

Werk

Titel: Chimia

Jahr: 1964

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653_0009|log14

Kontakt/Contact

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

✉ info@digizeitschriften.de

{ACTA F. R. N. UNIV. COMEN. IX., 11., CHIMIA IX., 1965}

ACTA
FACULTATIS RERUM NATURALIUM
UNIVERSITATIS COMENIANAE

TOM. IX.

FASC. XI.

CHIMIA

PUBL. IX.

1965

SLOVENSKÉ PEDAGOGICKÉ NAKLADATELSTVO BRATISLAVA

REDAKČNÁ RADA

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

Prof. inž. M. FURDÍK
Doc. Dr. M. GREGUŠ, CSc.
Prof. Dr. J. A. VALŠÍK

REDAKČNÝ KRUH CHÉMIE

Prof. Dr. M. Dillinger
Doc. inž. P. Drienovský, CSc.
Prof. inž. M. Furdík
Doc. P. Hrnčiar, CSc.
Doc. J. Leška, CSc.

Doc. L. Kováč, CSc.
Doc. P. Majer, CSc.
Prof. inž. S. Stankoviánsky
Doc. V. Sutoris, CSc.
Doc. E. Treindl, CSc.

Просим обмена публикаций

Austausch von Publikationen erbeten

Prière d'échanger des publications

We respectfully solicit the exchange of publications

Se suplica el canje de publicaciones

Sborník Acta facultatis rerum naturalium universitatis Comenianae. Vydává Slovenské pedagogické nakladateľstvo v Bratislave, Sasinkova 5, čís. tel. 645-51. Povolilo Povereníctvo kultúry číslom 2265/56-1V/1. Tlač: Tisk, knižní výroba, n. p., Brno, provoz 1

Die Mikrobestimmung der Fluoriden im Pflanzenmaterial unter Anwendung der Mineralisation mit Perchlorsäure

S. STANKOVIANSKY, P. BIELY

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung der Fluoriden in Tee, und Pflanzproben, die mehr als 1 mg % Fluoride in der Trockensubstanz enthalten, beschrieben.

Diese Methode verwendet zum ersten Male zur Vorbereitung der Separation der Fluoriden durch Wasserdampfdestillation eine Mineralisation mit Perchlorsäure. Im Destillat werden die Fluoride massanalytisch mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_2$ unter Verwendung von Natriumalzarinsulfonat bei p/H 2,8 bestimmt.

Die Ausarbeitung einer Methode von Fluoridbestimmung im Harn unter Verwendung der Mineralisation mit Perchlorsäure (1) veranlasste uns diese Methode auch auf andere biologische Proben zu verwenden. Wir entschieden uns für Pflanzenmaterial, weil die Bestimmung der Fluoriden in Pflanzen ein wichtiger Faktor beim Studium des Einflusses von Fluoridexhalaten auf die Vegetation der Umgebung von Industrieuntersuchungen ist. Wir fanden auch keine Methode zur Fluoridbestimmung von Pflanzen in der Literatur, bei der das Pflanzenmaterial auf flüssiger Weise mineralisiert wird. Alle Methoden verwenden die alkalische Verbrennung der Proben, welche grundsätzlich zeitraubender ist, als es bei flüssigen Substanzen des biologischen Materials der Fall ist.

Experimenteller Teil

Der Gehalt an organischen Stoffen ist im Pflanzenmaterial grösser als im Harn und deshalb wählten wir, um die Gefahr von Explosionen zu beseitigen einen ähnlichen Mineralisationsvorgang den H. Gilman und Mitarbeiter (2) bei der Mineralisation organischer Verbindungen zur Siliziumbestimmung.

Trockenes Pflanzenmaterial wird im Mineralisationskolben mit einer kleinen Wassermenge gemischt, erwärmt und 72% HClO_4 hinzugefügt. In der Vorlage NaOH enthaltend werden alle Mineralisationsprodukte aufgefangen. Mit wachsender HClO_4 -Konzentration im Kolben, vergrössert sich das Oxydationsvermögen, so dass das Pflanzenmaterial nur allmählich mineralisiert wird und bei einer Konzentration von 72% HClO_4 ist die Mineralisation schon vorläufig beendet. Dieser Mineralisationsvorgang ist zwar gefahrlos, aber mit der Destillation der organischen Stoffe verbunden, was eine Trübung und Färbung der Vorlage zur Folge hat, weshalb wir einen anderen Vorgang ausarbeiteten.

Der Mineralisationsvorgang, der zur Fluoridbestimmung im Harn ausgearbeitet wurde (1), erwies sich auch für Pflanzenmaterial geeignet. Trockenes, fein zerriebenes

Pflanzenmaterial wird mit einer kleinen Menge destillierten Wassers gemischt und das Gemisch sehr vorsichtig in siedende Perchlorsäure bei 200–205 °C hinzugefügt. Die langsame Hinzugabe der Proben hat einen längeren Mineralisationsvorgang zur Folge, deshalb ist auch die HClO_4 -Menge, die in die Vorlage destilliert, grösser als beim Harn. Nur die Neutralisation der Lösung in der Vorlage bei Verwendung mit der minimalsten Laugenmenge zu erreichen, waren wir gezwungen die Mineralisationsprodukte in 4 N NaOH aufzufangen. Aus dem selben Grund wie beim Harn (1) wird nämlich der Vorlageinhalt nach der Mineralisation in den Kolben zurückgeführt, so dass es bei Verwendung einer Menge von Laugenlösung zur Siedepunktniedrigung des Gemisches kommen würde, tief unter 135 °C, der Destillationstemperatur.

Die hinzugefügte Probe wird schnell mineralisiert und die organischen Stoffe häufen sich in der HClO_4 nicht an. Es scheint, dass nur ein sehr geringer Teil schwerzersetztlicher Stoffe nicht quantitativ mineralisiert wird, so dass die Lösung nach Hinzugabe der ganzen Probe im Allgemeinen hellgelb bleibt. Fast bei jeder untersuchten Materialgruppe, konnten wir die Destillation einer kleinen Menge organischer Verbindungen feststellen, welche im Kühler kondensierten. Um ihren Übergang in die Vorlage zu verhindern wurde am Apparaturende eine Fritte eingesetzt. Im warmen Wasser sind diese Verbindungen löslich, deshalb muss man den richtigen Gang des Wasserkühlers verfolgen. Nach Vergleich der Ergebnisse nach der Mineralisation mit HClO_4 und nach der alkalischen Verbrennung wurde festgestellt, dass die Stoffe kein Fluor besaßen.

Prinzip der Methode

Das trockene Pflanzenmaterial wird mit 70–72 % HClO_4 mineralisiert. Aus demselben Kolben, in dem die Probe mineralisiert wurde, destilliert man die Fluoride mit Wasserdampf und nach Aufbereitung des Destillats werden sie massanalytisch mit einer $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung unter Verwendung des Natriumalizariumsulfonats als Indikator bestimmt.

Apparatur

Es wird eine Apparatur verwendet, die in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde (1), doch mit dem Unterschied, dass das Röhrchen, durch das man das Gemisch von Pflanzenmaterial und Wasser hinzufügt, einen grösseren Durchmesser (cca 3–4 mm) hat, damit es zu keiner Verstopfung kommt. Damit das Gemisch nicht in den Hals des Mineralisationskolben verspritzt wird, ist das erwähnte Röhrchen so verlängert, dass es bis 1,5–2 cm über der Fläche der Perchlorsäure reicht.

Reagenzien

70–72 % HClO_4 zur Mineralisation.
4 N NaOH zum Anfangen der Mineralisationsprodukte.
2 N NaOH.
 $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konz. zur Reduktion des Chlors.
2 N NaCl zur Regulation der Ionenstärke der titrierten Lösung.
2 N und 0,1 N HCl zur Regulation des pH der titrierten Lösung.
0,02 % Lösung des Natriumalizariumsulfonats als Indikator
0,004 N $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ mit pH = 2,8
Standardlösung des NaF enthaltend 10 μgF —'/ml.

Analytischer Vorgang

In den Mineralisationskolben werden 20 ml 70–72 % HClO_4 hinzugefügt, in den Eiusstrichter des Röhrchens einige ml destillierten Wassers und man schüttet einen Teil der trockenen auf Pulver zerriebenen Probe und in die Vorlage werden 10 ml 4 N NaOH pipettiert. Kleine Einwaagen von 0,05–0,2 g werden auf ein Mal in den Eiusstrichter geschüttet. Die Perchlorsäure wird auf 200–205 °C erwärmt und mit Hilfe einer Injektionsspritze beginnt man das Gemisch des Pflanzenmaterials mit Wasser tropweise hinzuzufügen. Nach jedem Tropfen warten wir, bis der Teil der hinzugefügten Probe mineralisiert wird. In den leeren Eiusstrichter werden wieder einige ml destillierten Wassers hinzugefügt und der weitere Teil der Einwaage hinzugegeben. Die Preparatur wird im Interwall 195–205 °C erhalten. Die Proben-teile an den Wänden des Eiusstrichters und des Röhrchens werden qualitativ mit 10 ml konzentrierter HClO_4 abgespült. Schliesslich wird der Trichter mit einer kleinen Menge Wassers gespült. Im Falle, dass auch dann ein Teil der Probe im Röhrchen kleben bleibt, wird mit einigen Tropfen 2 N NaOH ausgewaschen. Der Mineralisa-tionskolben wird weiter erwärmt, bis sein Inhalt farblos event. helgelb wird.

