podaril, ako vidno na pomerne vysokom výťažku látky I. Pri syntéze bis derivátu, t. j. diferocenalacetónu sme naproti tomu použili ako reakčné prostredie etylalkohol a z acetónu sme síce použili poldruha ekvivalentu miesto jedného ekvivalentu, ale to len z dôvodu jeho zriadenia v etylalkoholickom reakčnom prostredí. Malá rozpustnosť produktu v etylalkoholickom prostredí a v dôsledku toho jeho vylučovanie v priebehu reakcie napomohlo vysokému výťažku látky II. (pozri schéma 1).

Aldolovú kondenzáciu ferocenaldehydu s acetylferocénom na ferocenalacetylferocén (látka III) sme v princípe uskutočnili podľa metódy uplatnenej pri kondenzácii benzaldehydu, resp. jeho derivátov s acetylferocénom [1].

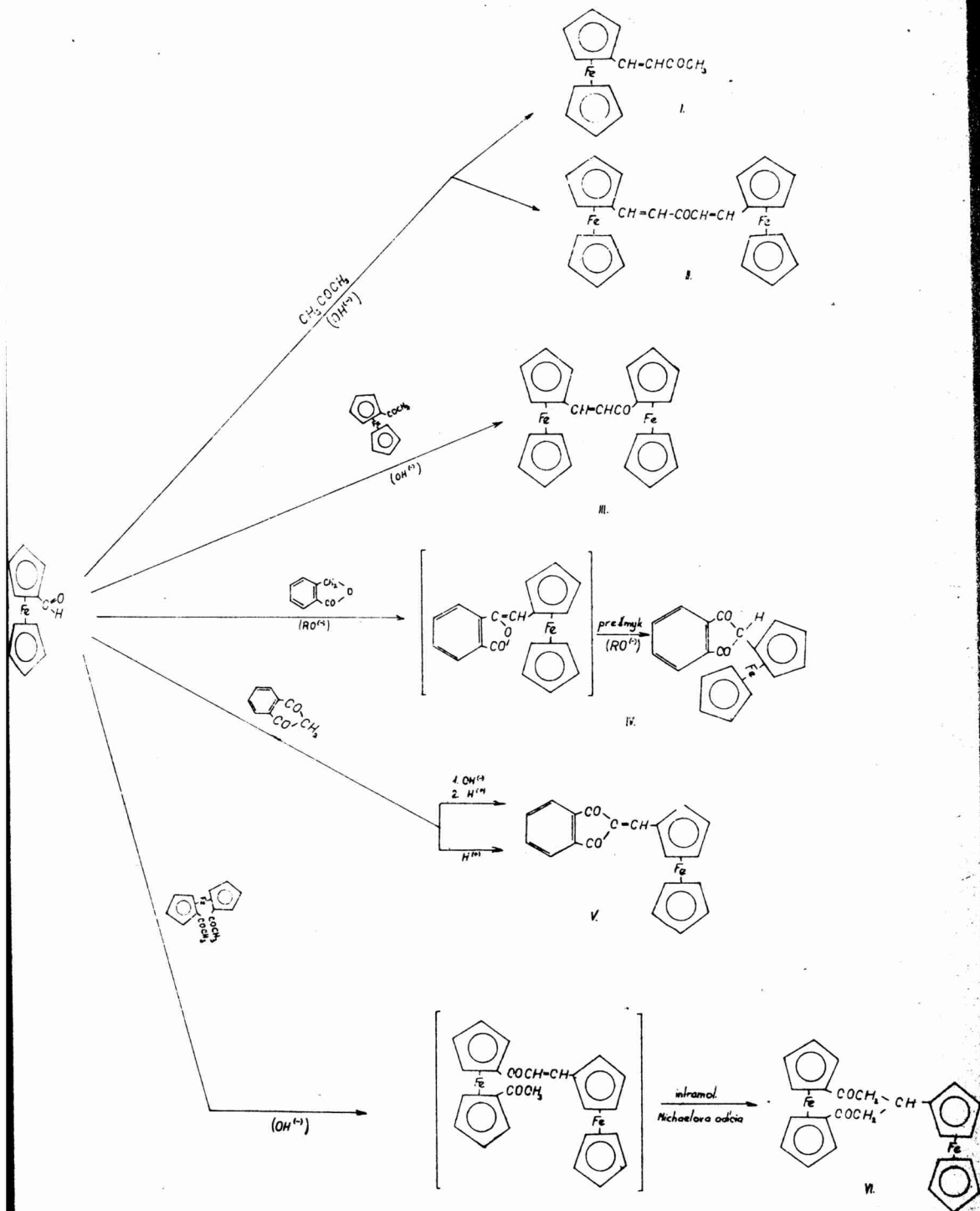


Schéma 1

Prípravu 2-ferocenylandandiónu-(1,3) uskutočnili sme aldolovou bázicky katalyzovanou kondenzáciou ferocénaldehydu s ftalidom; vznikajúci ferocénalftalid sa však nezachytí, pretože sa pri tejto reakcii v bázickom prostredí ihneď prešmykuje na finálny produkt, t. j. indandiónový derivát (látka IV).

Pri kondenzácii ferocénaldehydu s indandiónom-(1,3) v bázickom prostredí sa neodštiepuje voda a vzniká príslušná alkalická soľ aldolu vzhľadom na značnú kyslosť vodíka na uhlíku v polohe 2, vyvolanú susedstvom dvoch karbonylových skupín (pozri schému 2). Ak reakčné prostredie neokyslíme, vylúči sa z neho sodná soľ.

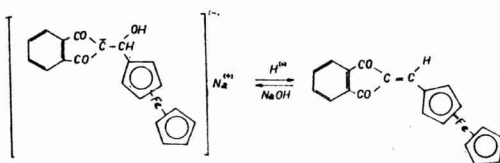


Schéma 2

Po okyslení reakčného prostredia do neutrálnej reakcie nastáva dehydratácia a vzniká 2-ferocenalindandión-(1,3) (látka V). Syntézu tejto látky sme uskutočnili aj kyslo katalyzovanou aldolovou kondenzáciou, pričom výsledný produkt bol identický s produktom získaným bázicky katalyzovanou reakciou po okyslení reakčného prostredia. Charakter tohto produktu je v zmysle uvedeného taký, že v alkalickom alkoholicko-vodnom prostredí nastáva spätná tvorba alkalickéj soli hydratovanej formy. Táto zmena štruktúry látky (strata etylenickej dvojitej väzby, konjugovanej s obidvoma karbonylovými skupinami) sprevádzaná je výraznou zmenou farby prostredia, v ktorom je látka rozpustená, a to z tmavomodrej na hnedú. Po ukončenej exp. práci sme zistili, že práca [4] uvádza prípravu 2-ferocenalindandiónu-(1,3) aldolovou kondenzáciou ferocénaldehydu s indandiónom-(1,3) katalyzovanou piperidínom. B. t. produktu sa však v tejto práci udáva nižší 167–168 °C namiesto nami zisteného b. t. 174 °C (Kofler).

Bázicky katalyzovanou aldolovou kondenzáciou ferocénaldehydu s 1,1'-diacetylferocénom sme sledovali možnosť vzniku zlúčeniny heteroanulárne cyklického typu, podobne ako vznikla reakciou 1,1'-diacetylferocénu s benzaldehydom, resp. s jeho derivátmi v bázickom prostredí [2,3]. Výsledok experimentu opierajúci sa o rozbor infračerveného absorpčného spektra produktu potvrdil očakávanie, že priebeh reakcie je dvojstupňový – aldolová kondenzácia medzi jednou metylovou skupinou 1,1'-diacetylferocénu a karbonylovou skupinou ferocénaldehydu a nato v zápätí intramolekulárna Michaelova adícia odohrávajúca sa medzi druhou metylovou skupinou a etylenickou dvojitou väzbou, vzniknutou aldolovou kondenzáciou v prvom stupni reakcie. Reakčný produkt, t. j. 1,1'-(α,α' -diketo- γ -ferocenylo)pentametylén ferocén (látka VI) je aj vzhľadom kryštálikov, ich farbou, ba i chovaním sa pri topení veľmi podobný produktu, vzniknutému reakciou 1,1'-diacetylferocénu s benzaldehydom (žltá látka- γ -fenylanalóg) [2].

Rozbor infračervených absorpčných spektier potvrdzuje, ako uvádzame nižšie, štruktúru a identitu syntetizovaných látok.

Na spektre látky I sa vyskytuje absorpčný pás pri 1670 cm^{-1} , ktorý odpovedá konjugovanej karbonylovej skupine a pás pri 1620 cm^{-1} , ktorý odpovedá etylenickej

dvojitých väzbe. Je teda zrejme, že prebehla aldolová kondenzácia ferocenaldehydu s acetónom ze vzniku väzby >C=C< , konjugovanej s CO-skupinou.

Na spektre látky II sa vyskytuje absorpčný pás pri 1650 cm^{-1} , ktorý odpovedá karbonylovej skupine obojstranne konjugovanej a pás pri 1620 cm^{-1} , ktorý odpovedá etylénickej väzbe. Keďže pás pri 1620 cm^{-1} je v porovnaní s odpovedajúcim pásom spektra látky I podstatne silnejší, je evidentné, že látka II má dve etylénické dvojitých väzby a v danom prípade ide teda o obojstranný aldolový kondenzát acetónu.

Na spektre látky III absorpčný pás pri 1650 cm^{-1} odpovedá silne konjugovanej karbonylovej skupine a pás pri 1590 cm^{-1} odpovedá etylénickej dvojitých väzbe, čo potvrdzuje očakávaný priebeh reakcie medzi ferocenaldehydom a acetylferocénom.

Na spektre látky IV absorpčné pásy 1720 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} odpovedajú karbonylovým skupinám. Pás 760 cm^{-1} odpovedá kmitom benzénového jadra 1,2-substituovaného. Viditeľné sú i absorpčné pásy pri 820 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} a 1110 cm^{-1} charakterizujúce monosubstitučný derivát ferocénu. Látke IV možno teda pripísať štruktúru 2-ferocenylandandiónu-(1,3).

Pri skúmaní absorpčného spektra látky VI, t. j. 2-ferocenalindandiónu-(1,3) sme vzali na porovnanie spektrum 2-benzalindandiónu-(1,3). Spektrá oboch látok sa zhodujú pri celom rade vlnových, prislúchajúcich zrejme zhodnej časti molekuly, a to v oblasti skeletálnych kmitov pri 530 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 990 cm^{-1} a 1160 cm^{-1} i v oblasti $C = 0$ kmitov pri 1685 a 1725 cm^{-1} . Rozdiely medzi spektrami odpovedajú rozdielnej substitúcií: pri látke VI sú na infračervenom spektre viditeľné pásy charakterizujúce monosubstitučný derivát ferocénu 820 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} a pri 2-benzalindandióne-(1,3) sú viditeľné pásy, charakterizujúce konjugovanú fenylovú skupinu 700 cm^{-1} a 1620 cm^{-1} .

Na spektre látky VI absorpčný pás pri 1660 cm^{-1} odpovedá konjugovanej karbonylovej skupine. Nevyskytuje sa však absorpčný pás v oblasti dvojitých väzieb pri 1600 cm^{-1} , čo nasvedčuje tomu, že dvojitá väzba vzniknutá v prvom aldolizačnom stupni medzi 1,1'-diacetylferocénom a ferocenaldehydom (pozri schému 1, látka VI) sa v dôsledku intramolekulárnej Michaelovej adície v druhom stupni reakcie nasýtila, eliminovala.

Ďakujeme Inž. J. Krskovi z analytického odd. Výsk. ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie element. analýz.

Súhrn

Študovala sa bázičky katalyzovaná aldolová kondenzácia ferocenaldehydu s nasl. látkami s aktívnou metylénovou, resp. metylovou skupinou: s acetónom, ftalidom, indandiónom-(1,3), acetylferocénom a s 1,1'-diacetylferocénom. Okrem toho bola uskutočnená na porovnanie aj kyslo katalyzovaná aldolová kondenzácia s indandiónom-(1,3). Pri reakcii ferocenaldehydu s 1,1'-diacetylferocénom sa ukázalo, že okrem samotnej aldolovej kondenzácie v zápätí prebieha, podobne ako pri analogickej reakcii s benzaldehydom [2], intramolekulárna Michaelova adícia a vzniká heteroanulárne cyklická látka VI. Reaktivnosť aldehydickej skupiny ferocenaldehydu je, ako vyplýva z priebehu a výťažkov reakcií, veľmi podobná reaktivnosti aldehydickej skupiny benzaldehydu. Štruktúra látok je doložená rozborom infračervených absorpčných spektier.

Pri 2-ferocenalinđandioně-(1,3) v alkalickom prostredí nastáva spätná tvorba alkalickéj soli hydratovanej formy (adícia na dvojitú väzbu v polohe 2), čo je spojené s výraznou zmenou farby prostredia.

Literatúra

1. Furdík M., Elečko P., Toma Š., Suchý J., Chem. Zvesti **14**, 501 (1960)
2. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., Chem. Zvesti, **15**, 45 (1961)
3. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Chem. Zvesti **15**, 789 (1961)
4. Brichard J., Fac. des sciences de l'université de Dijon, (1962) 23
5. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Dzurilla M., Chem. Zvesti, **16**, 719 (1962)

Do redakcie dodané 16. III. 1963

О дериватах ферроцена (1X)

Синтез новых дериватов на основании ферроценальдегида

М. Фурдик, М. Дзурилла, Ш. Тома, Й. Сухи

Резюме

Авторы изучали щелочью катализированную альдольную конденсацию ферроценальдегида со следующими веществами с активной метиленовой, эвентуально метильной группой: с ацетоном, фталидом, индандионом-(1,3), ацетилферроценом и с 1,1'-диацетилферроценом. Кроме того была осуществлена с целью сравнения тоже кислотой катализированная альдольная конденсация с индандионом-(1,3). В реакции ферроценальдегида с 1,1'-диацетилферроценом указалось, что кроме самой альдольной конденсации, одновременно протекает, как и у аналогичной реакции с бензальдегидом (2), интрамолекулярная аддиция Михаэля и возникает гетерополярное циклическое вещество У1. Реактивность альдегидной группы ферроценальдегида, как это вытекает из процесса и выходов реакции, очень похожа на реактивность альдегидной группы бензальдегида. Структура веществ доказывается разбором инфракрасных спектров.

У 2-ферроценалиндандиона-(1,3) в щелочной среде происходит обратное образование алкалической соли гидратованной формы (присоединение на двойную связь в положении 2), что связано с выразительным изменением цвета среды.

Über Derivate des Ferrocens (IX)
Synthese neuer Derivate auf der Basis des Ferrocenlaldehyds

M. Furdík, M. Dzurilla, Š. Toma, J. Suchý

Zusammenfassung

Es wurde die basisch katalysierte Aldolkondensation des Ferrocenlaldehyds mit folgenden Stoffen, enthaltend eine aktive Methylen- resp. Methylgruppe, untersucht, usw. mit Aceton, Phthalid, Indandion-(1,3), Acetylferrocen und 1,1'-Diacetylferrocen. Ausserdem wurde zum Vergleich auch die sauer katalysierte Aldolkondensation mit Indandion-(1,3) durchgeführt. Bei der Reaktion des Ferrocenlaldehyds mit 1,1'-Diacetylferrocen zeigte es sich, daß außer der Aldolkondensation als solcher unmittelbar darauf, ähnlich wie bei der analogen Reaktion mit Benzaldehyd [2], eine intramolekulare Michael-Addition verläuft und der heteroannulare zyklische Stoff VI. entsteht. Die Reaktivität der aldehydischen Gruppe des Ferrocenlaldehyds ist, wie aus dem Verlauf und den Ausbeuten der Reaktion hervorgeht, sehr ähnlich der Reaktivität der aldehydischen Gruppe des Benzaldehyds. Die Struktur der Stoffe wird durch eine Analyse der Infrarotabsorptionsspektren belegt.

Bei 2-Ferrocenlalindandion-(1,3) im alkalischen Medium tritt eine Rückbildung des Alkalisalzes der hydratierten Form ein (Addition an die Doppelbindung in Stellung 2), was mit einer ausgeprägten Farbveränderung des Mediums verbunden ist.

O synergetikách pyretra (XII)
Príspevok k Hantzschovej syntéze derivátov
dihydropyridínu na báze piperonalu

M. FURDÍK, A. GVOZDJAKOVÁ

Pri systematickom štúdiu synergetík pyretra z aspektu vzťahu chem. štruktúry látok k ich biologickej účinnosti (posl. zpráva: Furdík M., Sutoris V., Chem. Zvesti 17, 31 (1963)) sme si predsavzali preskúmať synergetičnosť derivátov 1,4-dihydropyridínu preparatívne prístupných Hantzschovou syntézou [1–4] na báze piperonalu. Zaujímalo nás, ako sa prejaví prítomnosť metyléndioxyfenylovej skupiny (základného to stavebného fragmentu mnohých účinných synergetík pyretra) v molekule uvede-ného typu látok na skúmanú účinnosť.

Experimentálna časť chemická

2,6-Dimetyl-3,5-dikarbetoxy-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)-1,4-dihydropyridín (I)

Do banky s KPG-miešadlom dáme 7,5 g (0,05 mólu) piperonalu a 13 g (0,10 mólu) acetoctanu etylnatého. Po pridani roztoku 0,85 g (0,05 mólu) plynného amoniaku v 20 ml etylalkoholu za miešania sa reakčná zmes znateľne zahreje uvoľneným reakčným teplom. Reakčnú zmes necháme reagovať cez noc pri laboratórnej teplote, načo ju zahrievame v zatavenej trubici na vodnom kúpeli počas siedmich hodín. Po skončení zahrievania a otvorení trubice reakčnú zmes mierne zahustíme (na 3/4 objemu). Z ochladenej reakčnej zmesi po kratšom státi začínajú vypadávať slabo žltkavé kryštáliky, z ktorých po prekryštalizovaní z alkoholu alebo z benzénu získame biele kryštáliky produktu o b. t. 133–134 °C (Kofler). Výtazok je 14,4 g látky, t. j. 77 % teórie na piperonal.