Die Mineralisationszeit hängt von der Grösse der Einwaage ab. Bei Einwaagen 0,1–0,5 g beträgt Sie maximal 15–20 Minuten, bei Einwaagen 0,8–1,0 g cca 30 Minuten. Bei grösseren Einwaagen kann es vorkommen, dass 10 ml 4 N NaOH nicht zur Neutralisation der überdestillierten HClO_4 genügt.

Nach beendigung der Mineralisation wird die Lösung aus der Vorlage in den Kolben zurückgegossen und die Fluoride werden mit Wasserdampf bei 136 ± 2 °C destilliert. Nach Entfernung des freien Chlors mit Hilfe von Hydrazinhydrat werden die Fluoride titrimetrisch mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ mit Hilfe des Natriumalizarinsulfats bei $\text{pH} = 2,8$ titriert. Die genaue Beschreibung und Begründung des analytischen Vor-gangs nach Beendigung der Mineralisation sind in der vorhergehenden Arbeit beschrieben (1).

Ergebnisse und Diskussion

Die Reproduzierarbeit der Ergebnisse

Die Reproduzierarbeit der Ergebnisse dieser von uns ausgearbeiteten Methode prüften wir bei der Probe eines Grusinischen Tees. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben. Der durchschnittliche Wert der Blindprobe aus 5 Be-stimmungen bei Verwendung von 10 ml NaOH war $8,3 \mu\text{gF}^-$.

Der Durchschnittswert der Fluoride im Grusinischen Tee war nach 11 Analysen $21,3 \text{ mg } \%$. Die durchschnittliche Streuung der Ergebnisse vom Mittelwert ist $\pm 7 \%$. In Anbetracht der praktischen Forderungen zur Bestimmung der Fluoriden in Pflanzen, kann man diese Streuung als zufriedenstellendes Mass der Reproduzierbar-keit der Ergebnisse betrachten.

Die Kontrolle der Richtigkeit der gewonnenen Ergebnisse

Die Richtigkeit der Ergebnisse überprüften wir bei einigen Arten des Pflanzen-materials mit der Methode nach S. Gericke und B. Kurmies (3) bei der die Proben mit CaO verbrannt werden. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 2 angeführt. Der Gehalt an Fluoriden im Grusinischen Tee nach der Mineralisation mit HClO_4 ist in der Tabelle als Mittelwert von 11 Analysen (aus Tab. 1) angeführt. Die Proben No. 3, 4 und 5 sind aus der Umgebung der Aluminiumfabrik in Žiar n. Hronom.

Tabelle 1

Ergebnisse der Fluoridbestimmung in Proben vom Grusinischen Tee

Versuchsnummer	Teeinwaage in g	Standardzugabe $\mu\text{g F}^-$	Nachgewiesene Gesamtmenge $\mu\text{g F}^-$	Nachgewiesene Menge $\mu\text{g F}^-$ im Tee	F- Gehalt im Tee in mg %
1	0,05		19,7		22,8
2	0,05	20	38,8	11,4	19,4
3	0,10		32,8	9,7	24,5
4	0,10		31,2	24,5	22,9
5	0,10	20	46,4	22,9	18,1
6	0,10	20	49,6	18,1	21,3
7	0,20		55,3	21,3	23,5
8	0,20		50,4	47,0	21,0
9	0,40		85,0	42,1	19,2
10	0,40		93,8	76,7	21,4
11	0,40		90,8	85,5	20,8

Die Ergebnisse, die wir bei denselben Proben mit zwei prinzipiell verschiedenen Methoden erhielten, sind verhältnismässig in gutem Einklang, was ein Beweis dafür ist, dass nach Mineralisation mit der Perchlorsäure der wirkliche Gehalt der Fluoriden im mineralisiertem Material bestimmt wird.

Die Methode ist aber nur verwendbar bei Pflanzenmaterial mit höherem Fluoridgehalt und aus zeitlichen Gründen und Sicherheitsgründen erlaubt sie nur Analyse von Maximal 1 g trockener Probe. Die Mineralisation von Grammeinwaagen dauert cca 30 Minuten, was eine verhältnismässig lange Zeitdauer ist, so dass die Analyse grösserer Einwaagen gegenüber den Methoden der alkalischen Verbrennung nur

Tabelle 2

Vergleich der Ergebnisse, erhalten nach Mineralisation auf nassem und trockenem Wege

Probenummer	Pflanzenmaterialsorte	Mineralisation mit HClO_4			Alkalische Verbrennung		
		Einwaage in g	F- μg in der Einwaage	F- Inhalt in mg %	Einwaage in g	F- μg in der Einwaage	F- Inhalt in mg %
1	Grusinischer Tee			21,3	0,30	57,2	19,0
2	Asiatische Tee-Mischung				0,20	40,6	20,3
		0,20	16,7	8,35			
		0,20	17,7	8,85	0,20	16,6	8,3
		0,80	75,0	9,30	0,50	50,2	10,6
3	Gras	0,10	67,0	67,0	0,10	76,3	76,3
		0,05	33,2	66,4	0,05	36,4	72,8
4	Klee	0,10	10,7	10,7	0,10	12,5	12,5
		0,20	22,6	11,3	0,20	23,8	11,9
5	Weizen (Körner)	0,20	2,7	1,32			
		0,50	4,1	0,82			

minimale Vorteile hat. Als günstigste Einwaagen betrachten wir Proben von 0,05–0,5 g trockener Proben. Die Mineralisation dieser Einwaagen dauert 10–20 Minuten und die komplette Bestimmung der Fluoride 40–50 Minuten. Aus der Tabelle 2 kann man schliessen, dass die Minimale Menge bestimmbarer Fluoride in einer 1 g Einwaage etwa 10 µg ist, so dass diese Methode nur zur Bestimmung von Fluoriden in trockenen Proben mit höheren Gehalten als 1 mg % benützbar ist.

Nach Angaben der Literatur (4) gehören zu solchem Pflanzenmaterial alle Teesorten und Pflanzensorten, in der Umgebung von Industrieunternehmungen mit Fluorexhalaten in einer Entfernung von 3–4 km. Diese Methode ist gerade zur Analyse dieses Materials geeignet.

Die Verbreitung dieser Methode auf alle Arten des Pflanzenmaterials wurde von uns nicht untersucht. Nach unseren Erfahrungen können wir vorraussehen, dass die angeführte Mineralisation mit HClO_4 nicht mit Vorteil bei einem Material mit niedrigerem Gehalt als 1 mg % verwendet werden kann.

Ob diese Methode bei Proben, die Pflanzenfette und Öle enthalten, verwendbar sein wird, hängt von der Lösung einer gefahrlosen Mineralisation von Stoffen dieser Art mit HClO_4 ab.

Wir müssen bemerken, dass die Mineralisation des Pflanzenmaterials mit Perchlorsäure nicht so gefahrlos ist als die Mineralisation des Harns. Explosionen können durch sorgfältiges Zermahlen auf Pulverform und sorgfältiges Hinzufügen der Wassersuspensionen in siedende HClO_4 in sehr kleinen Portionen ausgeschlossen werden. Während unserer Arbeit verzeichneten wir nur eine Explosion nach einmaliger unachtsamer Hinzufügung einer Suspension von cca 0,2 g Probe. Deshalb empfehlen wir auch bei Einhaltung aller Sicherheitsmassnahmen mit Schutzschild zu arbeiten.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung der Fluoriden in Tee und Pflanzenproben, die mehr als 1 mg % Fluoride in der Trockensubstanz enthalten, beschrieben.

Diese Methode verwendet zum ersten Male zur Vorbereitung der Separation der Fluoriden durch Wasserdampfdestillation eine Mineralisation mit Perchlorsäure. Im Destillat werden die Fluoride massanalytisch mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_2$ unter Verwendung von Natriumalzarinsulfonat bei pH 2,8 bestimmt.

Literatur

1. Stankoviánsky S., Biely P., Chem. zvesti 19, (1965)
2. Gilman H., Clark R. N., Wiley R. E., Diehl H., J. Am. chem. Soc. 68, 2728 (1964)
3. Gericke S., Kurmies B., Z. anal. Chem., 132, 335 (1951)
4. Bredermann G., Biochemie und Physiologie des Fluors, Akademie Verlag, Berlin 1956

Adresse der Autoren:

Prof. Ing. Samo Stankoviánsky
prom. Chemiker Peter Biely

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Kómenský-Universität in Bratislava, Šmeralova 2

Mikrostanovenie fluoridov v rastlinnom materiáli s využitím mineralizácie kyselinou chloristou

S. STANKOVIANSKY, P. BIELY

Súhrn

Opisuje sa nová metóda stanovenia fluoridov v čaji a v rastlinných vzorkách, ktoré na sušinu obsahujú viac než 1 mg % fluoridov. Metóda prvýkrát využíva na prípravu vzorky na separáciu fluoridov destiláciou vodnou parou mineralizáciu kyselinou chloristou. V destiláte sa fluoridy stanovujú titračne s $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ na alizarínsulfonan sodný pri $\text{pH} = 2,8$.

Микроопределение флуоридов в Растительном материале с использованием минерализации хлористой кислотой

С. СТАНКОВИАНСКИЙ, П. БИЕЛИ

Резюме

Описывается новый метод определения флуоридов в чае и в растительных пробах, которые на сухой вес содержат больше, чем 1 мг % флуоридов. Метод в первые использует на приготвление пробы к отделению флуоридов дестилицией водяным паром минерализацию хлористой кислотой. В дестилате флуориды определяются титрацией с $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ на ализарин сернистонатриевую соль при $\text{pH} = 2,8$.