Analýza

Pre $C_{20}H_{23}O_6N$ ($M = 373,41$)

vypočítané: C = 64,33 % H = 6,21 % N = 3,75 %

zistené: C = 64,17 % H = 6,22 % N = 3,95 %

2,6-Dimetyl-3,5-diacetyl-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)-1,4-dihydropyridín (II)

Do banky s KPG miešadlom dáme 7,5 g (0,05 mólu) piperonalu a 10 g (0,1 mólu) acetylacetónu. Pridáme 12 ml etylalkoholu obsahujúceho 0,85 g (0,05 mólu) amoniaku za miešania. Uvoľneným reakčným teplom sa reakčná zmes zahreje, načo necháme ju reagovať pri teplote miestnosti 24 hodín. Vylúči sa kryštalická látka, ktorú odfiltrujeme a prekryštalizujeme z alkoholu. Získame biele kryštálky o b. t. 153–154 °C (Kofler). Výťažok je 6,5 g substance, čo je 41,5 % teórie na východiskový piperonal.

Analýza

Pre $C_{18}H_{19}O_4N$ ($M = 313,36$)

vypočítané: C = 68,99 % H = 6,11 % N = 4,47 %
zistené: C = 69,25 % H = 5,86 % N = 4,28 %

2,6-Dimetyl-3,5-dibenzoyl-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)-1,4-dihydropyridín (III)

Použité reakčné zložky : 0,05 mólu piperonalu, 0,1 mólu benzoylacetónu a 0,05 mólu amoniaku. Postup prípravy je v princípe rovnaký ako pri látke II. Výťažok reakcie je 40 % teórie na východiskový piperonal. Čistý produkt získame ako biele kryštálky o b. t. 145–146 °C (Kofler).

Analýza

Pre $C_{28}H_{23}O_4N$ ($M = 437,50$)

vypočítané: C = 76,87 % H = 5,29 % N = 3,20 %
zistené: C = 76,56 % H = 5,55 % N = 3,00 %

N-Tris(metylol)metyl-2,6-dimetyl-3,5-dikarbetoxy-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)-1,4-dihydropyridín (IV)

Do banky s KPG-miešadlom a spätným chladičom dáme 7,5 g (0,05 mólu) piperonalu a 13 g (0,10 mólu) acetocyanu etylnatého a 20 ml ľadovej kyseliny octovej. Po rozpustení zmesi pridáme 6 g (0,05 mólu) tris(metylol)metylamínu. Nato reakčnú zmes zahrievame na refluxnú teplotu po 2 hodiny a napokon necháme ju stáť pri teplote miestnosti 12 hodín. Vylúčenú kryštalickú látku odfiltrujeme a prekryštalizujeme z alkoholu. Získame 4,8 g čistého produktu vo forme bielych kryštálikov o b. t. 220–221 °C (Kofler). Výťažok je 20,1 % teórie na východiskový piperonal.

Analýza

Pre $C_{24}H_{31}O_9N$ ($M = 477,52$)

vypočítané: C = 60,36 % H = 6,54 % N = 2,93 %
zistené: C = 60,53 % H = 6,84 % N = 3,19 %

Diamid kyseliny α,α' -bis(3,4-metyléndioxybenzoyl)- β -(3,4-metyléndioxyfenyl)glutarovej (V)

Postup prípravy je v princípe rovnaký ako pri látke II, resp. III. Použité reakčné zložky : 0,05 mólu piperonalu, 0,1 mólu 3,4-metyléndioxybenzoyloctanu etylnatého a 0,05 mólu amoniaku. Výťažok čistej látky vo forme bielych kryštálikov o b. t. 153–154 °C (Kofler) je 5 g, čo je 18,3 % teórie na východiskový piperonal.

Analýza

Pre $C_{28}H_{22}O_{10}N_2$ ($M = 546,50$)

vypočítané: C = 61,54 H = 4,06 % N = 5,13 %
zistené: C = 61,23 H = 4,19 % N = 5,07 %

2,6-Dimetyl-3,5-dikarbetoxy-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)pyridín (VI)

Oxydáciu 18,7 g (0,05 mólu) 2,6-dimetyl-3,5-dikarbetoxy-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)-1,4-dihydropyridínu (látka I) vykonáme 40 ml kyseliny dusičnej zriedenej 1 : 1, ktorú postupne po čiastkach za miešania opatrne pridávame tak, aby sme sa vyhlí príliš prudkej reakcii. Po skončení reakcie (4–5 hodín pri laboratórnej teplote) reakčnú zmes vylejeme do 100 ml studenej vody, zneutralizujeme amoniakom. Vylúčená olejovitá látka po 12–15 hod. státi stuhne, odfiltrujeme ju a prekryštalizujeme z alkoholu. Získame biele kryštáliky o b. t. 109–110 °C (Kofler). Výtazok je 15 g látky, čo je 80,8 % teórie na východiskovú látku I.

Analýza

Pre $C_{20}H_{21}O_6N$ ($M = 371,40$)

vypočítané: C = 64,68 % H = 5,69 % N = 3,77 %

zistené: C = 64,52 % H = 5,59 % N = 3,56 %

Experimentálna časť spektrálna

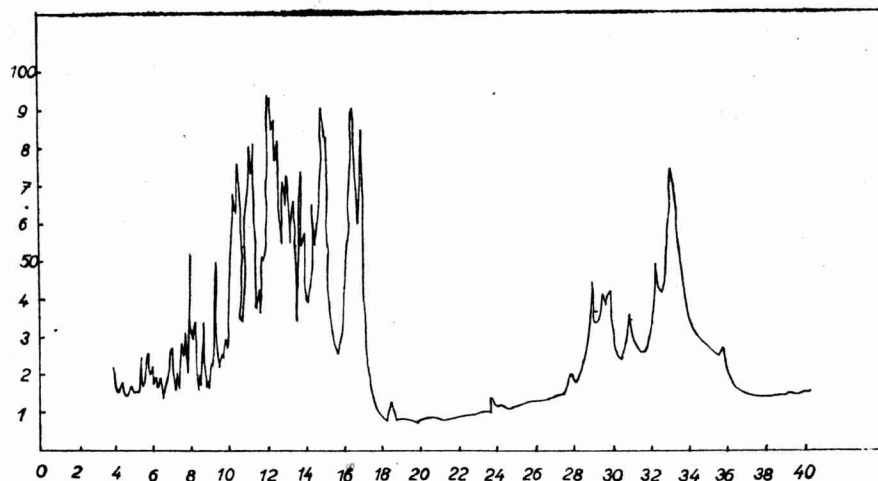
Spektrá pri látkach I a IV boli merané technikou KBr tablet (1,5 mg látky + 0,7 g KBr) na infračervenom spektrofotometri UR 10 - Zeiss; v rozsahu $400-700\text{ cm}^{-1}$ bol použitý hranol KBr, v rozsahu $700-2000\text{ cm}^{-1}$ hranol NaCl, v rozsahu 2000 až 4000 cm^{-1} hranol LiF.

Výsledky a diskusia

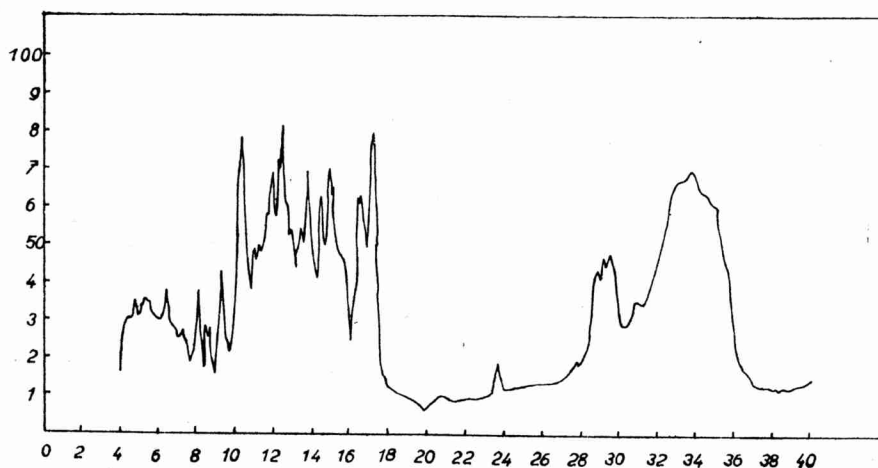
Aldehydickou zložkou zvolenej Hantzschovej syntézy bol uvedený piperonal a ako zložka s aktívnou metylénovou skupinou boli použité: acetocetan etylnatý, acetylacetón, benzoylacetón a 3,4-metyléndioxybenzoyloctan etylnatý. Okrem amoniaku ako amínovej reakčnej zložky v jednom prípade sme použili trimetylolmetylamín s kladným výsledkom. Nasadené reakcie znázorňuje schéma 1. V prípade použitia 3,4-metyléndioxybenzoyloctanu etylnatého ako zložky s aktívnou metylénovou skupinou reakcia v prostredí etylalkoholu neprebehla za uzavretia dihydropyridínového cyklu a vznikol diamid (látka V) podľa schémy 1. Pravdepodobnou príčinou neúspechu pri tvorbe dihydropyridínového derivátu v tomto prípade sú objemné metyléndioxyfenylové skupiny v polohách 2,6 (pozri schéma 1).

Pri reakcii piperonalu s acetocetanom etylnatým a s trimetylolmetylamínom sme ako reakčné prostredie použili namiesto etylalkoholu kyselinu octovú. Pri použití iných jednoduchších primárnych amínov (n-propylamín, izopropylamín, n-butylamín) sme však ani v tomto reakčnom prostredí nedosiahli uzavretie dihydropyridínového cyklu. Vznik dihydropyridínového derivátu s trimetylolmetylamínom potvrdilo okrem výsledkov elementárnej analýzy aj porovnanie infračerveného absorpčného spektra príslušného produktu so spektrom korešpondujúceho derivátu vzniknutého na báze amoniaku (látka I) – ako to uvádzame nižšie.

Na spektre látky I vidíme pás skupiny $-NH-$ v oblasti 3300 cm^{-1} a pás esterovej skupiny v oblasti 1650 cm^{-1} (kmity $C=O$) a v oblasti $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ (kmity $C-O-$). Okrem toho sa na spektre látky vyskytujú kmity aromatického jadra v pásme $700-900\text{ cm}^{-1}$ a v oblastiach 1500 a 3100 cm^{-1} . Spektrum látky IV je principiálne podobné spektru látky I, navyše sa na spektre vyskytujú kmity hydro-



Graf 1. IČ-spektrum 2,6-dimetyl-3,5-dikarbetoxy-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)-1,4-dihydropyridínu (I)



Graf 2. IČ-spektrum N-tris(metylol)metyl-2,6-dimetyl-3,5-dikarbetoxy-4-(3',4'-metyléndioxyfenyl)-1,4-dihydropyridínu (IV)

xylovej skupiny v oblasti 3400 cm^{-1} a v oblasti 1040 cm^{-1} mizne pás -NH- skupiny v oblasti 3300 cm^{-1} . Pri oboch spektrách kmity v oblasti $1700\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ prislúchajú pravdepodobne heterocyklu.

1,4-Dihydropyridínové deriváty sa dajú pomerne ľahko dehydrogenovať; pri látke I sme oxydáciu vykonali zriedenou kyselinou dusičnou a dostali sme príslušný pyridínový derivát (látka VI) v dobrom výťažku.

Keďže predmetom nášho interusu bolo preskúmanie synergeticko-insekticídnej účinnosti na pyretrum uvedených látok, biologické testovanie bolo vykonané na

Musca domestica osvedčenou metódou otočného stola (na Výsk. ústave agrochemickej technológie v Bratislave) stanovením indexu toxicity (IT) podľa Yun Pei-Suna [5]. Takto bolo zistené, že niektoré látky vykazujú dobrú, no nie vynikajúcu účinnosť. Najvyšší index toxicity, pohybujúci sa okolo 300 mali látky I a VI, čiže 1,4-dihydropyridínový derivát a jeho oxydačný produkt, t. j. pyridínový derivát; pritom potrebné je poznamenať, že takto vyvolanou zmenou dihydropyridínového jadra za pyridínové jadro sa index toxicity prakticky nezmenil (308 → 304). Keď porovnáme hodnoty indexu toxicity látky I a látky V, vidíme, že snaha o zmenu metylových skupín naviazaných na dihydropyridínovom jadre za objemnejšie 3,4-metyléndioxyfenylové skupiny viedla k pomerne značnému poklesnutiu hodnoty indexu toxicity (308 → 228); pravda, treba konštatovať, že vytýčený syntetický zámer sa v tomto prípade neuskutočnil, keďže nevznikol pravdepodobne z priestorových príčin zvolený dihydropyridínový derivát, ale α,α' -bis(3,4-metyléndioxybenzoyl)- β -(3,4-metyléndioxyfenyl)diamid kyseliny glutarovej (látka V).

Záver

Pripravené látky so zvolenou 1,4-dihydropyridínovou štruktúrou obsahujúce vo svojej molekule metyléndioxyfenylovú skupinu neprejavujú značnú, ale len priemernú synergeticko-insekticídnu účinnosť v kombinácii s pyretrom. Ukázalo sa, že prítomnosť metyléndioxyfenylovej skupiny (ktorú obsahujú mnohé vynikajúce synergetiká pyretra) v molekule predmetného typu zlúčenín nezaručuje želaný vysoký index toxicity.

Ďakujeme s. J. Grňákovej z laboratória chémie PFUK v Bratislave za starostlivé vykonanie elementárnych analýz.

Ďakujeme s. inž. J. Suchému, C. Sc. z fyzikálno-chemického laboratória Chemického ústavu SAV v Bratislave za starostlivo vykonané spektrálne merania.

Ďakujeme s. inž. S. Gahérovi, vedúcemu entomologického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave, za starostlivé urobenie biologických testov.

Súhrn

Hantzschovou syntézou boli pripravené nové, dosiaľ neopísané deriváty 1,4-dihydropyridínu na báze piperonalu, amoniaku, resp. trimetylolmetylamínu a nasl. látok s aktívnou metylénovou skupinou: acetocetan etylnatý, acetylacetón, benzoylacetón, a 3,4-metyléndioxybenzoyloctan etylnatý.

Takto získané látky (zámerne syntetizované za účelom štúdia vzťahu štruktúry k biologickej účinnosti) neprejavili pri biologickom testovaní na Musca domestica vynikajúcu, ale len priemernú synergeticko-insekticídnu účinnosť v kombinácii s pyretrom, vyjadrenú indexom toxicity (max. 308). Zistilo sa že prítomnosť samotnej metyléndioxyfenylovej skupiny v molekule uved. typu látok nestačí zabezpečiť vysoký index toxicity predmetných synergetík.

Literatúra

1. Hantzsch A., Ann. **215**, 8 (1882)
2. Beyer C., Ber. **24**, 1662 (1891)
3. Knoevenagel E., Ber. **31**, 738 (1898)
4. Knoevenagel E., Ber. **31**, 743 (1898)
5. Yun Pei-Sun, J. Econ. Entomol. **43**, 45 (1950).

Do redakcie dodané 4. I. 1963

О синергетиках пиретра (XII)

Статья к синтезу Ганча дериватов дигидропиридина на основании пиперонала

М. Фурдик, А. Гвоздякова

Синтезом Ганча были приготовлены новые неописанные дериваты 1,4-дигидропиридина на основании пиперонала, аммония, эвентуально триметилдиметиламина и следующих веществ с активной метиленовой группой: этиловый эфир ацетуксусной кислоты, ацетил-ацетон, бензоилацетон и этил эфир 3,4-метилендиоксибензиоуксусной кислоты.

Этим путем полученные вещества (умышленно синтезированные, чтобы изучить отношения структуры и биологического действия) при биологическом испытании на *Musca domestica* не проявили выдающегося, но лишь среднее синергетическо-инсектицидное действие в комбинации с пиретром, выраженное индексом токсичности (максимально 308). Доказалось, что присутствие самой метилендиоксифенильной группы в молекуле приведенного типа веществ не может обеспечить высокий индекс токсичности данных синергетик.

Über Synergisten des Pyrethrum (XII)

Beitrag zur Hantzschen Dihydropyridinsynthese von Derivaten des Dihydropyridins auf der Basis von Piperonal

M. Furdik, A. Gvozdjaková

Zusammenfassung

Mittels der Hantzschen Dihydropyridinsynthese wurden neue und bisher nicht beschriebene Derivate des 1,4-Dihydropyridins auf der Basis von Piperonal, Ammoniak, bzw. Trimethylolmethylamin und folgenden Stoffen mit einer aktiven Methylengruppe hergestellt: Acetessigsäureäthylester, Acetylaceton, Benzoylaceton, und 3,4-Methylenedioxybenzoylessigsäureäthylester.

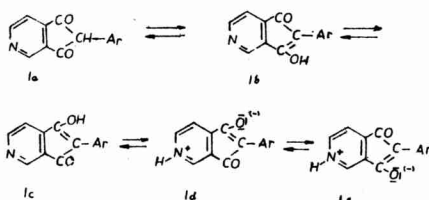
Die auf diese Weise erhaltenen Stoffe, die absichtlich zum Zwecke des Studiums der Beziehung der Struktur des Stoffes zur biologischen Wirksamkeit synthetisiert wurden, äußerten bei der biologischen Testung auf *Musca domestica* keine überragende, sondern nur eine durchschnittliche synergistische insektizide Wirksamkeit in Kombination mit Pyrethrum, die durch den Toxizitätsindex (maxim. 308) ausgedrückt wird. Es wurde festgestellt, daß die Anwesenheit der Methylenedioxyphenylgruppe als solcher im Molekül des angeführten Typs dieser Stoffe nicht ausreichend ist, um einen hohen Toxizitätsindex der untersuchten Synergisten zu gewährleisten.

O ftalidoch a indandiónoch-(1,3) (XVII)

Štúdium 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3) vo viditeľnej a v UV oblasti,
stanovenie disociačnej konštanty a indikátorovej konštanty

P. HRNČIAR, D. ZACHAROVÁ*

2-aryl-5-(aza)indandióny-(1,3), ktoré sú predmetom ďalšieho štúdia našich prác o ftalidoch a indandiónoch-(1,3) (1), poskytujú okrem keto-enol tautomérie tiež betainovú štruktúru (schéma 1).



2-arylindandióny-(1,3) sa vyskytujú len v dvoch tautomerných formách, t. j. v keto alebo enol-forme (schéma 2).