Über Phthalide und Indan-1,3-dione (XIX)
Die Synthese der Derivate des Phthalids und Indan-1,3-dions
auf der Basis der 5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthyl-essigsäure
und ihres β -Analogons

M. FURDÍK, V. BÍLIK, P. HRNČIAR

Anschliessend an vorhergehende Arbeiten (1–4) welche die Herstellung des 2-(α -Naphthyl)indan-1,3-dions, seines β -Analogons und ihrer Derivate über die entsprechenden Phthalide zum Gegenstand hatten, hat diese Arbeit folgende Zielsetzung: die Herstellung von Derivaten des 2-(α -Naphthyl) und 2-(β -Naphthyl)indan-1,3-dions mit strukturellen Änderungen am Naphthalenskelett, konkret von Derivaten mit unsubstituiertem tetrahydrogeniertem Benzenring des Naphthalenskeletts, um die Antikoagulantswirksamkeit dieser Derivate mit dem 2-(α -Naphthyl)indan-1,3-dion und dem 2-(β -Naphthyl)indan-1,3-dion zu vergleichen. Die Arbeit ist ein Beitrag zur Aufklärung der Beziehungen der chemischen Struktur der Indandione und ihrer Antikoagulationswirksamkeit.

Experimenteller synthetischer Teil
(5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthal) phthalid (I)

Im Reaktionskolben erhitzen wir 8,6 g (0,058 Mol) Phthalsäureanhydrid auf 230–240 °C während 15 Minuten um die eventuell anwesende Phthalsäure zu dehydratisieren. Wir fügen 11,03 (0,058 Mol) α -Tetrylessigsäure und 0,4 g frisch umgeschmolzenes Kaliumazetat hinzu. Das Reaktionsgemisch wird auf 250–255 °C erhitzt und diese Temperatur unter Rühren 7 Stunden aufrechterhalten. Dann wird das Reaktionsgemisch auf etwa 90 °C Abgekühlt und in 60 ml Äthylalkohol gegossen. Das abgeschiedene Rohprodukt wird abfiltriert und in 40 ml Benzen aufgelöst. Das nichtreagierte Phthalsäureanhydrid das im Benzen unlöslich ist, wird abfiltriert und das Benzen aus der Lösung abdestilliert. Durch Umkristallisation des Rückstandes aus Äthylalkohol erhalten wir 11,4 g α -(5,6,7,8-Tetrahydronaphthal)phthalid, was 71,3 % der theoretischen Ausbeute entspricht. Durch weitere Kristallisation aus Äthylalkohol erhalten wir gelbbraune plattenförmige Kristalle mit Schm. p. 151–153 °C (Kofler).

Analyse

Für $C_{19}H_{16}O_2$ (M = 276,34)

Berechnet: 82,58 % C, 5,83 % H

Gefunden 82,71 % C 5,62 % H

(5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthal)phthalid (II)

Der Herstellungsvorgang entspricht dem oben für das α -Analogen beschriebenen Vorgange.

Einwaage der Reaktanten: 8,6 g (0,058 Mol) Phthalsäureanhydrid, 11,03 g (0,058 Mol) β -Tetrylessigsäure und 0,4 g frisch umgeschmolzenes Kaliumazetat. Nach der ersten Kristallisation erhalten wir 12,1 g β -(5,6,7,8-Tetrahydronaphthal)phthalid was 75,5 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

Durch Umkristallisation aus Äthylalkohol erhalten wir bräunliche orangefarbige nadelförmige Kristalle mit Schmp. 156–156 °C (Kofler).

Analyse

Für $C_{19}H_{16}O_2$ (M = 276,34)

Berechnet: 82,58 % C, 5,83 % H

Gefunden: 82,54 % C, 5,76 % H

2-(5, 6, 7, 8-Tetrahydro- α -naphthyl)indan-1,3-dion (III)

Wir lösen 5 g (0,018 Mol) (5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthal)phthalid in 150 ml wasserfreien Methylalkohol und fügen 0,6 g (0,026 g-Atom) Natrium in kleinen Stücken hinzu und erhalten das Reaktionsgemisch während 2 Stunden in Siedehitze. Dann kühlen wir das Reaktionsgemisch auf die Laboratoriumstemperatur ab, filtrieren und säuren mit Salzsäure (1 : 1 verdünnt) an, waschen mit Wasser aus und kristallisieren nach Trocknung aus Äthylalkohol um. Wir erhalten 4,7 g als Produkt, was 95 % der theoretischen Ausbeute entspricht. Nach der zweiten Umkristallisierung aus Äthylalkohol fallen gelbliche nadelförmige Kristalle des 2-(α -Tetryl)indan-1,3-dions aus mit Schmp. 202–204 °C (Kofler) unter Zersetzung.

Analyse

Für $C_{19}H_{16}O_2$ (M = 276,34)

Berechnet: 82,58 % C, 5,83 % H

Befunden: 82,75 % C, 5,60 % H

2-(5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthyl)indan-1,3-dion (IV)

Der Herstellungsvorgang entspricht prinzipiell dem Vorgang für das α -Analogon (III).

Einwaage der Reaktanten: 5 g (0,018 Mol) (5, 6,7,8-Tetrahydro- β -naphthal)phthalid, 0,6 g (0,26 g-Atom) Natrium. 4,6 g Ausbeute des Produkts entspricht 93 % der Theorie. Nach der zweiten Umkristallisierung aus Äthylalkohol erhalten wir rosagoldfarbige nadelförmige Kristalle des 2-(β -Tetryl)indan-1,3-dions mit Schmp.

Analyse

Für $C_{19}H_{16}O_2$ (M = 276,34)

Berechnet: 82,58 % C, 5,83 % H

Gefunden: 82,66 % C, 5,68 % H

2-Methyl-2-(5,6,7,8-tetrahydro- β -naphthyl)indan-1,3-dion (V)

Wir lösen 5 g (0,018 Mol) (5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthal)phthalid in 70 ml absoluten Äthylalkohol und geben 1 g Natrium in kleinen Stücken hinzu und nach dem dieses reagiert hat, refluxieren wir das Reaktionsgemisch 2 Stunden. Dann geben wir 2,85 g (0,021 Mol) Methyljodid hinzu und erhalten die Siedetemperatur

nach 6 Stunden. Wir destillieren 20 ml Alkohol ab und filtrieren noch heiss. Aus dem Filtrat fallen nach dem Stehen gelbliche nadelförmige Kristalle aus, deren Schmp. 113–113,5 °C (Kofler) ist.

Analyse

Für $C_{20}H_{18}O_2$ (M = 290,36)

Berechnet: 82,72 % C, 6,25 % H

Gefunden: 82,57 % C, 6,25 % H

2-Benzyl-2-(5,6,7,8-tetrahydro- β -naphthyl)-indan-1,3-dion (VI)

Der Vorgang ist identisch mit der Herstellung der Verbindung V. Einwaage der Reaktanten 4 g (0,015 Mol) (5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthal)phthalid, 2 g (0,016 Mol) Benzylchlorid, 1 g metallisches Natrium. Die Ausbeute der Verbindung 3,8 g entspricht 71,7 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid erhalten wir gelbliche nadelförmige Krystalle mit Schmp. 152–152 °C (Kofler).

Analyse

Für $C_{26}H_{22}O_2$ (M = 366,44)

Berechnet: 85,21 % C, 6,59 % H

Gefunden: 85,03 % C 6,47 % H

o-Karboxyphenyl- α -tetrylmethylketon (VII)

Im Reaktionskolben wird ein Reaktionsgemisch aus 5 g (0,018 Mol) (5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthal)phthalid, 100 ml 96 % Äthylalkohol, 100 ml Wasser und 2 g Natriumhydroxyd unter Reflux 2 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch mit Salzsäure (1 : 1 verd) neutralisiert und der Alkohol zum Grossteil abdestilliert. Der Rückstand wird mit Salzsäure auf pH = 3 angesäuert. Es fällt eine ölige Substanz aus, die wir in wässriger Lösung von Natriumbicarbonat lösen. Aus der Lösung wird die ölige Substanz nochmals ausgefüllt, die nach 15 Minuten erstarrt. Die Substanz wird aus Benzen-Benzin (1 : 1) unkrystallisiert. Wir erhalten 2,4 g farblose Kristalle mit Schmp. 175–176 °C (Kofler) was einer theoretischen Ausbeute von 45,5 % entspricht.

Analyse

Für $C_{19}H_{18}O_3$ (M = 294,36)

Berechnet: 77,62 % C 6,16 % H

77,83 % C 6,02 % H

o-Karboxyphenyl- β -tetrylmethylketon (VIII)

Der Vorgang ist prinzipiell identisch mit der Herstellung des α -Analogons (VII). Einwaage des (5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthal)phthalids : 5 g (0,018 Mol).

Nach Umkrystallisierung aus Benzen-Benzin (1 : 1) erhalten wir 2,5 g farblose Kristalle mit Schmp. 112–113 °C (Kofler), was einer theoretischen Ausbeute von 47,5 % entspricht.

Analyse

Für $C_{19}H_{18}O_3$ (M = 294,36)

Berechnet: 77,52 % C, 6,18 % H

Gefunden: 77,78 % C, 6,44 % H

Experimenteller spektraler Teil

Die Ultravioletten Spektren von 2-(α -Naphthyl)- und 2-(β -Naphthyl)indan-1,3-dionen und ihrer α -Tetryl und β -Tetrylanalogen wurden mit dem Universalspektrophotometer Zeiss in methylalkoholischen Lösungen bei Konzentrationen 10^{-4} – 10^{-5} M/l der untersuchten Stoffe gemessen.