Predmetom tejto práce je štúdium premien tautomerných foriem 2-fenyl-5-(aza)-indandiónu-(1,3) a 2-fenylindandiónu-(1,3) vplyvom pH fotometrickou metódou v UV a viditeľnej oblasti. Úvodom treba poznamenať, že 2-fenylindandióny-(1,3) bol už v týchto oblastiach študovaný (2,3). Spektrá 2-fenylindandiónu-(1,3) nám slúžili na porovnanie so spektrami 2-fenyl-5-(aza)indandiónov-(1,3). Okrem sledovania tautomerných premien vplyvom pH stanovili sme tiež disociačné konštanty u 2-fenylindandiónu-(1,3) a u 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3), u ktorého sme tiež vyšetrili možnosti využitia ako indikátora.

Všeobecná časť

Prvým krokom fotometrického vyšetřovania uvedených látok bolo sledovanie zmeny spektier vo viditeľnej i v UV oblasti v závislosti od pH. Farebné zmeny 2-fenylindandiónu-(1,3) a 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3) sú závislé od pH. Zatiaľ čo druhý, menším pH poskytuje vo viditeľnej oblasti maximum pri vlnových dĺžkach $\lambda_1 = 460 \text{ m}\mu$ a $\lambda_2 = 515 \text{ m}\mu$ (graf 1), prvý, t. j. 2-fenylindandión-(1,3) sa prejavuje len v jednom maxime menším pH pri $\lambda = 465 \text{ m}\mu$. Prvé maximum u 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3) pripisujeme enol forme žltó-oranžovo sfarbenej (štruktúra 1b, 1c), druhé maximum ($\lambda = 515 \text{ m}\mu$) pripisujeme betainovej štruktúre, ktorá je fialovej farby (štruktúra 1d, 1e). Zmena jednej tautomernej formy na druhú sa prejavuje silným náznakom izobiestického bodu, čo by svedčilo o jednoduchej rovnováhe týchto foriem v roztoku. U 2-fenylindandiónu-(1,3) so vzrastajúcim pH extinkcia roztokov rastie (graf 2), rastúca extinkcia je mierou množstva enol-formy.

Obe látky sme vyšetřovali tiež v UV oblasti, kde dávajú podobné spektrá ako vo viditeľnej (graf 3, 4).

Za účelom zistenia vplyvu dusíka v molekule 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3) na kyslosť vodíka pristúpili sme k stanoveniu disociačných konštant oboch skúmaných diketónov. Stanovenie sme uskutočnili alkalimetrickou pH metrickou titráciou v 50 % acetóne. Hodnoty K_k neboli prepočítané na čisto vodné prostredie. Vplyv dusíka na disociáciu vodíka je dosť nepatrný.

Po stanovení konštant kyslosti oboch látok sme hľadali použitie 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3) ako indikátora. Uvedená látka má zreteľný farebný prechod z kyslej fialovej formy do neutrálnej až alkalickéj, ktorá je oranžová. Farebný prechod je úzky medzi pH 5,8–4,7. Intenzitou sfarbenia sa priraďuje ku kongu červení.

Konštantu indikátora (K_i) sme počítali dvoma spôsobmi:

1. vzťahmi, v ktorých sa počíta s koncentráciou indikátora C,
2. vzťahmi, v ktorých nevystupuje konc. indikátora C.

Metóda 1. je nepresnejšia.

Pri výpočte K_i metódou 1 sme postupovali nasledovne:

Z diferenciálnej krivky grafu 5 sme vybrali vhodné vlnové dĺžky, pri ktorých je rozdiel extinkcií oboch foriem najväčší. Je to $\lambda_z = 436 \text{ m}\mu$ a $\lambda_K = 540 \text{ m}\mu$. Kyslá forma sa prejavuje pri $\lambda_K = 540 \text{ m}\mu$. Z krivky pH = 1,72, kde sa predpokladá totálne prevedenie látky na kyslú formu |HI|, sme vypočítali molárny extinkčný koeficient ϵ_{540}^k pre túto formu pri $\lambda_K = 540 \text{ m}\mu$.

$$\epsilon_{540}^k = \frac{A_k}{C} \quad C = |\text{HI}| \quad l = 1 \text{ cm}$$

potom z nameraných extinkcií sme počítali koncentrácie |I| a |HI|

$$\text{HI} + \text{I} = \frac{A}{\epsilon_{540}^k}$$

a zo vzťahu $\text{p}K_i = \text{pH} + \log \frac{|\text{HI}|}{|\text{I}|}$ to isté platí pre zásaditú formu.

U týchto vzťahov sme dostali niekoľko hodnôt $\text{p}K_i$ počítaných z maxim kyslej formy a z maxim zásaditej formy. Tieto sa od seba líšili. Preto sme pristúpili k pres-

nejším výpočtom podľa druhej metódy (4). Podľa metódy 2 sme postupovali nasledovne:

$$a_1 = a_{1k} + a_{1z} \quad (1)$$

$$a_2 = a_{2k} + a_{2z} \quad (2)$$

a_1 a a_2 sú namerané extinkcie pri rôznych hodnotách pH,
pre $\lambda_1 = 436 \text{ m}\mu$
a $\lambda_2 = 540 \text{ m}\mu$
 a_{1k} , a_{2k} (a_{1z} , a_{2z})
sú čiastkové extinkcie oboch foriem indikátora kyslej (zásaditej) pri
 $\lambda_1 = 436 \text{ m}\mu$ a $\lambda_2 = 540 \text{ m}\mu$

$$\frac{a_{1z}}{a_{2z}} = k_z \quad (3)$$

$$\frac{a_{2k}}{a_{1k}} = k_k \quad (4)$$

Toto sú 4 základné rovnice, z ktorých sme vypočítali k_i . Hodnoty k_z a k_k sú počítané z kriviek pre krajné hodnoty pH, kde sa predpokladá totálne prevedenie indikátora na jednu z foriem.

Z Lambert-Beerovho zákona pre koncentráciu platí

$$|I| = \frac{a_{1z}}{\varepsilon_{1z}} \quad |HI| = \frac{a_{2k}}{\varepsilon_{2k}}$$

kde molárne extinkčné koeficienty zásaditej a kyslej formy ε_{1z} a ε_{2k} sa počítajú z tých istých kriviek ako k_k a k_z . Potom z indikátorovej rovnice

$$\text{pH} = \text{pK}_i + \log \frac{|I|}{|HI|}$$

dostávame tvar:

$$\text{pH} = \text{pK}_i + \log \frac{a_{1z}\varepsilon_{2k}}{\varepsilon_{1z}a_{2k}}$$

s použitím rovníc (1) až (4) prichádzame ku konečnému vyhovujúcemu tvaru rovnice:

$$\text{pK}_i = \text{pH} + \log \frac{1z}{2k} + \log \frac{k_k}{k_z} \cdot \frac{a_1 - k_z a_2}{a_2 - K_k a_1}$$

takto počítané hodnoty už nejavia veľký rozptyl (pozri tab. 1).

Experimentálna časť a výsledky

Použité nástroje:

pH meter – radiometer zn. Koppenhagen NV s elektródou značky G 302B a referentnou kalomelovou $k = 100$

b) Univerzálny fotometer firmy Karl Zeiss, pre viditeľnú oblasť upravený. Všetky merania boli robené s temperovanými roztokmi pri cca 20 °C.

Použité chemikálie:

a) rozpúšťadlá

acetón, p. a.

0,1 N NaOH zbavený CO_3^{2-} , faktor stanovený na HClO_4 pH metricky, pre pufro-

vane sa použili ústojné 0,2 N roztoky kyslého ftalátu draselného, kyseliny soľnej a 0,2 N lúhu sodného.

Vyšetrované látky:

2-fenylindandión-(1,3) sa pripravil metódou (5) a pred použitím bol 2krát prekrýštalizovaný z etylalkoholu a 3 hodiny sušený pri 80 °C. B. t. 149–150 °C (Kofler).

2-fenyl-5-(aza)indandión-(1,3) sme pripravili podľa (1) pred použitím bol dvakrát prekrýštalizovaný z etylalkoholu a 2 hodiny sušený pri 100 °C). B. t. 179–183 °C (Kofler).

Fotometrické sledovanie tautomérie

Pri príprave roztokov bol dodržiavaný rovnaký objem (25 %) acetónu vo vzorkách. Hodnoty pH boli upravené 0,2 N HCl, 0,2 N NaOH a 0,2 N kyslým ftalátom draselným. Vyšetrovanie 2-fenylindandiónu v ultrafialovej oblasti sa uskutočnilo pri týchto pH: 1,6, 3,6, 4,2, 6,0, 7,9, 9,8, 11,6, 12,8. V ÚV oblasti maximum bolo pri 330 m μ ; pričom maximum rastie s pH.

Použitá koncentrácia látky 2 mg/100 ml. $d = 1$. Vo viditeľnej oblasti sa skúma 2-fenylindandión-(1,3), pri týchto pH: 1,29, 1,72, 2,80, 3,71, 4,0, 6,0, 7,9, 9,10. Maximum pri 465 m μ so vzrastajúcim pH sa zväčšuje. Použitá koncentrácia látky 12 mg na 1000 ml rozpúšťadla.

2-fenyl-(5-(aza)indandión-(1,3) sa prejavuje v ultrafialovej oblasti posunom maxima extinkcie s rastúcim pH ku kratším vlnovým dĺžkam. Maximum sa zisťovalo pri týchto pH: 1,29, 4,51, 4,63, 5,26, 7,77, 12,41. Vo viditeľnej oblasti sa sledovalo maximum pri týchto pH: 1,60, 3,10, 4,22, 5,42, 6,00, 7,67, 9,70. Použitie koncentrácie látky 12 mg na 100 ml, $d = 1$.

Alkimerické pH-metrické titrácie

Látky boli vyšetrované z hľadiska kyselín. Použitie koncentrácie: 40 ml 10^{-2} M v 50 % acetóne, titrácia sa robila 0,1 N NaOH. Z priebehu kriviek bol nájdený ekvivalenčný bod a z pufráčného bodu boli vypočítané konštanty kyselín. Pre fenylindandión-(1,3) $pK_k = 4,35$ $K_k = 4,65 \cdot 10^{-5}$ pre 2-fenyl-5-(aza)indandión-(1,3)

$$pK_k = 4,30, \quad K_k = 5,01 \cdot 10^{-5}$$

Hodnoty sú priemerom z troch titrácií. Neboli prepočítané na vodné prostredie. (Graf 6.)

Fotometrické vyšetrovanie 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3) ako indikátora.

Boli robené farebné krivky pri pH = 12,27, kde sa predpokladá výskyt len formy $|I|$ (z) a pri pH = 1,72, kde sa vytvára kyslá forma $|HI|$ (K).

Z týchto extrémnych hodnôt je urobená diferenčná krivka (D) (graf 6).

Koncentrácia $3,5 \cdot 10^{-4}$ M/l.

V maximách diferenčnej krivky sa počítali pK_i . Vypočítané hodnoty metódou 1 a metódou 2 sú uvedené v tabuľke 1.

$$C = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$$

$$k_k = 2,04, \quad k_z = 2,16,$$

pK_i sú počítané pre vodné prostredia (6 % acetón).

Tabuľka 1

pH	a	a ₂	pK ₁		Metóda 2
			Metóda 1 λ = 436 mμ	λ = 540 mμ	
12,27	0,650	0,300	—	—	—
6,00	0,610	0,326	4,51	6,00	4,76
5,50	0,560	0,375	4,70	5,51	5,09
5,11	0,500	0,445	4,53	5,41	4,93
4,72	0,425	0,520	4,40	5,28	4,93
4,31	0,335	0,590	4,26	5,20	5,14
1,72	0,325	0,665	—	—	—

Ďalej boli uskutočnené súpravy alkalimetrických a acidimetrických titrácií s 1 N, 0,1 N a 0,01 N roztokmi a HClO₄, HCl a NaOH. Farebný prechod indikátora je aj pri 0,01 N roztokoch zreteľný. Indikátor je teda aj pri týchto titráciách použiteľný. Farebný prechod veľmi dobre vyhovuje pre acidimetrické titrácie čiže do fialovej farby.

Súhrn

Uskutočnili sa fotometrické merania 2-fenylindandiónu-(1,3) a 2-fenyl-5-(aza)indandiónu-(1,3) vo viditeľnej a v ultrafialovej oblasti. 2-fenyl-5-(aza)indandión-(1,3) poskytuje mením pH 2 maximá. Zmena jednej tautomérnej formy na druhú sa vyznačuje prítomnosťou izobestického bodu. 2-fenylindandión-(1,3) mením pH dáva jedno maximum, pričom zo vzrastajúcim pH extinkcia roztoku rastie. Rastúca extinkcia je mierou pribúdania enol formy.

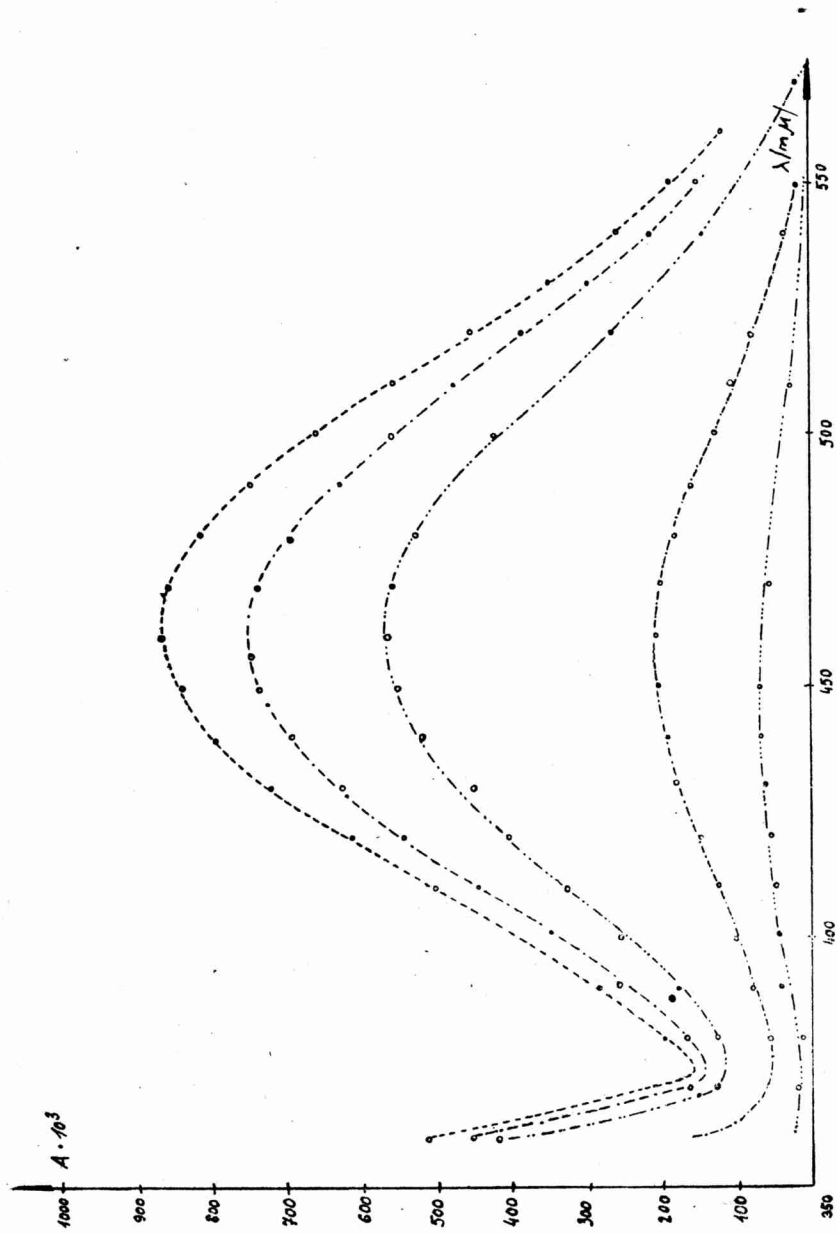
Stanovili sa disociačné konštanty skúmaných látok alkalimetrickou pH metrickou titráciou. 2-fenyl-5-(aza)indandión-(1,3) sa skúmal tiež z hľadiska využitia ako indikátoru, pretože má zreteľný farebný prechod (pri pH 5,8–4,7).

Literatúra

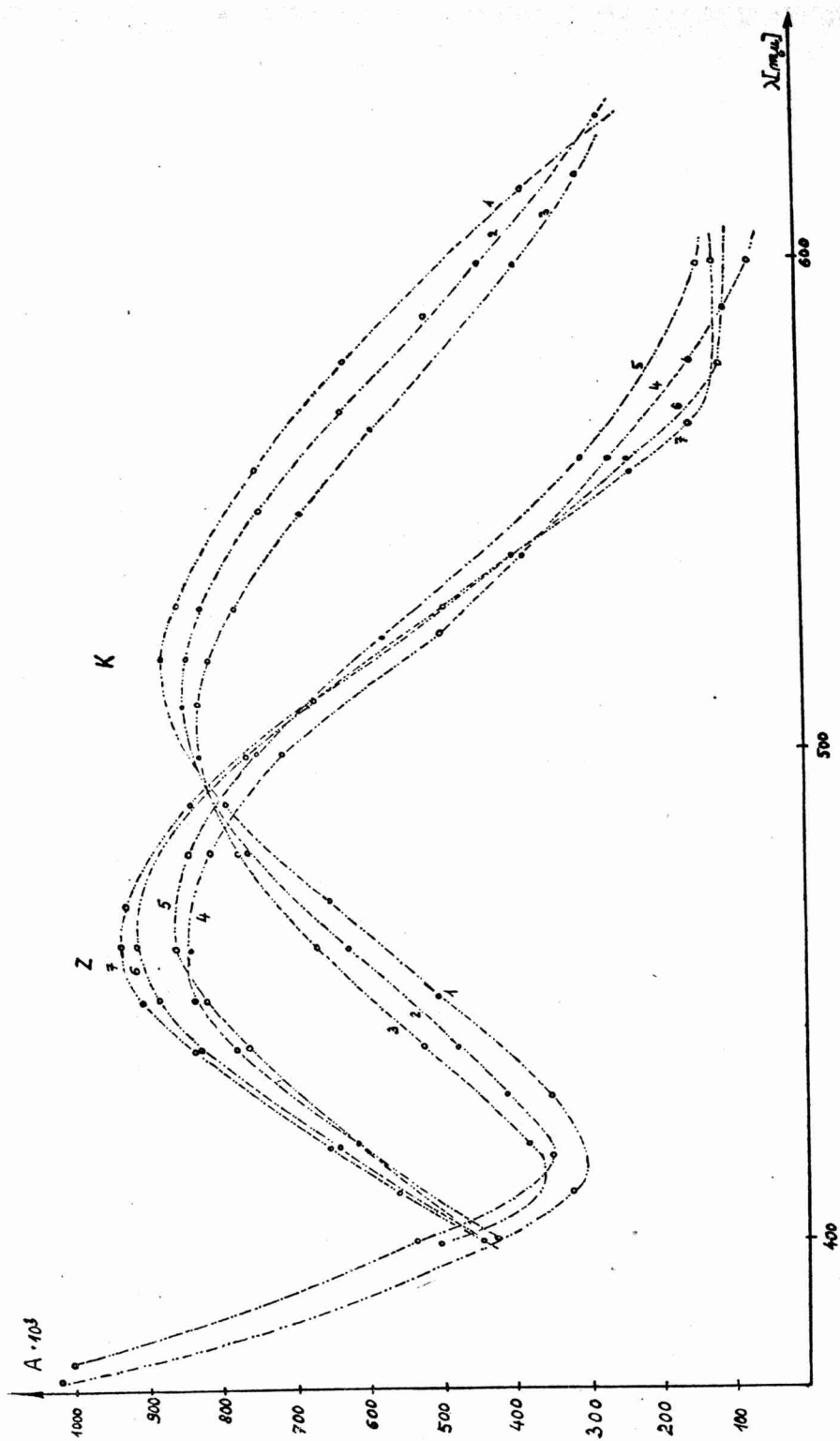
1. P. Hrnčiar, Habilitačná práca, Prír. fak. Uk Bratislava, 1963
2. Vanag G. Ja., Ejduš Ja., Giller S., DAN SSSR, 79, 977 (1951)
3. Frejmanis Ja. F., Vanag G. Ja., Ž. obšč. chim. 30, 3362 (1960)
4. Čeláčovský J., osobné zdelenie
5. Hrnčiar P., Chem. Zvesti 14, 119 (1960)

Do redakcie dodané 20. IV. 1963

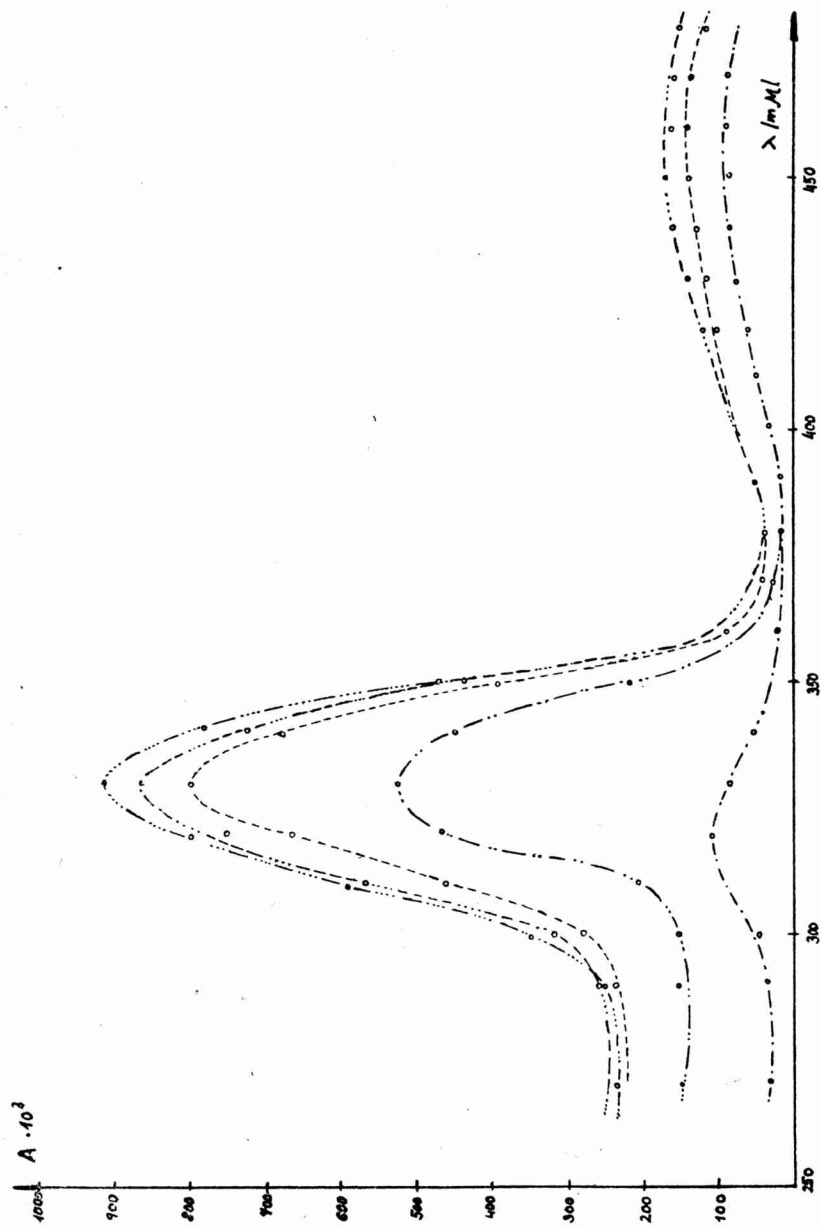
* Pracovala na uvedenej práci v rámci študentskej tvorivosti.



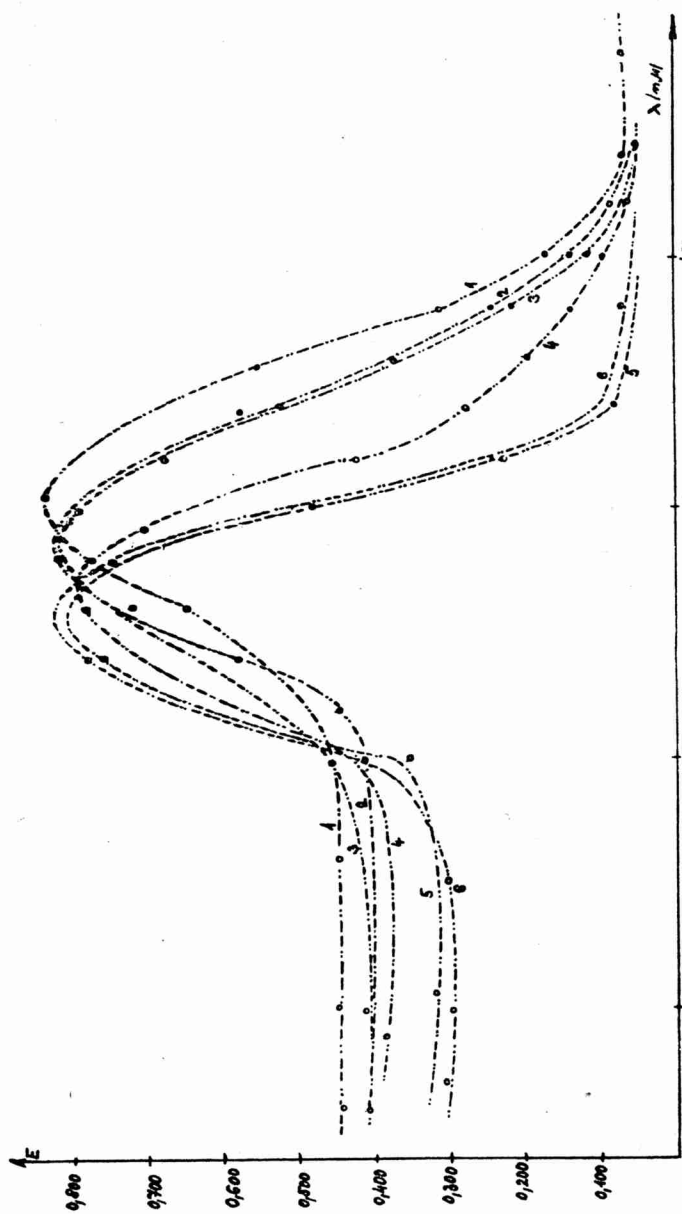
Graf 1. Farebné krivky 2-fenylindandionu-(1,3) vo viditeľnej oblasti v závislosti na pH, $C = 12$ mg/100 ml 25%-ného acetónu, $d = 1$.



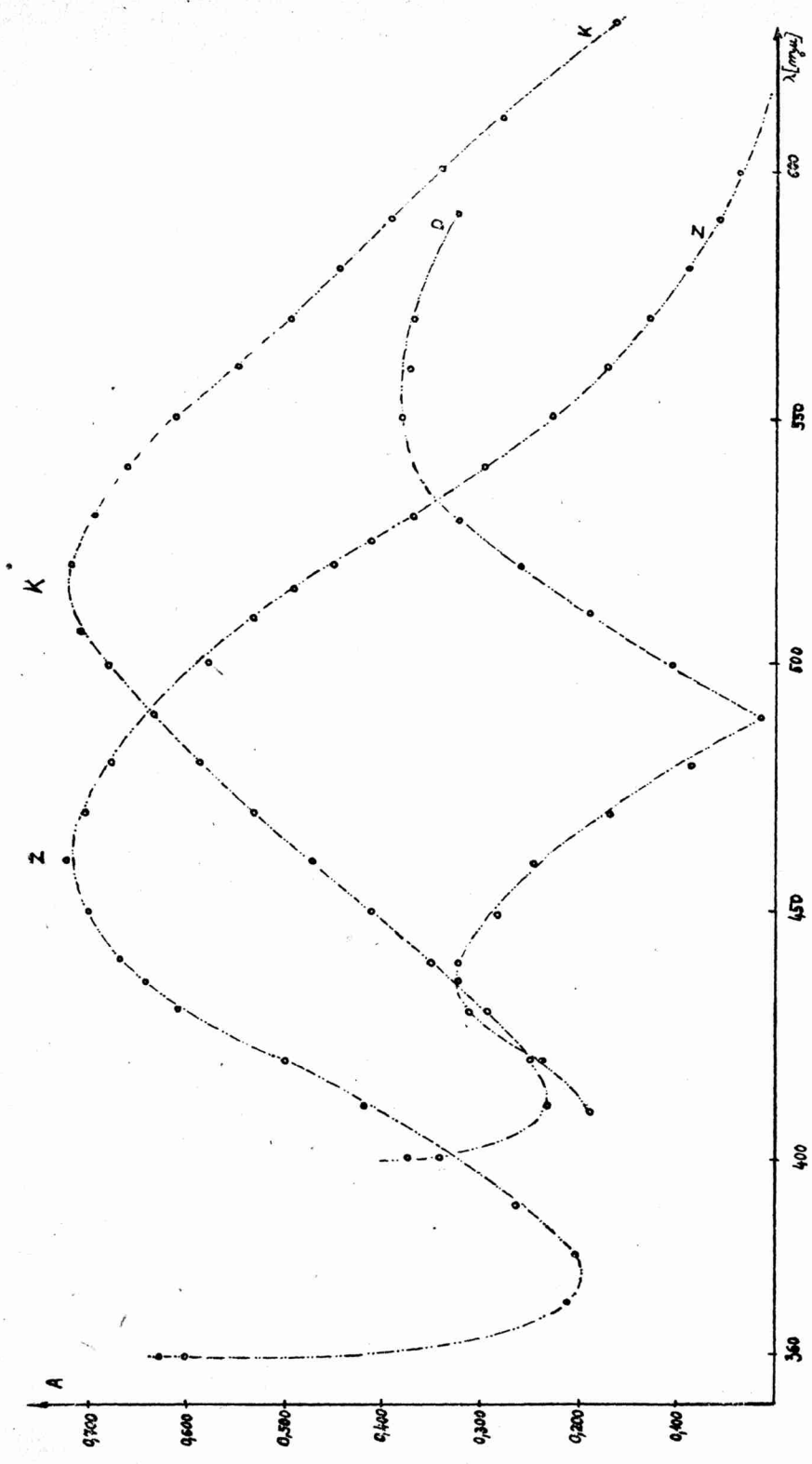
Graf 2. Farebné krivky 2-fenyl-5-(aza)indandionu-(1,3) vo viditeľnej oblasti v závislosti na pH.
 $C = 12 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ 20%-ného octónu, $d = 1$.



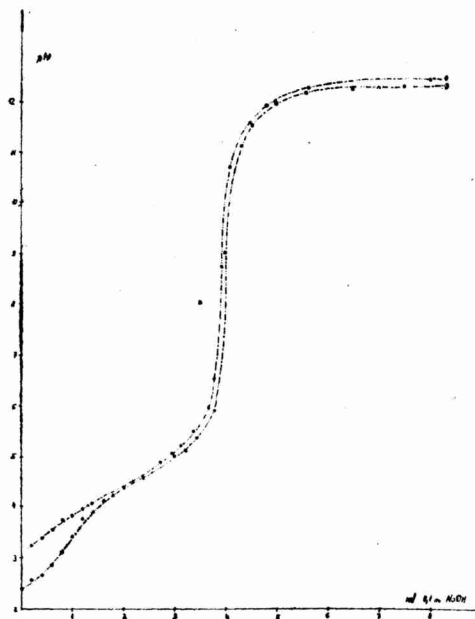
Graf 3. Absorpční křivky 2-fenylindandionu-(1,3) v UV oblasti v závislosti na pH
 $C = 12 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ 25%-ného acetonu, $d = 1$.



Graf 4. Absorpční křivky 2-fenyl-5-(aza)-indandionu-(1.3), v UV oblasti v závislosti na pH,
 $C = 2 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ 25%-ného acetonu, $d = 1$.



Graf 5. pH metrická alkalimetrická titrácia, krivka A = 2-fenyl-indandion-(1,3), krivka B = 2-fenyl-
-5-(aza)indandion-(1,3) titrované 0,1 N NaOH



Graf 6. Krivky ku fotometrickému stanoveniu K_4 , $C = 3,5 \cdot 10^{-4}$ M 2-fenyl-5-(aza)indandión-(1,3) v 6%-nom acetóne, $d = 1$, krivka K je pre pH 1,72, krivka Z pre pH 12,27, krivka D diferenčná krivka

О фталидах и индандионах-(1,3) (XVII)

Изучение 2-фенил-(аза)индандиона-(1,3) в видимой и в УФ области, определение константы диссоциации и индикаторной константы

П. Грнчар, Д. Захарова

Резюме

Мы провели фотометрические измерения 2-фенилиндандиона-(1,3) и 2-фенил-5-(аза)индандиона-(1,3) в видимой и в ультрафиолетовой области. 2-фенил-5-(аза)индандион-(1,3) предоставляет изменением pH два максимума. Изменением одной таутомерной формы в другую характеризуется присутствием изобестической точки. 2-фенилиндандион-(1,3) изменением pH дает одно максимум, причем с возрастающим pH экстинкция увеличивается. Возрастание экстинкции является мерой прибывания эноль формы.

Были установлены константы диссоциации исследованных веществ алкалиметрической pH метрической титрацией. 2-фенил-5-(аза) индандион-(1,3) был исследован тоже с точки зрения использования в качестве индикатора, так как у него появляется явный цветной переход (при pH 5,8—4,7).

Über Phthalide und Indandione-(1,3) (XVII)

Studium des 2-Phenyl-5-(aza)indandions-(1,3) im sichtbaren und im UV-Bereich, Bestimmung der Dissoziationskonstante und der Indikatorkonstante

P. Hrnčiar, D. Zacharová

Zusammenfassung

Es wurden photometrische Messungen des 2-Phenylindandions-(1,3) und des 2-Phenyl-5-(aza)indandions-(1,3) im sichtbaren und im UV-Bereich vorgenommen. 2-Phenyl-5-(aza)indandion-(1,3) bietet durch eine Änderung des pH zwei Maxima. Die Umwandlung der einen tautomeren Form in die andere ist durch das Vorhandensein eines isobestischen Punktes gekennzeichnet. 2-Phenylindandion-(1,3) gibt durch eine Änderung des pH ein Maximum, wobei mit wachsendem pH die Extinktion der Lösung anwächst. Diese anwachsende Extinktion stellt ein Maß dar für die Zunahme der Enol-Form.

Es wurden die Dissoziationskonstanten der geprüften Stoffe mit Hilfe der alkalimetrischen pH-metrischen Titration ermittelt. 2-Phenyl-5-(aza)indandion-(1,3) wurde auch vom Gesichtspunkt der Nutzbarmachung als Indikator geprüft, da diese Verbindung bei einem pH 5,8 — 4,7 einen deutlichen Farbumschlag zeigt.

**Stanovenie aktívneho vodíka grafickou metódou
tetrahydridohlinitanom lítym
v N-etylmorfolíne a v di-n-butyléteri**

P. MAJER, D. VOJVODOVÁ

Stanovenie aktívneho vodíka v organických zlúčeninách patrí medzi dôležité metódy v organickej analýze, pretože poskytuje ďalšiu možnosť pri riešení rôznych otázok konštitučných. Staršie metódy stanovenia aktívneho vodíka s Grignardovým činidlom, poprípade s tetrahydridohlinitanom lítym hodnotia iba konečný výsledok reakcie činidla s organickou látkou, čím poskytujú len statický a nie kinetický obraz o priebehu reakcie, ktorý zo všeobecného hľadiska príslušnú látku bližšie charakterizuje.

Pre štúdium stanovenia aktívneho vodíka v nitrozlúčeninách bola vypracovaná grafická plynomerná metóda stanovenia aktívneho vodíka (1). Princíp metódy spočíva v tom, že v určitých časových intervaloch dostatočne krátkych, meraných od počiatku reakcie (pomocou stopiek), zaznamenávame množstvo uvoľneného plynu. Potom na os úsečiek nanášame čas a na os poradníc množstvo uvoľneného plynu. Niekedy pre porovnávanie výsledkov navzájom je výhodnejšie nanášať namiesto množstva uvoľneného plynu počet molov vodíka na 1 mol látky, čím získame prakticky počet aktívnych vodíkov. V takom prípade návažok nemá vplyv na výšku grafu a rozdiely sú výraznejšie. Uvedeným spôsobom získame väčšinou charakteristický graf pre príslušnú látku alebo pre určité skupiny látok.