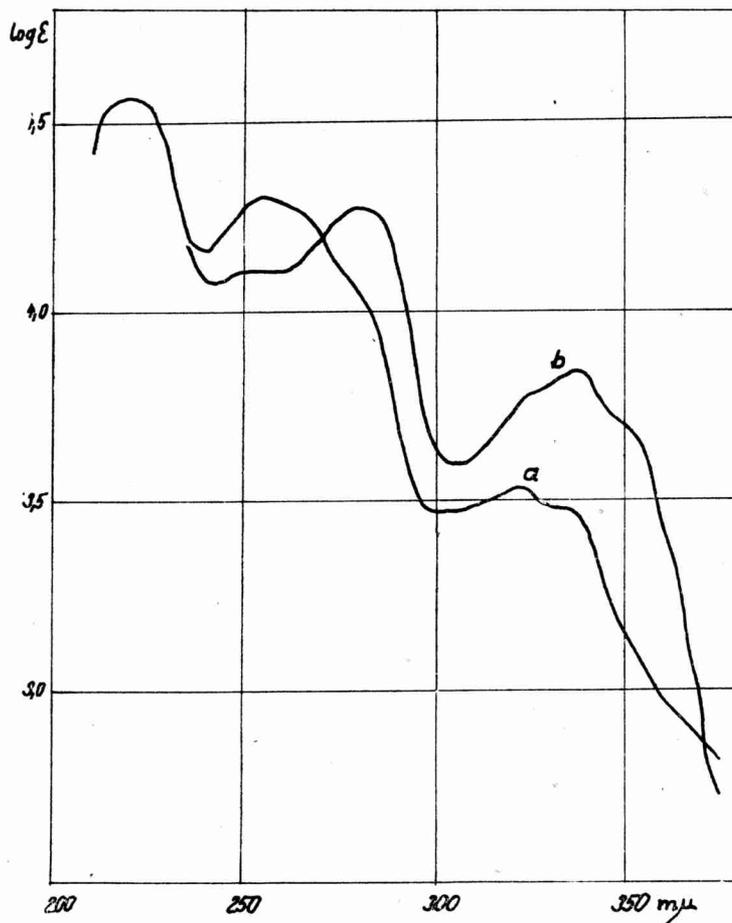


Bild 1.

$a = 2$ -(5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthyl)indan-1,3-dion. $b = 2$ -(5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthyl)indan-1,3-dion

Ergebnisse und Diskussion

Die Ausgangsreaktanten: α -Tetrylessigsäure und β -Tetrylessigsäure, nötig zur Herstellung der entsprechenden Phthalide, synthetisierten wir nach Angaben der Literatur. Bei dem α -Derivate reduzierten wir die α -Naphthylelessigsäure selektiv mit Raney-Nickellegierung im wässrigen Milieu zu dem Na-Salz der 5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthylelessigsäure, aus dem wir durch Hinzufügung von verdünnter Salz-

säure die freie Säure erhielten (5). Bei der Synthese des β -Analogons diente uns das Tetralin als Ausgangsstoff, aus dem wir durch Chlormethylierung (6) 5,6,7,8-Tetrahydro- β -chlormethylnaphthalen erhielten, welches wir in zwei weiteren Stufen der Synthese laut in das (7) entsprechende Nitril und durch Hydrolyse in die 5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthylelessigsäure überführten.

Aus diesen Tetrylessigsäuren stellten wir durch die Perkin-Synthese unter Verwendung von Phthalsäureanhydrid und Kaliumazetat als Katalysator die entsprechenden Phthalide her, u. zw. (5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthal)phthalid und (5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthal)phthalid. Temperatur und Dauer der Kondensation waren in beiden Fällen gleich (250–255 °C) und die Ausbeute ein wenig über 70 % der theoretischen (Verbindung I u. II).

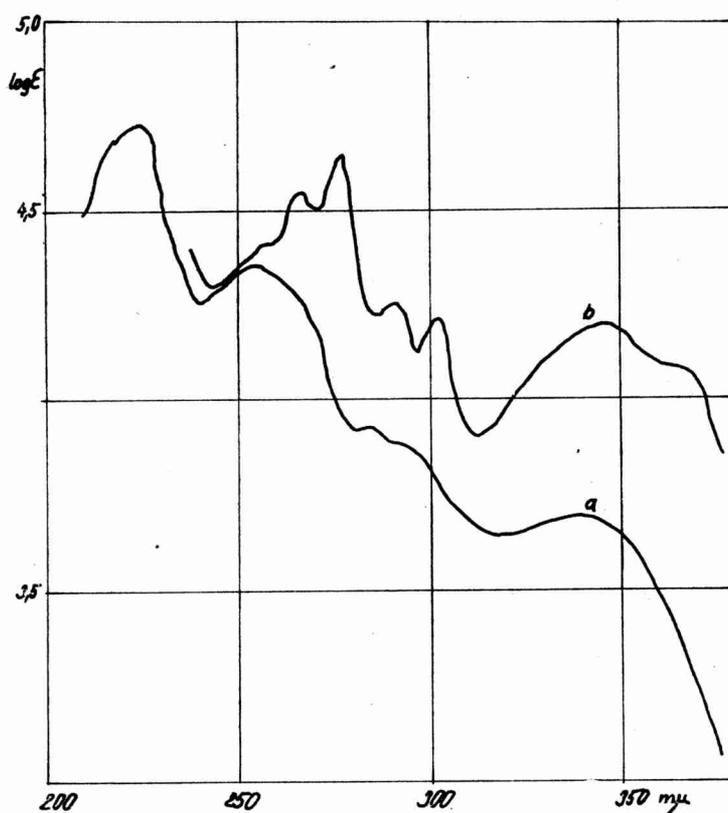
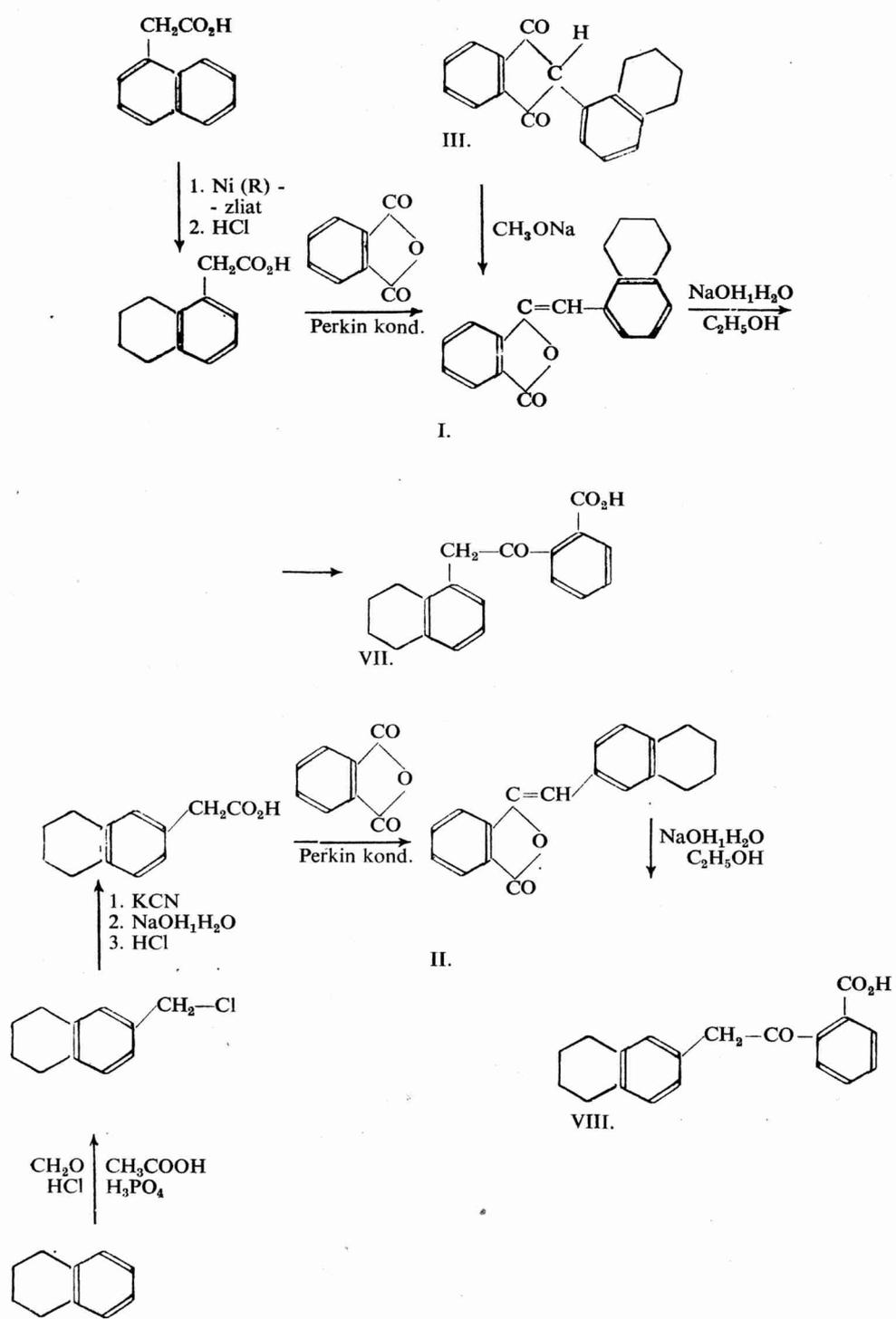
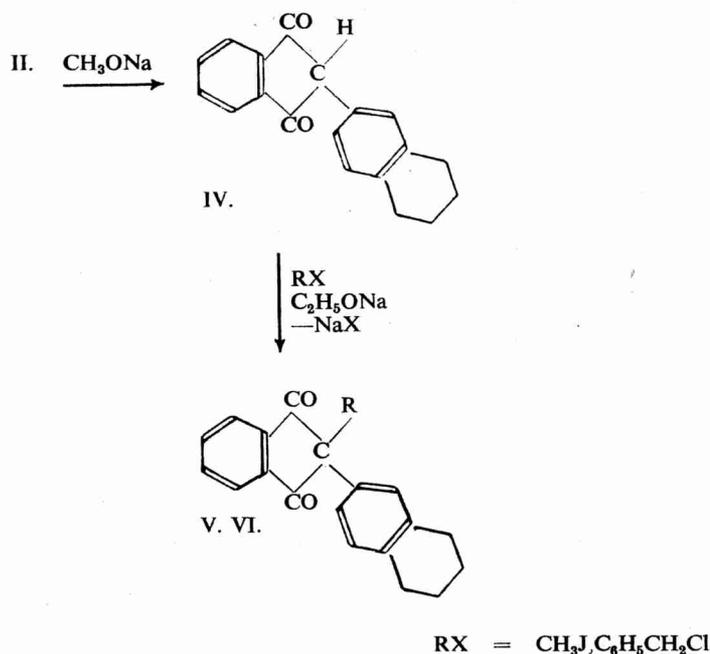


Bild 2.
a = 2-(α -naphthyl)indan-1,3-dion. *b* = 2-(β -naphthyl)indan-1,3-dion

Die Umlagerung der Phthalide in Indandione: 2-(5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthyl)- und 2-(5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthyl)indan-1,3-dion wurden im methylalkoholischen Milieu unter katalytischer Einwirkung von Natriummethylalkoholat mit hohen Ausbeuten (um 95 % der theoretischen) für das α - und β -Derivat erhalten (Verbindungen III und IV).

Auf der Basis des Natriumsalzes des 2-(5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthyl)indan-1,3-dions stellten wir im äthylalkoholischen Milieu durch Einwirkung von Methyljodid das entsprechende 2-Methyl-derivat (Verbindung V) und durch Einwirkung





Schema 1

von Benzylchlorid das 2-Benzylderivat (Verbindung VI) mit Ausbeuten etwas über 70 % der theoretischen her.

Im wasser-alkalischen Milieu stellten wir durch alkalische Spaltung aus dem α -Tetral- und dem β -Tetmalphthalid d. i. aus den Verbindungen I und II das o-Karboxyphenyl- α -(tetryl)methylketon und sein β -Analogen her (Verbindungen VII und VIII).

Bei der Untersuchung der UV-Spektren der 2-(α -Naphthyl)- und 2-(β -Naphthyl)-indandionen konnten wir beim Vergleich mit den entsprechenden Tetrylderivaten (Bild 1 und 2) folgendes konstatieren.

Für das 2-(5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthyl) indan-1,3-dion und das 2-(α -Naphthyl) indan-1,3-dion ist die Verschiebung der Absorptionsmaxima im Bereich 240 – 290 m μ zu kürzeren Wellenlängen im Vergleich zu den β -Analogen charakteristisch. Die Verschiebung beträgt 20 – 25 m μ .

Die entsprechenden Maxima haben folgende Lage:

2-(α -Naphthyl)indan-1,3-dion	240 – 270 m μ
2-(5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthyl)indan-1,3-dion	245 – 265 m μ
2-(β -Naphthyl)indan-1,3-dion	260 – 280 m μ
2-(5,6,7,8-Tetrahydro- β -Naphthyl)indan-1,3-dion	270 – 290 m μ

Die Untersuchungsergebnisse der Antikoagulationswirksamkeit der hergestellten Tetrylindandionen vom Gesichtspunkte der Beziehungen zwischen Struktur und biologischer Wirksamkeit sind Gegenstand einer anderen Arbeit.

Für die sorgfältige Ausführung der Analysen danken wir Ing. J. Krsek, aus der analytischen Abteilung des Forschungsinstitutes für Agrochemische-Technologie in Bratislava und für die Messungen der UV-Spektren aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava.

Zusammenfassung

Es wird die Herstellung des (5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthal) phthalids und seiner β -Analogens durch die Perkin-Synthese als auch die Umlagerung dieser Phthalide in entsprechende Indan-1,3-dionderivate beschrieben. Es wurden auch einige neue Derivate des erhaltenen 2-(5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthyl)indan-1,3-dions hergestellt.

Literatur

1. Hrnčiar P., Krasnec L., Furdík M., Chem. Zvesti 10, 12 (1956)
2. Furdík M., Hrnčiar P., Chem. Zvesti 12, 464 (1958)
3. Furdík M., Hrnčiar P., Poláková E., Chem. Zvesti 12, 642 (1958)
4. Furdík M., Hrnčiar P., Chem. Zvesti 14, 44 (1960)
5. Papa D., Schwenk E., Breiger H., J. Org. Chem. 14, 366 (1949)
6. Vanag C., Grudriniece E., Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis 119 (1955)
7. Kiprianov, Ušenko, Ž. obšč. chim. 20, 134 (1950)

Adresse der Verfasser: Prof. Ing. M. Furdík, Doc. P. Hrnčiar, C.Sc. V. Bílik, prom. Chemiker Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Komensky-Universität, Bratislava, Šmeralova 2

Eingegangen: 15. V. 1964

O ftalidoch a indandiónoch (XIX) Syntéza derivátov ftalidu a indan-1,3-diónu na báze kyseliny 5,6,7,8-tetrahydro- α -naftylloctovej a jej β -analógu

M. FURDÍK, V. BÍLIK, P. HRNČIAR

Súhrn

Opisuje sa príprava (5,6,7,8-tetrahydro- α -naftal) ftalidu a jeho β -analógu Perkinovou syntézou ako aj prešmyk uvedených ftalidov na príslušné deriváty indan-1,3-diónu. Okrem toho pripravené boli niektoré nové deriváty získaného 2-(5,6,7,8-tetrahydro- β -naftyl)indan-1,3-diónu.

О фталидах и индандионах (XIX) Синтез дериватов фталида и индан-1,3-диона на основании 5,6,7,8-тетрагидро- α -нафтилуксусной кислоты и её β -аналогов

М. ФУРДИК, В. БИЛИК, П. ГРНЦЯР

Резюме

Описывается приготовление (5,6,7,8-тетрагидро- α -нафтал)фталида и его β -аналогов синтезом Перкина, как и перегруппировка приведенных фталидов на соответствующие дериваты индан-1,3-диона. Кроме того были приготовлены некоторые новые дериваты полученного 2-(5,6,7,8-тетрагидро- β -нафтил)индан-1,3-диона.

Über Synergisten der Pyrethrums (XVII)
Addukte von 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren an N-substituierte
Maleinimide und an Monoamide der Maleinsäure

M. FURDÍK, V. SUTORIS

In den Arbeiten [1-4] haben wir den Einfluss der Anlagerung des Restes der 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren an das Skelett von Stoffen des Typs Bicyclo-[1,2,2]hept-5-en-2,3-dicarboximid, resp. des Monoamidderivats (der Amidosäure und deren Esters) auf das Niveau deren synergistischen Wirksamkeit untersucht. Das zum Ziel gesetzte synthetische Vorhaben wurde durch die Additionsreaktion der Dialkyldithiophosphorsäuren entweder an die äthylenische Doppelbindung in Stellung 5,6 oder 7,8 des angeführten Dicarboximids, resp. an beide Stellungen zugleich, oder auch durch eine Austauschreaktion am Kohlenstoff der methylimidischen oder methylamidischen Gruppe, und schliesslich durch eine gleichzeitige Kombination der angeführten Additions- und Substitutionsreaktion verwirklicht.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns vorgenommen, die synergistische, resp. insektizide Wirksamkeit jener Stoffe zu überprüfen, die durch die Geltendmachung der erwähnten Additionsreaktion auf dem Fragment des angeführten imidischen bzw. amidischen Skeletts, d. i. auf N-substituierten Maleinimiden sowie auch auf N-Alkyl-maleinamidosäuren und deren Estern hergestellt wurden.

Experimenteller Teil

Analytische Angaben über die synthetisierten Verbindungen
werden in den Tab. 1 und 2 angeführt

N-Subst.-S-(0,0-Dialkyldithiophosphato)succinimid (I-XV)
N-Subst.-: Äthyl, Isopropyl, Allyl, Butyl, Phenyl)
(0,0-Dialkyl: Dimethyl, Diäthyl, Dipropyl, Diisozopryl, Diisobutyl)

Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 0,1 Mol des entsprechenden N-substituierten Maleinimids und 0,1 Mol der entsprechenden 0,0-Dialkyldithiophosphorsäure, wurde 4 Std. am Wasserbad auf eine Temperatur von ca. 50 °C erwärmt. Nach dem Reaktionsablauf wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml Benzol gelöst, worauf die erhaltene Benzollösung 2mal mit 40 ml einer 10%igen Sodalösung durchgeschüttelt wurde. Aus der Benzollösung wurde im Vakuum das Benzol abdestilliert. Der verbleibende Destillationsrückstand stellte das entsprechende Produkt in genügender Reinheit dar, wie dies aus den Ergebnissen der Elementaranalyse hervorgeht. Die erhaltenen finalen Stoffe konnten nicht im Vakuum destilliert werden, da sie

sich bei höheren Temperaturen im Hochvakuum zersetzen. Die Ausbeuten bewegten sich innerhalb der Grenzen von 90–93 % d. Theorie.