Experimentálna časť

Aparatúra:

Pokusy sme prevádzkali v prístroji na stanovenie aktívneho vodíka podľa Součka (2), ktorý bol adaptovaný tým spôsobom, že bol vložený do skleneného plášťa, v ktorom cirkulovala voda z termostatu 20 °C, takže všetky pokusy boli uskutočnené pri tej istej teplote. Výhoda tejto aparatúry je v tom, že nie je potrebné robiť slepý pokus, je to vlastne kombinácia manometrickej a volumetrickej metódy.

Činidlá:

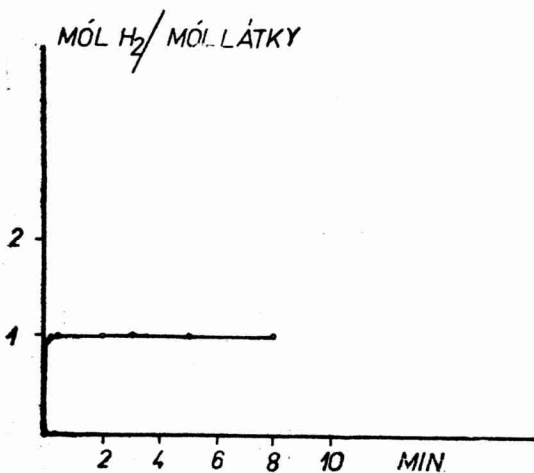
Ako činidlo bol použitý roztok tetrahydridohlinitanu lítneho v N-etyl-morfolíne, a v di-n-butyléteri, pripravený polhodinovým trepaním činidla s rozpúšťadlom. Číry roztok sa získa filtráciou v atmosfére dusíka. Zásobné roztoky boli prechovávané v zatavených ampulkách v atmosfére dusíka.

N-etyl-morfolín bol pripravený podľa Knorra (3), bod varu 138–139 °C, sušený s tetrahydridohlinitanom lítnym a predestilovaný vákuove v atmosfére dusíka.

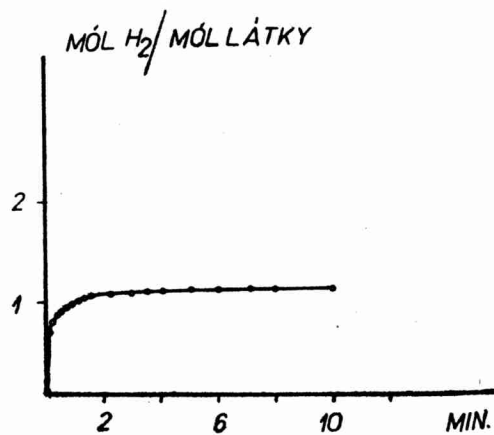
Pracovný postup je podrobne opísaný v práci (1).

Výsledky:

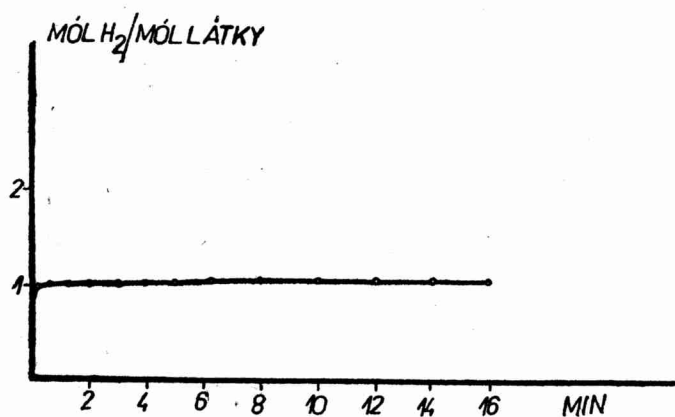
Z jednotlivých skupín látok uvádzame len po jednom typickom grafickom priebehu reakcie v N-etyl-morfolíne a di-n-butyléteri. Popríklad príklady, kde sa vyskytujú určité charakteristické zvláštnosti. Prehľad výsledkov je uvedený v tabuľke I–II.



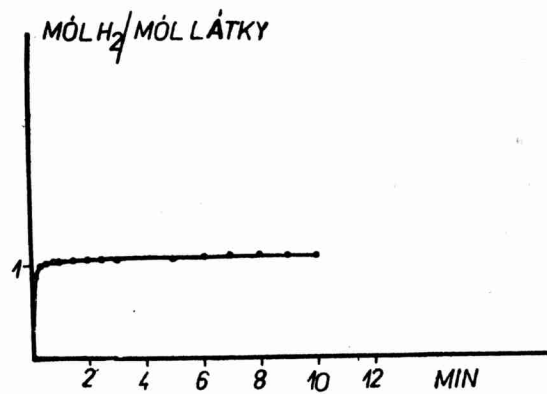
Graf 1. Reakcia butylalkoholu s LiAlH_4 v N-etyl-morfolíne.



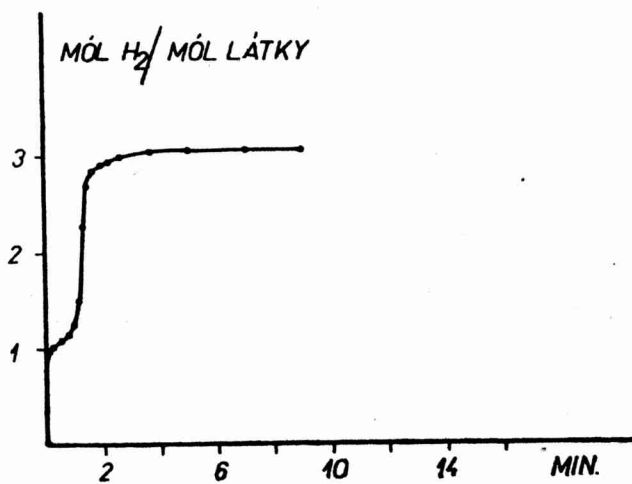
Graf 2. Reakcia benzylalkoholu s LiAlH_4 v di-n-butyléteri.



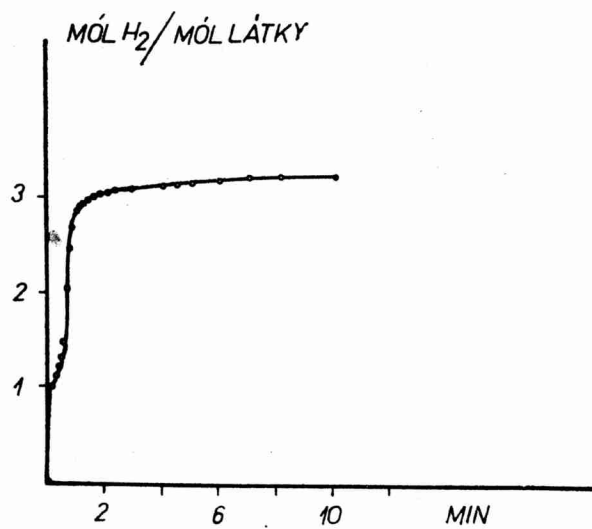
Graf 3. Reakcia fenolu s LiAlH_4 v N-etyl-morfolíne.



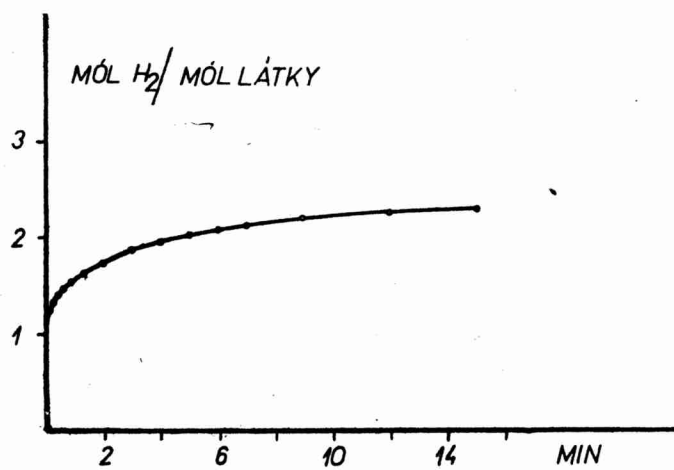
Graf 4. Reakcia fenolu s LiAlH_4 v di-n-butyléteri.



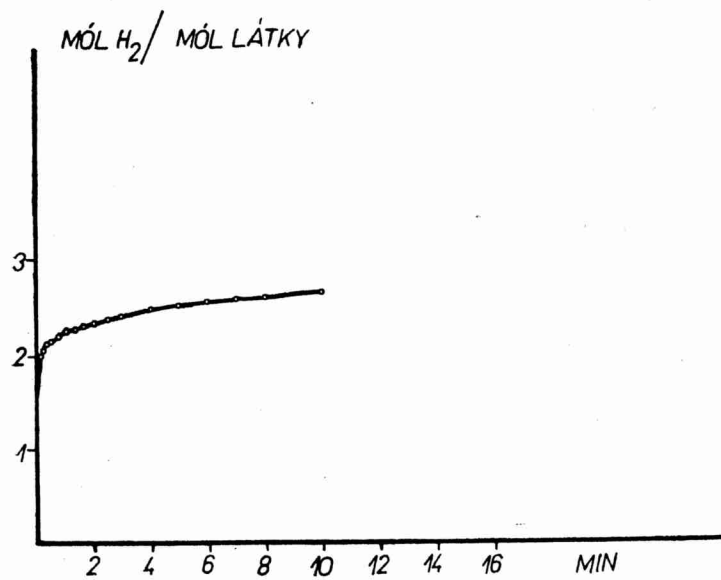
Graf 5. Reakcia 2-nitrofenolu s LiAlH_4 v N-etyl-morfolíne.



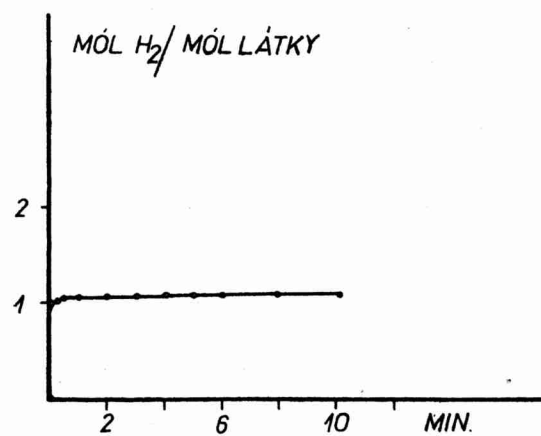
Graf 6. Reakcia 2-nitrofenolu s LiAlH_4 v di-n-butyléteri.



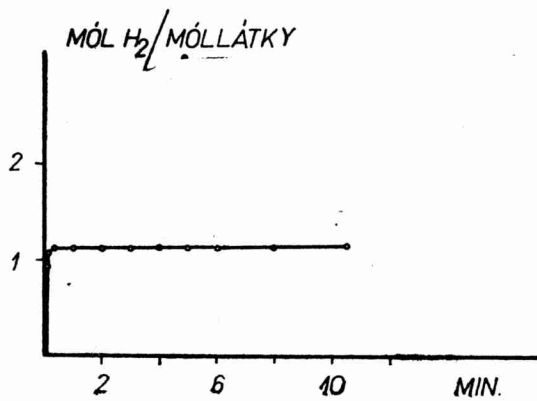
Graf 7. Reakcia 1-nitrózo-2-naftolu s LiAlH_4 v N-etylmorfolíne.



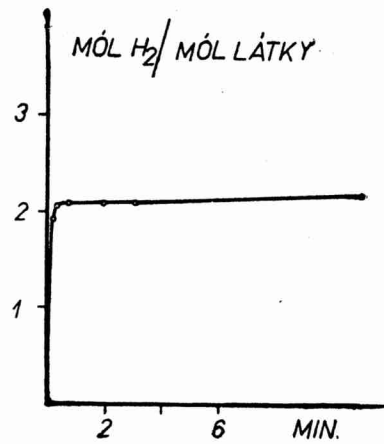
Graf 8. Reakcia 2,5-dinitrofenolu s LiAlH₄ v N-etylmorfolíne.



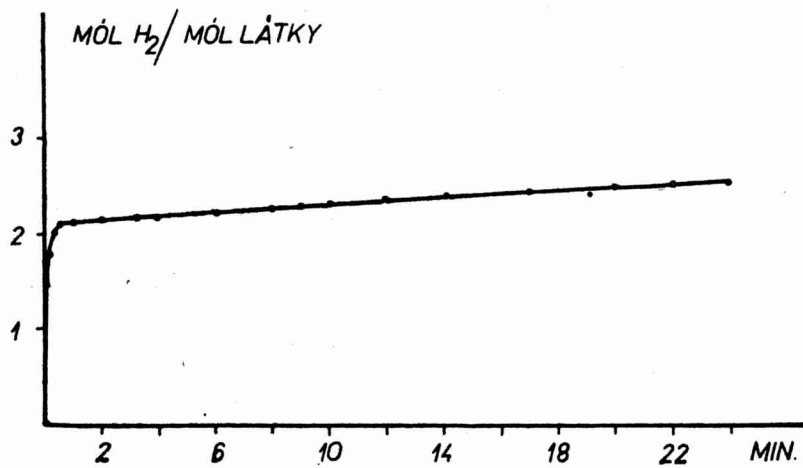
Graf 9. Reakcia kyseliny benzoovej s LiAlH₄ v N-etylmorfolíne.



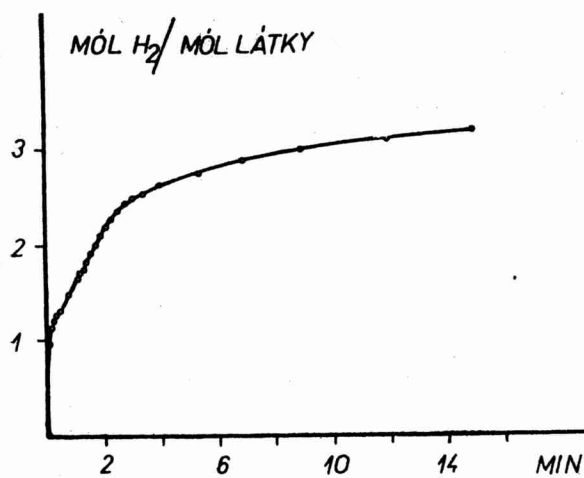
Graf 10. Reakcia kyseliny benzoovej s LiAlH₄ v di-n-butyléteri.



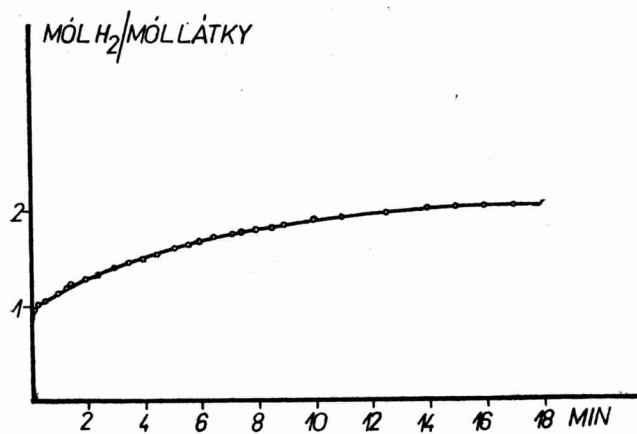
Graf 11. Reakcia kyseliny salicylovej s LiAlH₄ v N-etylmorfolíne.



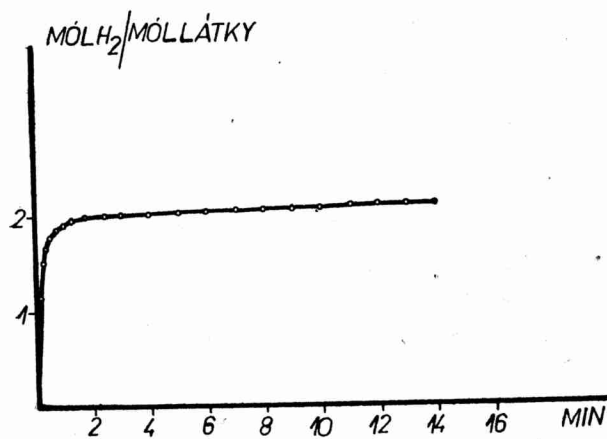
Graf 12. Reakcia kyseliny 2-aminobenzoovej s LiAlH₄ v N-etylmorfolíne.



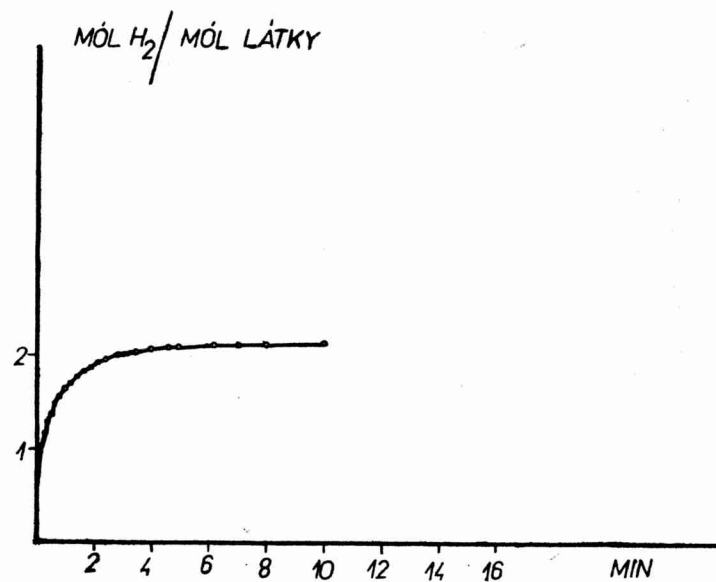
Graf 13.
Reakcia kyseliny 3-nitrobenzoovej s LiAlH₄ v N-etylmorfóline.



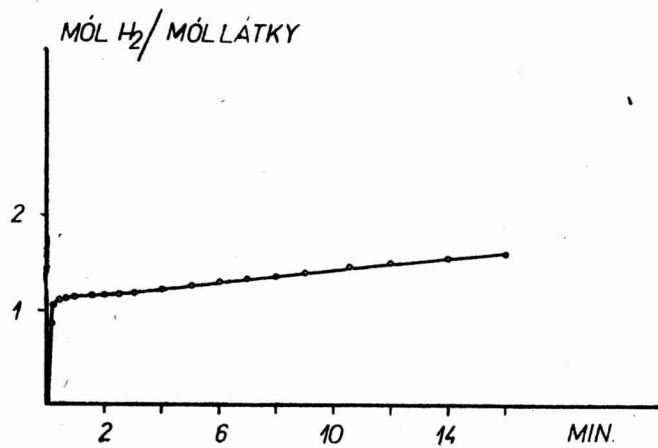
Graf 14.
Reakcia anilínu s LiAlH₄ v N-etylmorfóline.