N-Alkyl-1-S-(0,0-dialkyldithiophosphato)-1-carboxamido-2-carboxyäthan
(XVI—XVIII)

N-Alkyl: Äthyl, Isobutyl
(0,0-Dialkyl: Diäthyl, Düsopropyl)

Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 0,1 Mol der entsprechenden N-Alkylmaleinamidosaure und 0,1 Mol der entsprechenden 0,0-Dialkyldithiophosphorsäure, wurde 4 Std. am Wasserbad auf eine Temperatur von ca. 50 °C erwärmt. Die Isolierung des Produktes erfolgte in gleicher Weise wie bei der obenangeführten vorhergegangenen Präparation angegeben. Die erzielten Ausbeuten bewegten sich in den Grenzen von 91–95 % d. Theorie. Die Stoffe konnten nicht im Vakuum destilliert werden, da sie sich zersetzten.

N-Alkyl-1-S-(0,0-dialkyldithiophosphato)-1-carboxamido-2-carbomethoxyäthan
(XIX—XXI)

(N-Alkyl: Äthyl, Isobutyl)
(0,0-Dialkyl: Diäthyl Düsopropyl)

Zu 0,01 Mol des entsprechenden N-Alkyl-1-S-(0,0-dialkyldithiophosphato)-1-carboxamido-2-carboxyäthan, hergestellt nach der obenangeführten Vorschrift, wurden 0,015 Mole Diazomethan in 100 ml Äther hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Laboratoriumstemperatur 24 Std. stehengelassen, worauf der Äther im Vakuum abdestilliert wurde. Der Destillationsrückstand, der das entsprechende Produkt darstellt, wurde in quantitativer Ausbeute und in genügender Reinheit erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

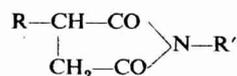
Die Herstellung der ersten Ausgangskomponente, die N-substituierte Maleinamidosauren vorstellen, haben wir aus Maleinsäureanhydrid und dem entsprechenden Amin durch ein in der Arbeit [5] beschriebenes Verfahren verwirklicht, und durch Cyclisierung dieser Amidosauren im Milieu von Acetanhydrid unter Katalysierung mit wasserfreiem Natriumazetat haben wir nach einem gleichfalls in der Arbeit [5] beschriebenen Verfahren die entsprechenden N-substituierten Maleinimide erhalten.

Die Herstellung der zweiten Reaktionskomponente, die 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren vorstellen, haben wir nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren [6, 7] durchgeführt.

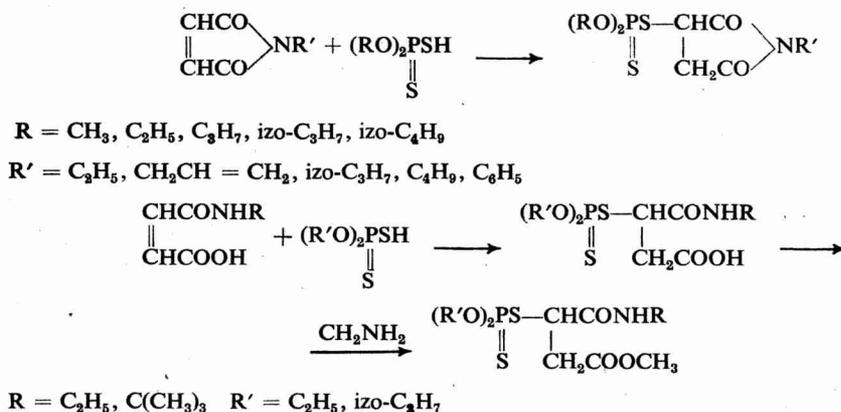
Die Addition der entsprechenden 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren an die äthylenische Doppelbindung der N-Alkylmaleinimide oder N-Alkylmaleinamidosauren wurde im Medium von Benzol unter mässigen Bedingungen (50 °C, 4 Std.) vorgenommen und es wurden hohe Ausbeuten von über 90 % erzielt. Die hergestellten finalen Stoffe waren nicht im Vakuum destillierbar, da sie sich dabei zersetzten. Auch ohne diese Operation waren die erhaltenen Stoffe ausreichend rein (s. Schema 1).

Die Veresterung der Amidosauren mit Diazomethan zum entsprechenden Methylester verlief ohne Schwierigkeiten und quantitativ.

Tabelle 1



Stoff	R	R'	Summenformel	M	(F. °C)	Analyse	
						% N	
						Ber.	ge-fünd.
I	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH ₂ CH ₃	C ₈ H ₁₄ O ₄ S ₂ PN	283,30	1,5210	4,94	4,92
II	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH ₂ CH ₃	C ₁₀ H ₁₈ O ₄ S ₂ PN	311,34	1,4925	4,50	4,62
III	$n(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH ₂ CH ₃	C ₁₂ H ₂₂ O ₄ S ₂ PN	339,39	(47)	4,12	4,40
IV	$izo(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH ₂ CH ₃	C ₁₂ H ₂₂ O ₄ S ₂ PN	339,39	(40)	4,12	4,41
V	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	C ₉ H ₁₆ O ₄ S ₂ PN	297,31	1,5429	4,71	4,93
VI	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₁ H ₂₀ O ₄ S ₂ PN	325,37	1,5262	4,31	4,08
VII	$izo(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₃ H ₂₄ O ₄ S ₂ PN	353,42	1,5111	3,96	4,18
VIII	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ S ₂ PN	323,35	(50,5)	4,33	4,60
IX	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₂₂ O ₄ S ₂ PN	339,39	1,5168	4,13	4,04
X	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	C ₄ H ₉	C ₁₄ H ₂₆ O ₄ S ₂ PN	367,45	1,5142	3,81	3,89
XI	$izo(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	C ₄ H ₉	C ₁₄ H ₂₆ O ₄ S ₂ PN	367,45	1,5047	3,81	3,84
XII	$izo(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ S ₂ PN	395,50	1,5121	3,51	3,58
XIII	$(\text{C}_2\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	C ₆ H ₅	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ S ₂ PN	387,43	1,4982	3,61	3,92
XIV	$izo(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	C ₆ H ₅	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ S ₂ PN	387,43	1,5149	3,61	3,60
XV	$izo(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}-\text{S}-$ \parallel S	C ₆ H ₅	C ₁₈ H ₂₆ O ₄ S ₂ PN	415,49	1,5284	3,37	3,63



Schema 1

Bei der Addition der 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren an N-Alkylmaleinimid wurde im Hinblick auf die Gleichwertigkeit der beiden äthylenischen Kohlenstoffe des Imids die Frage der Isomerie nicht aufgeworfen. Anders ist dies jedoch bei der analogen Addition der angeführten Säuren an N-Alkylmaleinamidosäuren, in welchem Fall die beiden äthylenischen Kohlenstoffe nicht gleichwertig sind und wo die Möglichkeit der Isomerie bei der Addition in Betracht kommt. An welchen äthylenischen Kohlenstoff sich in diesem Fall das Anion der 0,0-Dialkyldithiophosphorsäure bindet, wird von dem Konkurrenzeinfluss der beiden Gruppen abhängen, d. i. der N-Alkyl-carboxamid- und der Carboxylgruppe. Es handelt sich im wesentlichen darum, abzuwägen, welche dieser Gruppen die Elektronen mehr anzieht, und welche Gruppe bei der Polarisierung der äthylenischen Doppelbindungen überwiegt.

Damit in Verbindung kann konstatiert werden:

1. Die Annahme ist wahrscheinlich, dass im Reaktionsmedium der 0,0-Dialkyldithiophosphorsäure, d. i. im stark sauren Medium, die Carboxylgruppe der N-Alkylmaleinamidosäure nicht dissoziiert sein wird.

2. Die Verschiebung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs der an den Carbonylkohlenstoff gebundenen Aminogruppe kommt durch einen grösseren +M-Effekt zum Ausdruck als die Verschiebung des freien Elektronenpaares des Sauerstoffs der an den Carbonylkohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe.

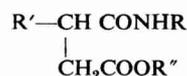
3. Die N-Alkylgruppe verstärkt den Elektronenschub, der durch den +M-Effekt der angeführten Aminogruppe hervorgerufen wird.

4. Der Induktionseffekt der Hydroxylgruppe ist negativer als jener der Aminogruppe am Carbonylkohlenstoff.

Auf der Grundlage des Obenerwähnten kann man eine grössere positive Teilentladung an jenem Kohlenstoff erwarten, an dem die Carboxamido-Gruppe gebunden ist als an jenem Kohlenstoff, an dem die Carboxylgruppe gebunden ist. Infolge dieser Ursache ist die Anknüpfung des Dialkyldithiophosphatanions an jenen Kohlenstoff wahrscheinlicher, der mit der Carboxamido-Gruppe benachbart ist als an den zweiten äthylenischen Kohlenstoff.

Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass das Reaktionsprodukt ausser einem überwiegenden Anteil des erwähnten Isomeren auch einen geringeren Anteil des

Tabelle 2



Stoff	R	R'	R''	Summenformel	M	n ²⁰ _D	Analyse	
							% N	
							Ber.	ge-fünd.
XVI	CH ₂ CH ₃	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}\text{---}\text{S}\text{---}$ S	—	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ S ₂ PN	329,37	1,5252	4,52	4,15
XVII	CH ₂ CH ₃	izo(C ₃ H ₇ O) ₂ P $\text{---}\text{S}\text{---}$ S	—	C ₁₂ H ₂₄ O ₅ S ₂ PN	357,42	1,5243	3,92	4,07
XVIII	C(CH ₃) ₃	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}\text{---}\text{S}\text{---}$ S	—	C ₁₂ H ₂₄ O ₅ S ₂ PN	357,42	1,5032	3,92	3,72
XIX	CH ₂ CH ₃	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}\text{---}\text{S}\text{---}$ S	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ O ₅ S ₂ PN	343,38	1,5204	4,08	4,22
XX	CH ₂ CH ₃	izo(C ₃ H ₇ O) ₂ P $\text{---}\text{S}\text{---}$ S	CH ₃	C ₁₃ H ₂₆ O ₅ S ₂ PN	371,43	1,5124	3,77	3,71
XXI	C(CH ₃) ₃	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}\text{---}\text{S}\text{---}$ S	CH ₃	C ₁₂ H ₂₆ O ₅ S ₂ PN	371,43	1,5033	3,77	3,86

zweiten Isomeren mit dem 0,0-Dialkyldithiophosphat-Rest in Stellung 2 enthält, d. i. an jenem Kohlenstoff, an dem die Carboxylgruppe gebunden ist. Mit der Trennung der Isomeren bei einer solchen Eventualität haben wir uns jedoch in dieser Arbeit nicht befasst.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, sind die synthetisierten Stoffe der beiden Typen an und für sich insektizid wirksam, und deshalb kann man sie nicht als Synergisten im wahren Sinn des Wortes ansehen, auch wenn deren Test zur Feststellung der synergistischen Wirksamkeit vorgenommen wurde.

Eine hohe insektizide Wirksamkeit auch in verhältnismässig niedrigen Konzentrationen an Wirkstoff kam bei folgenden Stoffen zum Ausdruck:

bei Stoffen, die entweder 0,0-Dimethyldithiophosphat-Reste oder 0,0-Diäthyl-dithiophosphat-Reste gebunden enthalten. Dithiophosphat-Reste mit höheren Alkylen äussern eine sinkende insektizide Wirksamkeit. Unter den Substitutionen am imidischen oder amidischen Stickstoff zeigte sich die Substitution durch folgende Gruppen als geeignet: Äthyl, Isopropyl, und Allyl; die Substitution durch die Phenylgruppe am Stickstoff beim Stoff XIV kam durch eine bis sehr niedrige (beim 0,0-Diisopropylderivat) insektizide Wirksamkeit zum Ausdruck. Da, wie bereits erwähnt, die hergestellten Stoffe an und für sich insektizid wirksam sind, ist es nicht möglich, aus der Beziehung der strukturellen Veränderungen Schlüsse zu ziehen zur synergistischen Wirksamkeit auf der Grundlage der ermittelten Toxizitätsindexe

Tabelle 3

Stoff	Formel	IT	Insektizide Wirksamkeit	
			Konz. i. % Wirkstoff	% toter Fliegen
I	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	210	0,51 1,0	51 100
III	$\begin{array}{c} n(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	483,8	0,51 1,0	47 93
IV	$\begin{array}{c} \text{izo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	304	1,0	32
V	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	459	0,1 0,21	54 100
VI	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	1036	0,057 0,083	34 91
VII	$\begin{array}{c} \text{izo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	517,2	0,51 1,0	92 100
VIII	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	900,1	0,069 0,1	53 90
IX	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$	604	1,00	100
XI	$\begin{array}{c} \text{izo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$	246	1,00	20
XIV	$\begin{array}{c} \text{izo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCO} \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	396	1,00	5
XVI	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCONHC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	441,1	0,1 0,21	31 100
XVII	$\begin{array}{c} \text{izo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CONHC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	481,8	0,1 1,0	50 100
XIX	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCONHC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array}$	540,8	0,1 1,0	50 100
XX	$\begin{array}{c} \text{izo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CHCONHC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ \text{S} \quad \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array}$	683,3	0,1 1,0	0 99

(IT), die in Tab. 3 angeführt werden. Die Toxizitätsindexe sowie die insektizide Wirksamkeit der synthetisierten Stoffe wurden von einem Kollektiv der Biologischen Abteilung des Forschungsinstituts für agrochemische Technologie in Bratislava ermittelt.

Vir danken Herrn Dipl. Ing. J. Krsek der Analytischen Abteilung des obenerwähnten Forschungsinstituts für die sorgfältige Durchführung der Analysen.

Ebenso sei Herrn Dipl. Ing. S. Gahér, dem Leiter des Kollektivs in der Biologischen Abteilung des genannten Forschungsinstituts, für die vorzügliche Durchführung der biologischen Teste gedankt.

Zusammenfassung

Es wurde die Anlagerung von 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren an die äthylenische Doppelbindung von N-substituierten Maleinimiden und N-substituierten Maleinamidosäuren (N-Substituent: Alkyl, Allyl, Phenyl) einem Studium unterworfen. Es wurde festgestellt, dass diese Addition mit hohen Ausbeuten (90—93 % d. Theorie) verläuft.

Theoretisch wird die Anlagerung des 0,0-Dialkyldithiophosphat-Restes an den äthylenischen Kohlenstoff, der mit der N-substituierten Carboxamido-Gruppe benachbart ist, bei der Addition an die substituierten Monoamide der Maleinsäure begründet.

Die angeführten hergestellten Addukte sind insektizid wirksam und besitzen deshalb nicht im wahren Sinn des Wortes den Charakter eines Synergisten für das insektizide Pyrethrum.

Übersetzt v. K. Ullrich

Literatur

1. Furdík M., Drábek J.: Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae, Tom. III., fasc. II-II (Chimia) 109, 1959
2. Sutoris V.: Chem. zvesti 17, 307, 1963
3. Sutoris V.: Acta Facultatis rer. natur. Univ. Comenianae; im Druck
4. Sutoris V.: Chem. zvesti; im Druck
5. Furdík M., Drábek J., Sutoris V., Pelikán J.: Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae, Tom. I., fasc. X (Chimia) 483, 1957
6. Fletcher J. M., Hamilton J. T., Hechenbleikner J., Hoeberg E. J., Tertl S. J., Cassaday J. T.: J. Am. chem. Soc. 72, 2461, 1950
7. Hoeberg E. J., Cassaday J. T.: J. Am. chem. Soc. 73, 557, 1951

Eingegangen: 3. VII. 1964

Adresse der Autoren:

Prof. Ing. Mikuláš Furdík, Doc. V. Sutoris C. Sc.
Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava, Šmeralova Nr. 2

O synergetikách pyretra (XVII)
Adukty kyselín 0,0-dialkylditiofosforečných s N-substituovanými
maleinimidmi a monoamidmi kyseliny maleínovej

M. FURDÍK, V. SUTORIS

Súhrn

Študovala se adícia kyselín 0,0-dialkylditiofosforečných na etylenickú dvojité väzbu N-substituovaných maleinimidov a N-substituovaných maleinamidokyselín (N-substituent: alkyl, alyl, fenyl). Zistili sme, že adícia prebieha s vysokými výťažkami (90—93 % teórie).

Teoreticky sa zdôvodňuje naviazanie 0,0-dialkylditiofosfátového zvyšku na etylenický uhlík, susediaci s N-substituovanou karboxamidogrupinou pri adícii na N-substituované monoamidy kyseliny maleínovej.

Uvedené pripravené adukty sú insekticídne účinné a preto nemôžu mať v pravom slova smysle charakter synergetika pre insekticídne pyretrum.

О синергетиках пиретра (XVII)
Продукты присоединения 0,0-диалкилдитиофосфорных кислот
с N-замещенными малеинимидами и моноимидами
малеиновой кислоты

M. ФУРДИК, В. СУТОРИС

Резюме

Изучалось присоединение 0,0-диалкилдитиофосфорных кислот на этиленовую двойную связь N-замещенных малеинимидов и N-замещенных малеинамидокислот (N-замещение: алкил, аллил, фенил). Было обнаружено, что присоединение проходит с высокими выходами (90—93%).

Теоретически объясняется присоединение 0,0-диалкилдитиофосфатного избытка на этиленовый углерод, находящийся в соседстве с N-замещенной карбоксамидогруппой при присоединении к N-замещенным моноамиды малеиновой кислоты.

Приведенные приготовленные вещества присоединения имеют инсектицидное действие и поэтому они в настоящем смысле слова не могут быть синергетиком для инсектицидного пиретра.

Über Synergiste des Pyrethrums (XVIII)
Ein Beitrag zum Nachweis der Exo-cis Konfiguration N-substituierter
1,4-Endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximiden und zur Reduktion
ihrer Karbonylgruppen

M. FURDÍK, J. DRÁBEK

In der Arbeit (2) befassten wir uns mit der Synthese der Endo- und Exo-cis Isomeren N-Substituierter 1,4-Endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximiden und ihrer synergistischen insektizidischen Wirksamkeit. In der erwähnten Arbeit wiesen wir in jedem erhaltenen Paare der Endo- und Exo-Isomeren der entsprechenden Derivate (nach dem N-Substituenten) dem Isomer mit höheren Schmp. eine Exo-cis Konfiguration zu. Wir stützten uns dabei auf die Feststellung Bersons und Swidlers (1), die mit Hilfe der Synthese experimentell bewiesen haben das von dem Paare der Isomeren des 1,4-Endoxo-cyclohex-5-en-dikarboximids das Isomer mit höheren Schmp. ein Exo-Isomer ist. Wir hatten jedoch keinen direkten experimentellen Beweis, ob das auch für N-Substituierte Derivate gültig ist.