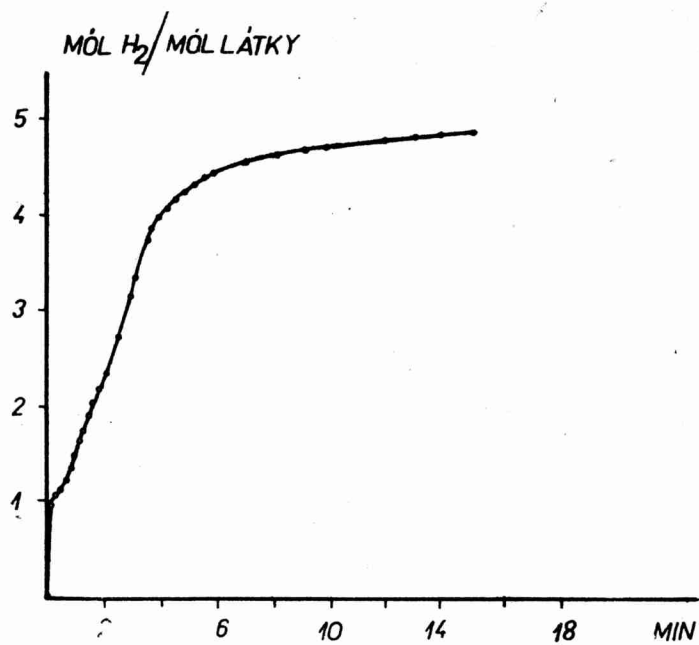
Graf 15.
Reakcia anilínu s LiAlH₄ v di-n-butyléteri.



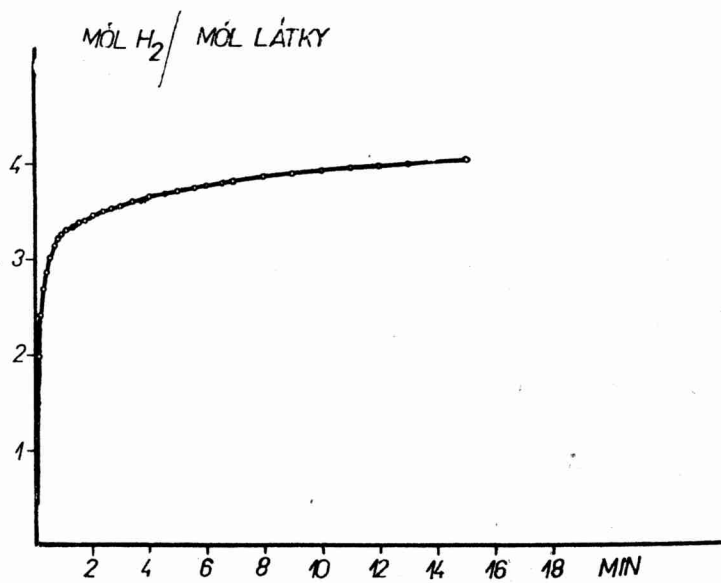
Graf 16. Reakcia 1-aminonaftalénu s LiAlH₄ v di-n-butyléteri.



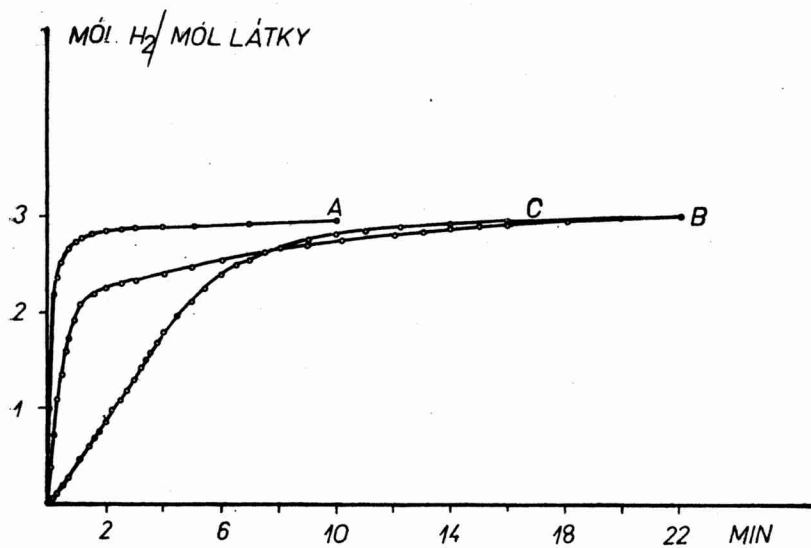
Graf 17. Reakcia 2,5-dichlóranilínu s LiAlH₄ v di-n-butyléteri



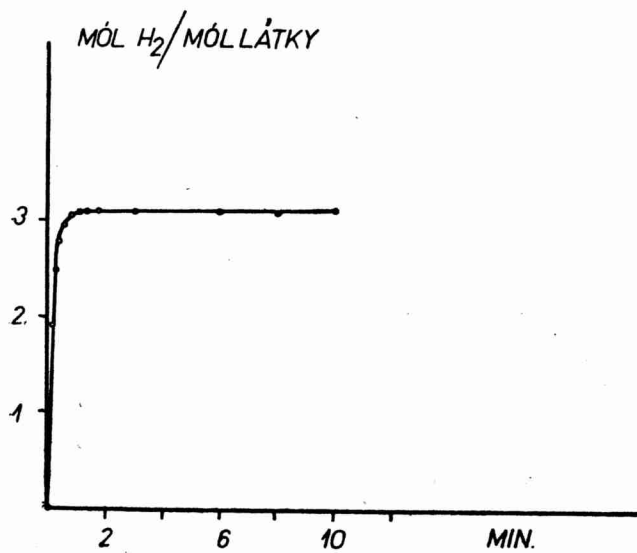
Graf 18. Reakcia 2-nitroanilínu s $LiAlH_4$ v N-etyl-morfóline.



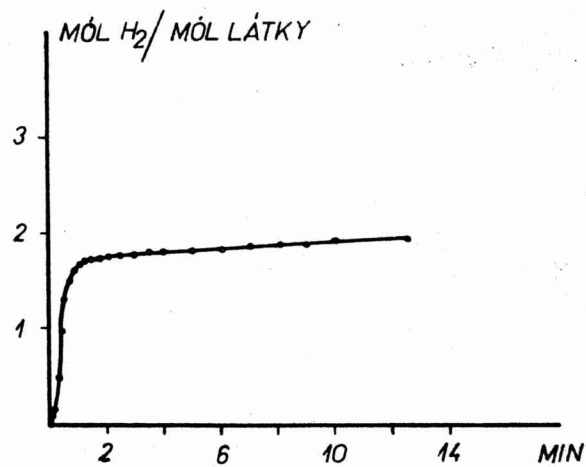
Graf 19. Reakcia 2-nitroanilínu s $LiAlH_4$ v di-n-butylétere.



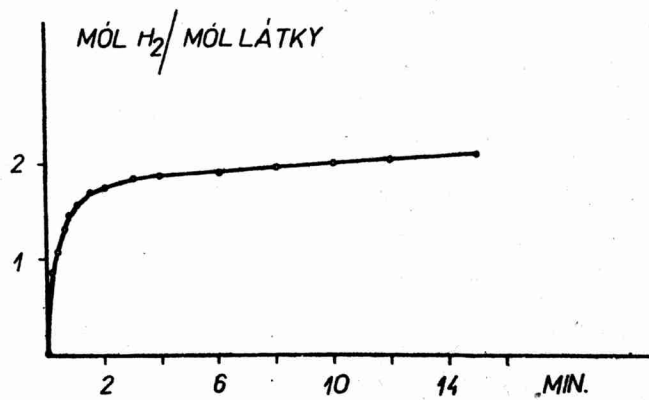
Graf 20. Reakcia derivátov aminofenolu s LiAlH_4 v N-etylmorfolíne. Krivka A = 2-aminofenol, krivka B = 3-aminofenol, krivka C = 4-aminofenol.



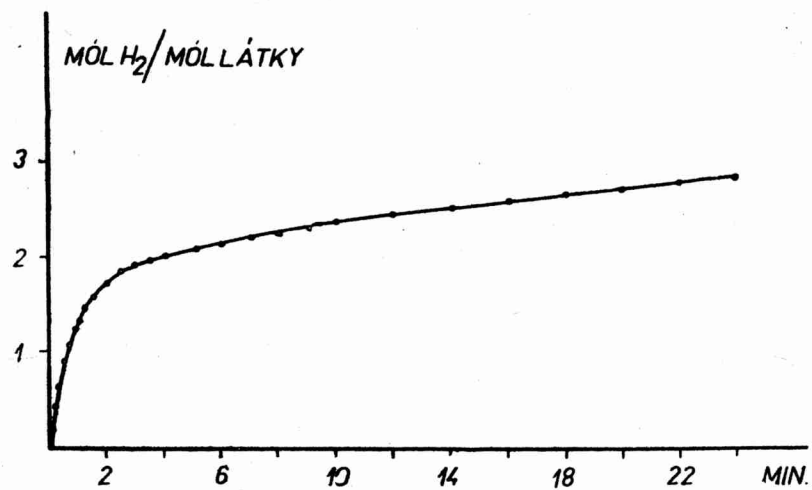
Graf 21. Reakcia 2-aminofenolu s LiAlH_4 v di-n-butyléteri



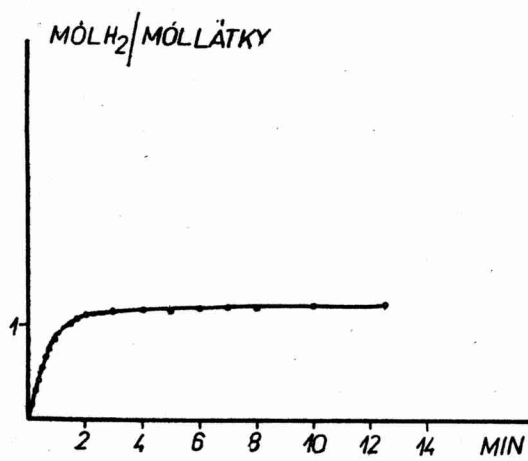
Graf 22. Reakcia 2-nitrotoluénu s LiAlH₄ v di-n-butyléteri.



Graf 23. Reakcia 2-nitrobenzaldehydu s LiAlH₄ v N-etylmorfolíne.



Graf 24. Reakcia kyseliny 4-chlóranilín-2-sulfonovej s LiAlH_4 v N-etyl-morfolíne



Graf 25. Reakcia 2-merkaptobiazolu s LiAlH_4 v di-n-butyléteri.

Tabuľka 1
Reakcie látok s LiAlH₄ v N-ethylmorfolíne

Látka	Návažok v mg	Objem plynu odpov.		Najdené akt. H. odpov.	
		I. fáze	II. fáze	I. fáze	II. fáze
		prepoč. na °C, tor 760			
propylalkohol	10,59	3,76	—	0,95	—
	8,52	3,07	—	0,96	—
butylalkohol	8,88	2,69	—	1,00	—
	9,32	2,84	—	1,01	—
3-metylbutanol-1	11,38	2,69	—	0,93	—
	11,35	2,71	—	0,94	—
oktanol-2	10,04	1,69	—	0,99	—
	11,83	2,01	—	1,00	—
cyklohexanol	12,41	2,68	—	0,96	—
	11,52	2,52	—	0,97	—
benzylalkohol	10,73	2,38	—	1,08	—
	11,27	2,56	—	1,10	—
fenol	10,45	2,54	—	1,02	—
	10,02	2,41	—	0,99	—
1-naftol	10,85	1,85	—	1,10	—
	10,50	1,74	—	1,06	—
2-naftol	10,20	1,70	—	1,07	—
	10,40	1,74	—	1,07	—
8-hydroxychinolín	10,17	1,60	—	1,03	—
	10,36	1,74	—	1,09	—
kys. benzoová	10,65	2,06	—	1,05	—
	10,55	2,01	—	1,01	—
kys. fenyloctová	10,28	1,89	—	1,12	—
	10,53	1,94	—	1,12	—
kys. škoricová	10,46	1,71	—	1,07	—
	10,70	1,75	—	1,09	—
kys. acetylsalicylová	10,27	1,52	—	1,20	—
	10,24	1,52	—	1,20	—
kys. 2,4-dichlórfenoxyoctová	10,11	1,17	—	1,15	—
	10,27	1,15	—	1,11	—
kys. salicylová	11,27	3,84	—	2,10	—
	12,10	4,25	—	2,16	—
kys. 2-aminobenzoová	10,37	3,60	0,55	2,11	0,32
	10,65	3,69	0,41	2,11	0,23
kys. 4-chlóranilín-2-sulfonová	10,12	2,49	—	2,28	—
	10,47	2,67	—	2,36	—
anilín	12,08	2,93	2,71	1,02	0,92
	11,23	2,71	2,68	1,00	1,00
1-naftylamín	10,69	1,75	—	1,05	—
	10,75	1,80	—	1,06	—
2-naftylamín	10,34	1,71	1,52	1,04	0,96
	10,00	1,65	1,43	1,04	0,92
4-toluidín	10,67	2,01	2,17	0,99	1,06
	10,23	1,97	2,04	1,02	1,05
2-amínoantrachinon	9,94	1,88	—	1,91	—
	10,60	2,10	—	1,98	—
2,5-dichlóranilín	10,57	1,56	—	1,07	—
	10,39	1,57	—	1,10	—
2-aminofenol	10,77	6,43	—	2,99	—
	10,09	6,16	—	2,94	—

Pokračovanie tabuľky I

Látka	Návažok v mg	Objem plynu odpov.		Najdené akt. H. odpov.	
		I. fáze	II. fáze	I. fáze	II. fáze
		prepoč. na °C, tor 760			
3-aminofenol	10,47	6,51	—	3,03	—
	10,31	6,29	—	2,98	—
4-aminofenol	10,02	6,02	—	2,92	—
	10,22	5,93	—	2,83	—
difenylamín	10,45	1,48	—	1,09	—
	10,61	1,48	—	1,07	—
2-nitrofenol	10,15	1,64	4,98	1,01	2,06
	11,24	1,81	4,61	1,00	2,57
3-nitrofenol	10,10	1,66	1,89	1,03	2,01
	13,97	2,21	4,60	0,99	2,06
4-nitrofenol	10,11	1,67	5,64	1,03	2,44
	13,04	2,07	5,02	1,00	2,40
2-nitroanilín	10,19	1,63	5,93	0,97	3,59
	11,64	1,85	6,86	0,97	3,66
3-nitroanilín	10,66	6,48	—	3,74	—
	10,59	6,32	—	3,68	—
4-nitroanilín	10,85	3,65	3,47	2,07	1,97
	9,99	3,29	3,24	2,03	2,00
kys. 2-nitrobenzoová	9,80	1,45	2,36	1,12	1,8
	10,04	1,54	2,45	1,15	1,83
kys. 3-nitrobenzoová	9,88	1,51	2,42	1,15	1,83
	12,20	1,74	3,16	1,07	1,93
kys. 4-nitrobenzoová	10,34	1,58	2,27	1,15	1,65
	11,78	1,81	2,74	1,15	1,75
2-nitrobenzaldehyd	12,21	3,58	—	2,03	—
	11,11	3,20	—	1,94	—
3-nitrobenzaldehyd	10,53	2,45	—	1,58	—
	10,16	2,17	—	1,44	—
4-nitrobenzaldehyd	10,58	2,74	—	1,75	—
	10,96	2,88	—	1,76	—
2-nitrotoluén	10,65	3,12	—	1,80	—
	11,05	3,21	—	1,78	—
4-nitrotoluén	11,29	3,35	—	1,80	—
	10,88	3,16	—	1,79	—
2,4-dinitrotoluén	10,85	2,87	—	2,16	—
	11,16	2,92	—	2,15	—
1-nitronaftalén	9,94	3,28	—	2,57	—
	11,04	3,69	—	2,60	—
nitrobenzén	11,30	4,16	—	2,05	—
	12,02	4,52	—	2,07	—
1,2-dinitrobenzén	10,31	4,98	—	3,62	—
	10,42	5,03	—	3,62	—
1,3-dinitrobenzén	14,09	3,72	—	2,00	—
	10,85	2,83	—	1,97	—
2,4-dinitrochlórbenzén	10,26	3,08	—	2,71	—
	10,33	3,21	—	2,81	—
4-nitrochlórbenzén	10,37	3,42	—	2,43	—
	10,57	3,60	—	2,51	—
2,5-dinitrofenol	9,31	2,79	—	2,49	—
	11,31	3,25	—	2,38	—
4-nitro-2-aminofenol	10,59	6,79	—	4,42	—
	10,23	6,42	—	4,31	—

Pokračovanie tabuľky I

Látka	Návažok v mg	Objem plynu odpov.		Najdené akt. H. odpov.	
		I. fáze	II. fáze	I. fáze	II. fáze
		prepoč. na °C, tor 760			
3-nitro-4-toluidín	10,37	1,62	5,26	1,06	3,44
	10,39	1,52	5,28	1,00	3,44
4-nitrofenylhydrazín	10,02	2,84	—	1,92	—
	10,54	3,11	—	2,02	—
1-nitrózo-2-naftol	9,95	2,64	—	2,05	—
	13,30	3,62	—	2,10	—
2-nitrózo-1-naftol	10,17	3,18	—	2,45	—
	10,48	3,32	—	2,47	—
4-nitrózodietylanilín	11,14	1,92	—	1,39	—
	9,11	1,69	—	1,50	—
ftalimid	10,20	1,65	—	1,06	—
	10,18	1,69	—	1,09	—
fenylhydrazín	11,16	6,22	—	2,69	—
	10,28	5,72	—	2,69	—
4-toluénsulfamid	10,87	3,02	—	2,12	—
	10,25	2,81	—	2,09	—
2-merkaptobiazol	10,32	1,52	—	1,10	—
	10,48	1,61	—	1,18	—

Tabuľka II
Reakcie látok s LiAlH_4 v di-n-butyléteri

Látka	Návažok v mg	Objem plynu odpov.		Najdené akt. H. odpov.	
		I. fáze	II. fáze	I. fáze	II. fáze
		prepoč. na $^{\circ}\text{C}$, tor 760			
propylalkohol	11,91	4,46	—	1,00	—
	10,90	3,88	—	0,95	—
butylalkohol	10,58	3,18	—	0,99	—
	12,06	3,73	—	1,02	—
3-metylbutanol-1	11,28	2,73	—	0,96	—
	11,92	2,89	—	0,96	—
oktanol-2	11,62	2,04	—	1,03	—
	10,99	1,95	—	1,04	—
cyklohexanol	11,16	2,55	—	1,02	—
	11,78	2,64	—	1,00	—
benzylalkohol	11,80	2,56	—	1,05	—
	10,00	2,20	—	1,06	—
fenol	9,89	2,50	—	1,06	—
	10,24	2,66	—	1,09	—
1-naftol	10,30	1,74	—	1,09	—
	10,30	1,69	—	1,06	—
2-naftol	10,40	1,78	—	1,11	—
	10,38	1,74	—	1,07	—
8-hydroxychinolín	10,26	1,68	—	1,07	—
	10,02	1,73	—	1,12	—
kys. benzoová	10,26	2,00	—	1,06	—
	9,96	2,03	—	1,10	—
kys. fenylacetoá	10,48	1,84	—	1,07	—
	10,50	1,75	—	1,07	—
kys. 2,4-dichlórfenoxyoctová	10,70	1,09	—	1,00	—
	10,11	1,09	—	1,07	—
kys. salicylová	10,37	3,18	—	1,89	—
	10,20	3,17	—	1,92	—
anilín	13,38	6,60	—	2,05	—
	11,67	5,72	—	2,04	—
1-naftylamín	10,39	3,27	—	2,01	—
	10,07	3,18	—	2,01	—
2-naftylamín	10,15	3,36	—	1,06	—
	10,35	3,45	—	1,06	—
4-toluidín	10,79	4,26	—	1,89	—
	10,07	3,95	—	1,94	—
2,5-dichlóranilín	10,13	1,71	—	1,23	—
	10,61	1,77	—	1,21	—
2 aminofenol	10,16	6,49	—	3,11	—
	9,84	6,35	—	3,15	—
difenylamín	10,16	1,46	—	1,09	—
	10,35	1,46	—	1,07	—
2-nitrofenol	10,21	1,66	3,51	1,01	2,05
	10,22	1,66	3,29	1,01	2,02
3-nitrofenol	10,30	1,82	2,64	1,09	1,59
	10,20	1,64	2,59	1,00	1,59
4-nitrofenol	10,56	1,59	1,20	0,95	0,71
	12,64	2,22	0,68	1,06	0,32
2-nitroanilín	10,22	6,50	—	3,91	—
	10,21	6,57	—	3,97	—

Pokračovanie tabuľky II

Látka	Návažok v mg	Objem plynu odpov.		Najdené akt. H. odpov.	
		I. fáze	II. fáze	I. fáze	II. fáze
		prepoč. na °C, tor 760			
3-nitroanilín	10,68	6,66	—	3,54	—
	10,24	5,78	—	3,48	—
4-nitroanilín	11,38	5,37	—	2,90	—
	10,71	5,42	—	3,12	—
kys. 2-nitrobenzoová	10,44	3,23	—	2,20	—
	10,23	3,26	—	2,23	—
kys. 3-nitrobenzoová	10,94	1,76	—	1,14	—
	9,56	1,77	—	1,23	—
kys. 4-nitrobenzoová	10,31	2,96	—	2,16	—
	10,03	2,74	—	2,05	—
2-nitrobenzaldehyd	9,15	2,25	—	1,65	—
	10,38	2,48	—	1,61	—
3-nitrobenzaldehyd	10,11	1,47	—	0,98	—
	10,00	1,46	—	0,93	—
4-nitrobenzaldehyd	10,70	0,93	—	0,59	—
	10,73	0,70	—	0,51	—
2-nitrotoluén	11,02	3,42	—	1,86	—
	10,66	3,37	—	1,85	—
4-nitrotoluén	11,86	3,72	—	2,00	—
	10,06	3,41	—	1,96	—
2,4-dinitrotoluén	10,59	2,67	—	2,05	—
	10,18	2,96	—	2,16	—
1-nitronaftalén	10,43	2,75	—	2,05	—
	10,50	2,67	—	1,96	—
nitrobenzén	10,36	3,45	—	1,84	—
	12,92	4,62	—	1,89	—
1,2-dinitrobenzén	10,53	3,95	—	2,86	—
	10,10	3,68	—	2,78	—
1,3-dinitrobenzén	10,10	2,50	—	1,88	—
	10,27	2,53	—	1,88	—
2,4-dinitrochlórbenzén	10,06	2,51	—	2,25	—
	10,60	2,55	—	2,17	—
4-nitrochlórbenzén	9,97	2,71	—	2,00	—
	10,21	2,85	—	2,05	—
	10,38	2,80	—	1,98	—
3-nitro-4-toluidín	10,10	5,18	—	3,49	—
	10,67	5,63	—	3,58	—
nitrometan	6,65	5,92	—	2,42	—
	4,12	3,59	—	2,32	—
1-nitrózo-2-naftol	10,55	3,14	—	2,31	—
	10,02	3,06	—	2,36	—
2-nitrózo-1-naftol	10,32	3,27	—	2,47	—
	10,23	3,23	—	2,45	—
4-nitrózodietylanilín	10,16	2,25	—	1,79	—
	10,09	2,25	—	1,79	—
fenyldrazín	12,20	6,56	—	2,60	—
	10,96	5,98	—	2,64	—
4-toluénsulfamid	10,02	0,82	—	0,63	—
	10,09	0,77	—	0,58	—
2-merkaptobiazol	10,46	1,57	—	1,12	—
	10,22	1,58	—	1,15	—

Diskusia

Alkoholy:

Alkoholy reagujú s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne a v di-n-butyléteri za rýchleho vývoja plynu (pozri graf 1), ktorého množstvo odpovedá 1 akt. vodíku. Reakcia sa ukončí v priebehu 20–30 sekúnd. Výnimku tvorí benzylalkohol v di-n-butyléteri (pozri graf 2) a cyklohexanol v N-etylmorfolíne, kde reakcia sa dokončí v priebehu 1,5 minúty. Priebeh reakcie nie je sprevádzaný farebnými zmenami, reakčné spodiny sú v jednotlivých rozpúšťadlách rozpustné. Priebeh reakcií (okrem cyklohexanolu) je rýchlejší v N-etylmorfolíne ako v di-n-butyléteri. Pomalší priebeh reakcií v di-n-butyléteri je spôsobený pravdepodobne nižšou koncentráciou tetrahydridohlinitanu lítneho v di-n-butyléteri ako v N-etylmorfolíne. Obidve rozpúšťadlá sú vhodné pre stanovenie aktívneho vodíka v alkoholoch s tetrahydridohlinitanom lítym.

Fenoly:

Jednoduché fenoly a naftoly reagujú v obidvoch rozpúšťadlách ako alkoholy za rýchleho vývoja plynu. Reakcia je ukončená v priebehu niekoľkých sekúnd. (Pozri graf 3 a 4), nájdené hodnoty odpovedajú 1 akt. vodíku. Priebeh reakcií nie je sprevádzaný farebnými zmenami, reakčné produkty sú v uvedených rozpúšťadlách rozpustné. U nitroderivátov fenolu sa diferencujú dve fázy reakcie, pozri graf 5 a 6. Prvá fáza reakcie odpovedá jednému aktívnemu vodíku fenolickej skupiny, druhá fáza reakcie cez malé pozastavenie reakcii nitroskupiny s tetrahydridohlinitanom lítym v príslušnom rozpúšťadle. Grafický priebeh reakcie u nitrofenolov v N-etylmorfolíne je výraznejší a charakteristickejší ako v di-n-butyléteri, čo spôsobuje pravdepodobne nižšia konc. činidla a polarita rozpúšťadla. U nitrózo-derivátov fenolov nenastáva výrazná diferenciácia medzi reakciou fenolickej skupiny a nitrózo skupiny. Názna toho pozorovať u 1-nitrózo-2-naftolu v N-etylmorfolíne, pozri graf 7, kde po počiatočnom rýchlom vývoji plynu nastáva značné spomalenie reakcie. Pri reakcii dinitrofenolov nenastala diferenciácia medzi reakciou aktívneho vodíka fenolickej skupiny a reakciou nitroskupiny. V N-etylmorfolíne sa rýchle uvoľňuje množstvo plynu odpovedajúce dvom aktívnym vodíkom a potom nastáva len pozvoľný vývoj plynu. Pozri graf 8. Naproti tomu v di-n-butyléteri nastáva len nepatrné uvoľňovanie plynu. Reakcie derivátov nitrofenolov sú sprevádzané farebnými zmenami, žltnutím a zhnednutím.

Kyseliny:

Jednoduché kyseliny alifatické a aromatické reagujú s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne a di-n-butyléteri za rýchleho vývoja plynu, pozri graf 9, 10. Reakcia sa ukončí v priebehu niekoľkých sekúnd, najviac 10. Nájdené hodnoty odpovedajú 1 akt. vodíku. U kyseliny acetylsalicylovej sú nájdené hodnoty o niečo vyššie (1,2 akt. vodíkov), čo je spôsobené čiastočnou enolizáciou karbonylovej skupiny. Kyselina salicylová reaguje dvoma aktívnymi vodíkmi. Priebeh reakcie je o niečo pozvoľnejší. Pozri graf 11. Kyselina 2-aminobenzoová reaguje v N-etylmorfolíne rýchle za uvoľnenia plynu, ktorý odpovedá hodnote 2 akt. vodíkov,

potom nastáva len pozvoľný vývoj plynu. Pozri graf 12. Vo väčšine prípadov amíny reagujú v N-etylmorfolíne za rýchleho vývoja plynu len jedným aktívnym vodíkom, ďalej reakcia prebieha len pozvoľne. Na základe toho môžeme usudzovať, že je to vodík karboxylovej skupiny a jeden vodík amino skupiny. V N-etylmorfolíne u nitrobenzoových kyselín sa diferencujú dve fázy reakcie. Prvá fáza reakcie odpovedá aktívnemu vodíku karboxylovej skupiny, druhá reakcii nitroskupiny s LiAlH_4 , pozri graf č. 13. Naproti tomu v di-n-butyléteri pri reakcii nitrobenzoových kyselín s tetrahydridohlinitanom lítym nediferencuje sa plyn uvoľnený reakciou karboxylovej skupiny od plynu uvoľneného reakciou nitroskupiny. Z uvedeného vyplýva, že pre nitroderiváty benzoových kyselín ako rozpúšťadlo pre tetrahydridohlinitan lítym môžeme použiť N-etylmorfolín, di-n-butyléter je nevhodný.

Amíny:

Jednoduché aromatické amíny reagujú s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne za rýchleho vývoja plynu, ktorý odpovedá 1 akt. vodíku, potom nastáva len pozvoľný vývoj plynu, pozri graf 14. Naproti tomu v di-n-butyléteri reagujú amíny s tetrahydridohlinitanom lítym za rýchleho uvoľňovania plynu odpovedajúcemu 2 akt. vodíkom. Pozri graf 15. U 1-aminonaftalénu druhý aktívny vodík reaguje o niečo pozvoľnejšie, reakcia je ukončená v priebehu 2,5 minúty, pozri graf 16. 2,5-Dichlóranilín reaguje v di-n-butyléteri podobne ako v N-etylmorfolíne za uvoľnenia 1 akt. vodíka. Pozri graf 17.

U 2-nitroanilínu a 4-nitroanilínu v N-etylmorfolíne pri reakcii s tetrahydridohlinitanom lítym sa diferencujú dve fázy reakcie. U 2-nitroanilínu prvá fáza reakcie odpovedá 1 akt. vodíku, druhá fáza skoro 4 aktívnym vodíkom. Pozri graf 18. Ďalší substituent bez aktívneho vodíka na jadre neovplyvňuje tento charakteristický grafický priebeh reakcie, čoho dôkazom je reakcia 3-nitro-4-toluidínu. Obidva grafy sú prakticky zhodné. U 4-nitroanilínu prvá fáza odpovedá 2 akt. vodíkom amino skupiny, druhá fáza reakcii nitroskupiny s tetrahydridohlinitanom lítym. U 3-nitroanilínu nediferencujú sa jednotlivé fázy reakcie. Naproti tomu v di-n-butyléteri reagujú nitroderiváty anilínu za rýchleho vývoja plynu v poradí 2-nitroanilín > 3-nitroanilín > 4-nitroanilín bez diferencovania reakcie, pozri graf 19. Aminofenoly reagujú s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne za rýchleho vývoja plynu, ktorý odpovedá trom akt. vodíkom. Najrýchlejšie reaguje 2-aminofenol, potom 3-aminofenol a 4-aminofenol. Pozri graf 20. V di-n-butyléteri reaguje 2-aminofenol za rýchleho vývoja plynu, ktorý odpovedá trom akt. vodíkom. Pozri graf 21. 3-Aminofenol a 4-aminofenol nereagujú, čo je spôsobené nerozpustnosťou látok a reakčných produktov v di-n-butyléteri.

Difenylamín v obidvoch rozpúšťadlách reaguje za rýchleho vývoja plynu, ktorý odpovedá 1 akt. vodíku.

Fenylhydrazín reaguje v obidvoch rozpúšťadlách za rýchleho vývoja plynu, ktorého hodnota odpovedá trom akt. vodíkom.

Nitrozlúčeniny bez aktívneho vodíka reagujú s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne a v di-n-butyléteri za rýchleho uvoľňovania plynu. Prvá rýchlejšia fáza reakcie dosahuje u jednotlivých typov hodnotu približne 2 akt. vodíkov. Pozri graf 22, 23. Obdobne reagujú nitrozozlúčeniny. Táto skutočnosť je dokladom toho, že nitro a nitrózoskupiny reagujú s tetrahydridohlinitanom lítym a pri hodnotení výsledkov stanovenia aktívneho vodíka musíme túto skutočnosť rešpektovať.

Kyselina 4-chlóranilín-2-sulfonová reaguje s tetrahydridohlinitanom lítym

v N-etylmorfolíne za rýchleho vývoja plynu odpovedajúceho 2 akt. vodíkom. Potom nastáva pozvoľný vývoj plynu. Pozri graf 24. Ďalší vývoj plynu spôsobuje reakcia sulfoskupiny s tetrahydridohlinitanom lítym, a preto pri hodnotení výsledkov stanovenia aktívneho vodíka u sulfoderivátov musíme brať ohľad na túto skutočnosť.

2-Merkaptobenzotiazol reaguje s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne a v di-n-butyléteri o niečo viac ako 1 akt. vodíkom, (Približne 1,2 akt. vodíka.) Vyššie výsledky sú spôsobené čiastočnou enolizáciou. Reakcia v N-etylmorfolíne je rýchlejšia ako v di-n-butyléteri a je sprevádzaná značnými farebnými zmenami.

Záver

Pri stanovení aktívneho vodíka grafickou metódou s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne a v di-n-butyléteri reaguje „aktívny vodík“ viazaný na kyslíku v jednotlivých alkoholoch, fenoloch a kyselinách za rýchleho vývoja plynu. Reakcia je ukončená v priebehu niekoľkých desiatok sekúnd, objem plynu sa potom nemení. Výnimkou zo skúmaných látok sú cyklohexanol v N-etylmorfolíne a benzylalkohol v di-n-butyléteri, ktoré reagujú o niečo pozvoľnejšie. Prítomnosť iných kyslíkatých funkčných skupín na jadre, keď je vodík viazaný len na kyslík nemá vplyv na celkový priebeh reakcie a nájdené hodnoty odpovedajú počtu skutočných aktívnych vodíkov. Nitro, nitrózo a sulfo skupiny rušia stanovenie aktívneho vodíka s tetrahydridohlinitanom lítym v tom zmysle, že sami pri reakcii s uvedeným činidlom uvoľňujú plyn. Grafická metóda stanovenia aktívneho vodíka umožňuje nám u mnohých derivátov rozlíšiť aktívny vodík od reakcie rušivo pôsobiacej skupiny, čo sa prejaví na krivke zlomom alebo charakteristickým pozastavením. V prítomnosti dvoch alebo viacerých rušivých skupín sú pomery zložitejšie a výsledky sú neprehľadné.

Jednoduché amíny reagujú s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne s jedným akt. vodíkom a potom nastáva len pozvoľný vývoj plynu. Naproti tomu v di-n-butyléteri jednoduché amíny reagujú dvoma aktívnymi vodíkmi. Amíny v prítomnosti fenolickej skupiny reagujú tromi aktívnymi vodíkmi v N-etylmorfolíne a di-n-butyléteri.

Grafická metóda nám umožňuje v N-etylmorfolíne rozlíšiť aktívny vodík od reakcie nitro a sulfo skupiny. V prípade, že sú podmienky pre enolizáciu, prejaví sa to nepatrne zvýšenými výsledkami.

Súhrn

V práci boli študované niektoré typy látok kvôli preskúmaniu širšieho využitia grafického vyhodnocovania výsledkov plynomerného stanovenia aktívneho vodíka s tetrahydridohlinitanom lítym v N-etylmorfolíne a v di-n-butyléteri ako rozpúšťadlách. Z priebehu reakčných kriviek bolo zistené, že jednoduché alkoholy, fenoly, naftoly, karbónové kyseliny, poprípade i vzájomne kombinované uvedené funkčné skupiny reagujú za rýchleho vývoja plynu kvantitatívne skutočným počtom aktívnych vodíkov, ak látka a reakčný produkt, poprípade aspoň reakčný produkt sú rozpustné v uvedených rozpúšťadlách. Amíny v di-n-butyléteri reagujú dvoma aktívnymi vodíkmi, naproti tomu v N-etylmorfolíne primárny vodík aminoskupiny

reaguje za rýchleho uvoľňovania plynu, kdežto sekundárny vodík reaguje za pozvoľného uvoľňovania plynu. U nitro-, nitrózo- a sulfozlúčenín grafická metóda v mnohých prípadoch umožňuje nám rozlíšiť množstvo plynu odpovedajúce aktívnemu vodíku od reakcii interferujúcej nitro-, nitrózo- alebo sulfokupiny, ktoré s tetrahydridohlinitanom lítym reagujú za uvoľňovania plynu.

Literatúra

1. Majer P., Jureček M., Grafická metóda k plynomernému stanoveniu aktívneho vodíka, Chem. zvesti v tlači.
2. Souček M., Chem. listy 50, 323 (1956).
3. Knorr L., Liebig Annalen 301, 14 (1898).

Do redakcie dodané 18. II. 1963

Adresa autorov:
Katedra analytickej chémie prírodovedeckej fakulty
univerzity Komenského
Bratislava, Šmeralova 2

Установление активного водорода графическим методом с литиумалюминийгидридом в N-этилморфолине в ди-н-бутилэфире

П. Майер, Д. Войводова

Резюме

В работе были изучены некоторые типы веществ с целью исследования более широкого использования графической оценки результатов газомерного установления активного водорода с литиумалюминийгидридом в N-этилморфолине и в ди-н-бутилэфире как растворителя. Из процесса реакционных кривых было обнаружено, что обыкновенные спирты, фенолы, нафтолы, карбоновые кислоты, эвентуально и взаимно комбинированные приведенные функциональные группы реагируют, быстро уводя газ квантитативного действительным числом активных водородов, если вещество и продукт реакции, эвентуально хотя бы продукт реакции растворим в приведенных растворителях. Амины в ди-н-бутил эфире реагируют двумя активными водородами в отличие в N-этилморфолине первичный водород аминогруппы реагирует при быстром уволнении газа, прочем вторичный водород реагирует при постепенном уволнении газа. У нитро-, нитрозо-, и сульфо соединениях графический метод в многих случаях позволяет нам различить количество газа, соответствующее активному водороду от реакции интерферирующей нитро-, нитрозо-, или сульфо группы, которые с литиумалюминийгидридом, реагируют уводя газ.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs mittels der graphischen Methode mit Lithiumaluminiumhydrid im Medium von N-Äthylmorpholin und D-n-butyläther

P. Majer, D. Vojvodová

Zusammenfassung

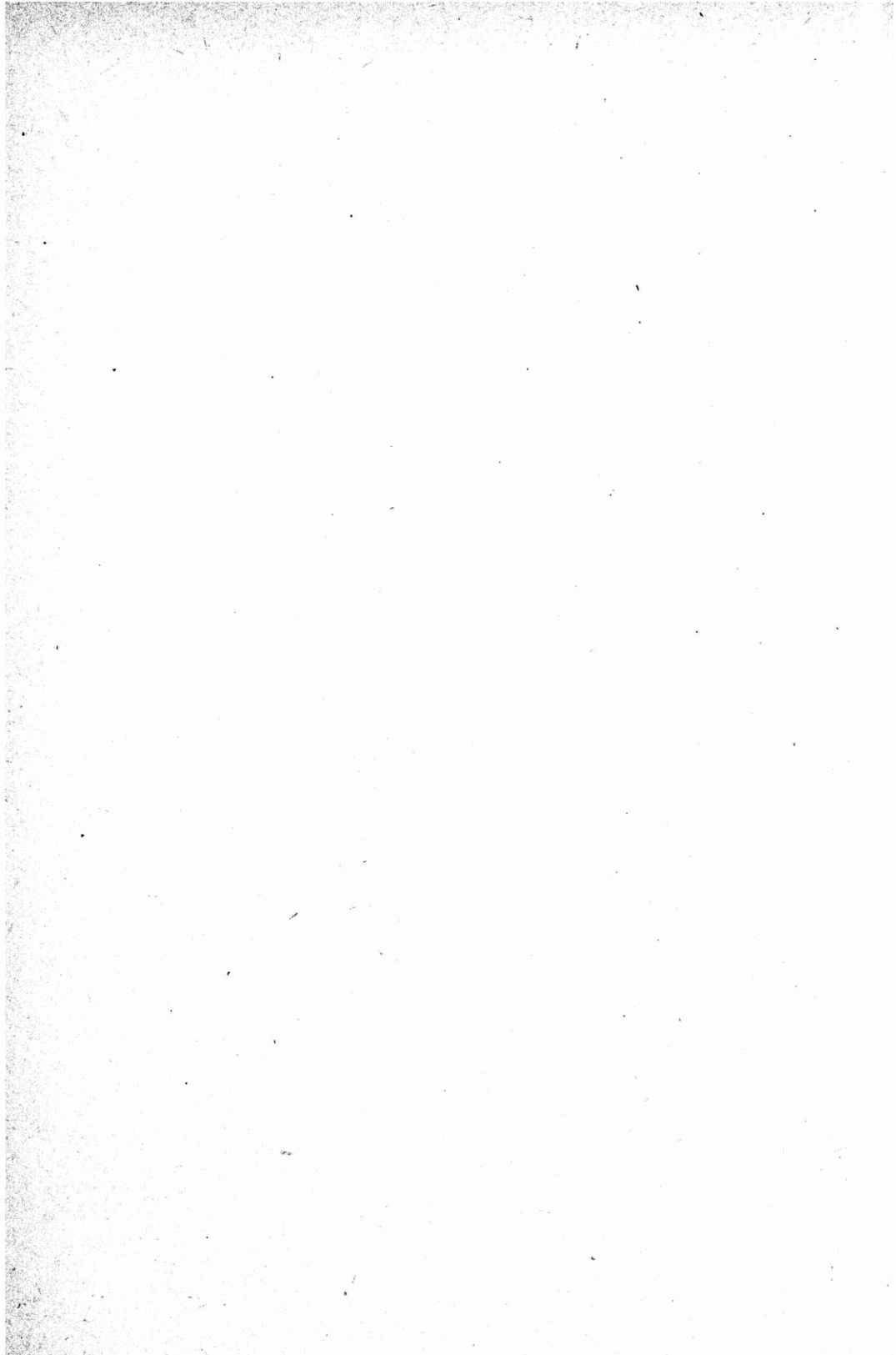
In der vorliegenden Arbeit wurden einige Typen von Stoffen zwecks Überprüfung einer breiteren Nutzbarmachung der graphischen Auswertung der Ergebnisse der gasometrischen Bestimmung von aktivem Wasserstoff mit Lithiumaluminiumhydrid im Medium von N-Äthylmorpholin und D-n-butyläther als Lösungsmittel einem Studium unterworfen. Aus dem Verlauf der Reaktions-

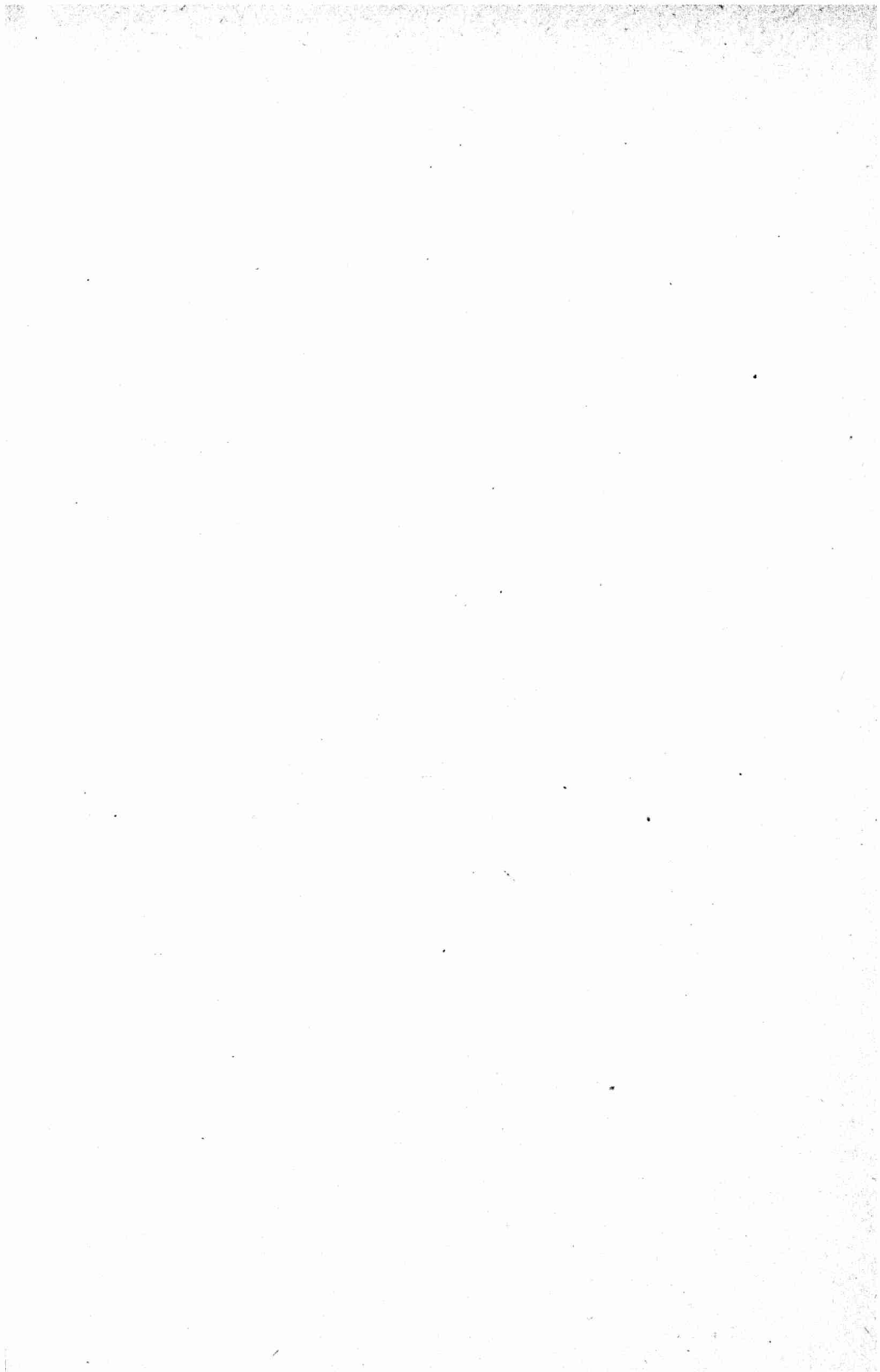
kurven wurde festgestellt, daß einfache Alkohole, Phenole, Naphthole, Carbonsäuren, gegebenenfalls auch wechselseitig kombinierte angeführte funktionelle Gruppen unter rascher Gasentwicklung quantitativ mit der tatsächlichen Anzahl der aktiven Wasserstoffatome reagieren, falls der Stoff und das Reaktionsprodukt, gegebenenfalls zumindest das Reaktionsprodukt, in den angeführten Lösungsmitteln löslich sind. In Di-n-butyläther reagieren Amine mit zwei aktiven Wasserstoffatomen, demgegenüber reagiert in N-Äthylmorpholin das primäre Wasserstoffatom der Aminogruppe unter rascher Freimachung von Gas, während das sekundäre Wasserstoffatom unter allmählicher Freisetzung von Gas reagiert. Die graphische Methode ermöglicht es, bei Nitro, Nitroso- und Sulfoverbindungen in vielen Fällen die Gasmenge zu unterscheiden, die dem aktiven Wasserstoff von den Reaktionen der interferierenden Nitro, Nitroso- und Sulfogruppe entspricht, die mit Lithiumaluminiumhydrid unter Freisetzung von Gas reagieren.

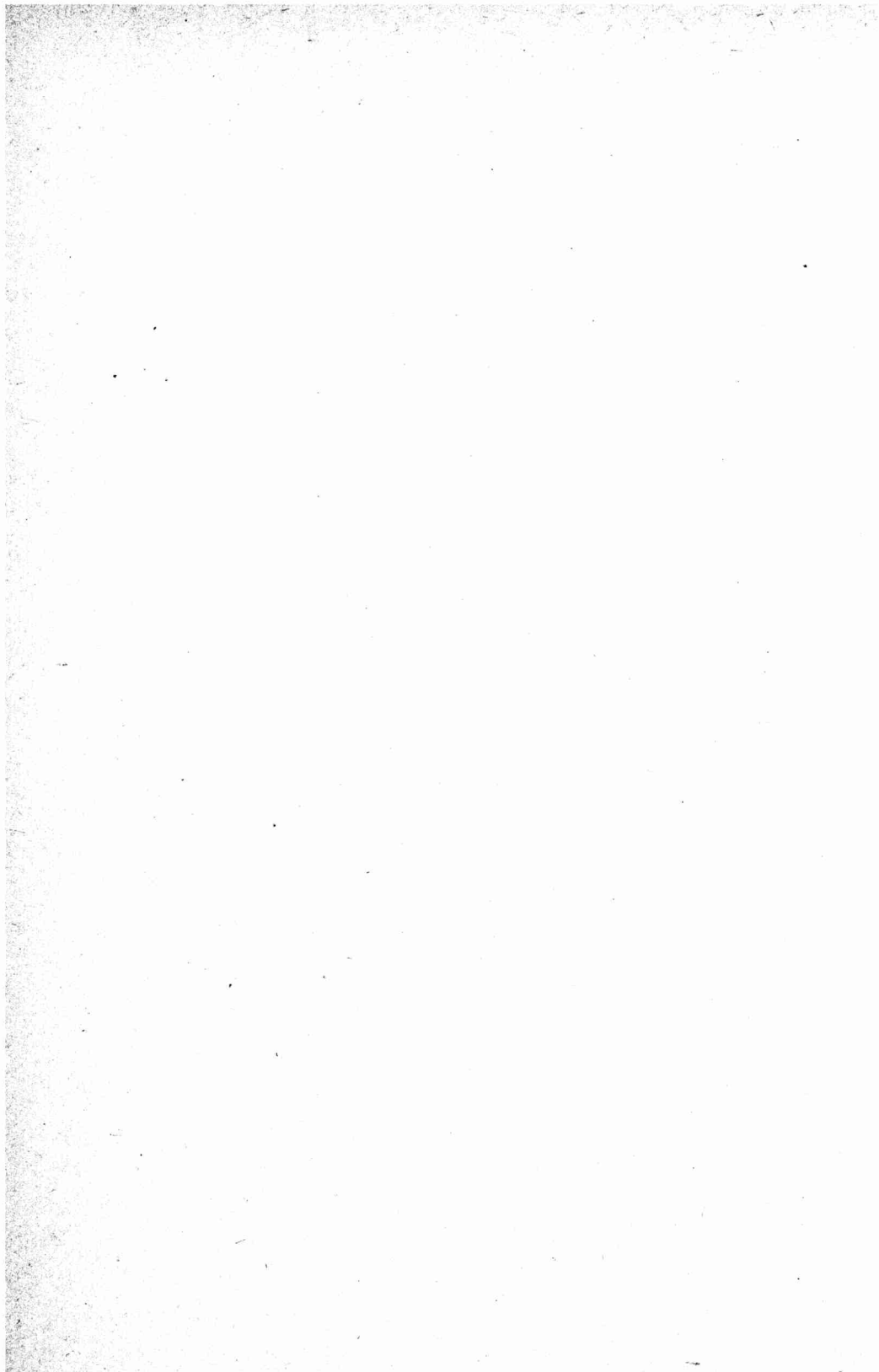
ACTA FACULTATIS
RERUM NATURALIUM UNIVERSITATIS COMENIANAE
CHIMIA

Vydalo Slovenské pedagogické nakladateľstvo v Bratislave — Schválené výmerom SNR-OŠK č. 2058/I-1963 — Náklad 720 — Rukopis zadaný 23. októbra 1963 — Vytlačené vo februári 1964 — Papier 5153-01, 70 × 100, 70 g — Tlačil TISK, knižní výroba, n. p., Brno, provoz 1 — Tlačené zo sadzby MONOTYPE, písmom Times — STD K-10*41046

Celý náklad prevzala Ústredná knižnica FFUK Moskovská 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 zdražuje 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 priehľadnom 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 stlpcové 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.

O B S A H

Masár J.: Sorpcia benzénových a vodných pár upraveným bentonitom z Kuzmíc	561
Furdík M., Dzurilla M., Toma Š., Suchý J.: O derivátoch ferocénu (IX). Syntéza nových derivátov na báze ferocénaldehydu	569
Furdík M., Gvozďjaková A.: O synergetikách pyretra (XII). Príspevok k Hantzschovej syntéze derivátov dihydropyridínu na báze piperonalu	581
Hrnčiar P., Zacharová D.: O ftalidoch a indandiónoch-(1,3) (XVII). Štúdium 2-fenyl-5 (aza)indandiónu-(1,3) vo viditeľnej a v UV oblasti, stanovenie disociačnej konštanty a indikátorovej konštanty	587
Majer P., Vojvodová D.: Stanovenie aktívneho vodíka grafickou metódou tetrahydridohlinitanom lítym v N-etyl-morfolíne a v di-n-butyléteri	599
Масар Й.: Сорбция бензольных и водяных паров, приспособленным бентонитом из Кузмиц	568
Фурдик М., Дзурилла М., Тома Ш., Сухи Й.: О дериватах ферроцена (IX). Синтез новых дериватов из основания ферроценальдегида	578
Фурдик М., Гвоздякова А.: О синергетиках пиретра (XII). Статья к синтезу Ганча дериватов дигидропиридина на основании пиперонала	586
Грнчар П., Захарова Д.: О фталидах и индандионах-(1,3) (XVII). Изучение 2-фенил-(аза)индандиона-(1,3) в видимой и в UV области, определение константы диссоциации и индикаторной константы	598
Майер П., Войводова Д.: Установление активного водорода графическим методом с литиумалюминийгидридом в N-этилморфолине в ди-н-бутилэфире	619
Masár J.: Sorption von Benzol- und Wasserdämpfen mittels aufbereiteten Bentonits aus Kuzmice	568
Furdík M., Dzurilla M., Toma Š., Suchý J.: Über Derivate der Ferrocens (IX). Synthese neuer Derivate auf der Basis des Ferrocenlaldehyds	579
Furdík M., Gvozďjaková A.: Über Synergisten des Pyrethrum (XII). Beitrag zur Hantzschens Dihydropyridinsynthese von Derivaten des Dihydropyridins auf der Basis von Piperonal	586
Hrnčiar P., Zacharová D.: Über Phthalide und Indandione-(1,3) (XVII). Studium des 2-Phenyl-5-(aza) indandions-(1,3) im sichtbaren und im UV-Bereich, Bestimmung der Dissoziationskonstante und der Indikator-konstante	598
Majer P., Vojvodová D.: Bestimmung des aktiven Wasserstoffs mittels der graphischen Methode mit Lithiumaluminiumhydrid im Medium von N-Athylmorpholin und D-n-butyläther	619