In dieser Arbeit setzten wir uns zur Aufgabe diese Voraussetzung der Konfiguration experimentell zu unterstützen. Den Nachweis führten wir beim N-Äthylderivate aus. Weiters interessierte uns wie die Änderung der Karbonylgruppen in Methylengruppen durch Einwirkung des LiAlH_4 , wenigstens bei einigen Derivaten der Ausgangsstoffe der erwähnten Imiden die ursprüngliche synergetische Wirksamkeit beeinflusst.

Experimenteller Teil

Exo-cis Anhydrid der 1,4 Endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarbonsäure

40,2 g (0,41 Mol) Maleinanhydrid wurden in 120 ml Benzen gelöst. Die Lösung wurde filtriert um kleine Mengen nicht gelöster Maleinsäure zu entfernen. Zum klaren Filtrat wurden 31,3 g (0,46 Mol) Furan hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei Laboratoriumstemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Es fielen weisse Kristalle aus, die abfiltriert und am Filter mit Benzen ausgewaschen wurden. Es wurden 42 g des Produktes mit Schmp. 113–115 °C (Kofler) erhalten. (Das reine Anhydrid hat nach Lit. [3] einen Schmp. 125 °C). Nach weiterem Stehen des Filtrates wurden weitere 15 g des Produktes mit Schmp. 111–114 °C (Kofler) erhalten. Die gesammte Ausbeute betrug 57 g d. i. 83,6% der theoretischen. Durch Umkristallisierung erhielten wir ein Produkt mit Schmp. 123–124 °C (Kofler).

Exo-cis-Anhydrid der 1,4-Endoxo-5,6-dibromcyclohex-5-en-2,3-dikarbonsäure

26 g (0,156 Mol) Anhydrid der 1,4-Endoxocyclohex-5-en-2,3-dikarbonsäure wurden in 620 ml trockenen frisch umdestilierten Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung wurden 8,05 ml Brom hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit fielen Kristalle aus (5,8 g) mit Schmp. 328 °C (Kofler) die dem Cis-Isomer entsprachen. Sie wurden abfiltriert und etwa zwei Drittel des Methylenchlorids abdestilliert. Nach Abkühlung des Lösungsrückstandes nach der Destillation fielen weisse Kristalle aus, die abfiltriert wurden und wir erhielten 25,4 g mit Schmp. 155–157,5 °C (Kofler) als Trans-Isomer. Nach dem Abdampfen des Filtrates erhielten wir noch weitere, graugefärbte Kristalle (8,6 g). Die gesammte Ausbeute des Dibromanhydrids betrug 39,8 g (78 % der theoretischen).

Exo-cis-N-Äthyl-2-karboxy-3-karboxamido-1,4-endoxo 5,6-dibromcyclohex-5-en

25 g (0,077 Mol) Anhydrid der 1,4-Endoxo-5,6-dibrom-cyclohex-5-en-2,3-dikarbonsäure mit Schmp. 155–157,5 °C wurden in 80 ml Azeton gelöst. Unter Rühren und Erhaltung der Temperatur zwischen 5–12 °C zum Reaktionsgemisch wurde im Laufe von 10 Minuten ein Gemisch von 60 ml 40 % Äthylamin und 50 ml Wasser hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde noch weitere 40 Minuten gerührt, mit Salzsäure angesäuert und filtriert. Das erhaltene Produkt wurde am Filter mit Wasser ausgewaschen und bei normaler Temperatur im Exikator über CaCl_2 getrocknet. Man erhielt 27,2 g weisser Kristalle mit Schmp. 186 °C (Kofler) was 95,5 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

Exo-cis-N-Äthyl-1,4-endoxo-5,6-dibromcyclohex-5-en-2,3 dikarboximid

24,6 g (0,068 Mol) N-Äthyl-1-karboxy-2-karboxamido-1,4-endoxocyclohex-5-en wurden in 80 ml trockenen Chloroform gelöst und dann wurde achtsam 20 ml Thionylchlorid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 5 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt und nach Abkühlung in ein Eis-Wassergemisch gegossen. Im Gemisch wurden 40 ml Chloroform hinzugegeben, dann wurde filtriert und im Filtrat schied sich die organische Schicht von der Wasserschicht ab. Nach Abdestillieren des Chloroforms aus der organischen Schichte wurden 15,7 g des Rohproduktes (65 % Ausbeute) gewonnen. Nach Kristallisation des Rohproduktes aus 150 ml Azeton erhielten wir 4,8 g farblose Kristalle mit Schmp. 186–187 °C (Kofler)

Analyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NBr}_2$ ($M = 353,02$)

Berechnet:	3,97 % N	45,27 % Br
gefunden:	4,05 % N	45,14 % Br

Exo-cis-N-Äthyl-1,4-endoxo-cyclohex-5-en 2,3-dikarboximid

4,2 g Exo-cis-N-Äthyl-1,4-endoxo-5,6-dibromcyclohex-5-en-2,3-dikarboximid wurden bei normaler Temperatur mit 15 ml Eisessig und 2,5 g Zinkstaub 3 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und aus dem Filtrat die Essigsäure im Vakuum destilliert. Im Destillationskolben blieb ein vaselineartiger Rückstand zurück, der nach mehrstündigem Stehen erstarrte. Nach Verrühren dieses Rück-

standes mit Äther wurde ein kristalliner Stoff erhalten, aus welchem durch Umkristallisation aus Äther eine kleine Anzahl von Kristallen mit Schmp. 122–126 °C (Kofler) erhalten wurden (0,3 g).

Analyse für $C_{10}H_{11}O_3N$ (H = 193,21)

Berechnet: 7,24 % N

gefunden: 7,43 % N

N-Isopropyl-4,7-endoxo-4,7,8,9-tetrahydroisindolin

Zu einer ätherischen Lösung 7,5 g (0,2 Mol) $LiAlH_4$ (270 ml 0,73 molar) wurden unter Rühren im Verlaufe von 1 3/4 Stunden 9,6 g (0,046 Mol) N-Isopropyl-1,4-endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximid mit Schmp. 134 °C (Exo-cis Isomer) bei einer Temperatur 28–32 °C hinzugefügt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 35 °C 2 Stunden erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde schonend mit Wasser hydrolysiert, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde dann im Vakuum abdestilliert. Es wurden 4,9 g Flüssigkeit als Produkt mit einem Siedepunkt 60–66 °C/0,05 tor. erhalten, was einer 58,9 % Ausbeute entspricht.

Analyse für $C_{11}H_{17}ON$ (M = 179,27)

Berechnet: 73,68 % C 9,56 % H 7,81 % N

gefunden: 73,70 % C 9,98 % H 7,70 % N

N-Phenyl-4,7-endoxo-4,7,8,9-tetrahydroisindolin

Zu 160 ml einer ätherischen Lösung von 4,8 g $LiAlH_4$ (0,023 Mol) wurde unter Rühren in kleinen Portionen 11 g (0,046 Mol) fein zerriebenes N-Phenyl-1,4-endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximid (Exo-cis Isomer mit Schmp. 165,5 °C) bei 25–32 °C hinzugegeben. Nach Beendigung der Hinzugabe des Imids (55 Minuten) wurde das Reaktionsgemisch nach 2 weitere Stunden unter Rückflusstemperatur gerührt und über Nacht bei Laboratoriumstemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch schonend mit Wasser hydrolysiert, filtriert, und der Niederschlag mit 2 × 50 ml Äther ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers aus der Ätherschicht wurden 4 g des Produkts mit Schmp. 115–122 °C (42 % der theoretischen Ausbeute) gewonnen. Durch Umkristallisation aus Äther wurde ein farbloser kristalliner Stoff mit Schmp. 128°–130 °C (Kofler) gewonnen.

Analyse für $C_{14}H_{15}ON$ (M = 213,28)

Berechnet: 78,83 % C 7,09 % N

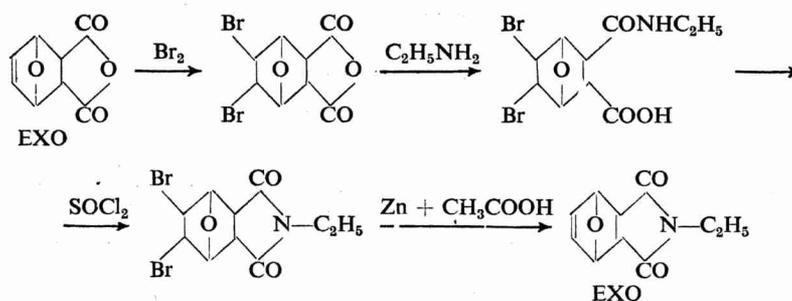
gefunden: 78,61 % C 6,94 % N

Ergebnisse und Diskussion

Wir führten den Nachweis der Konfiguration von N-Substituierten 1,4-Endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximiden für das N-Äthylderivat aus.

Als synthetischer Vorgang verwendeten wir den von Berson und Swidler bei dem Nachweis der Konfiguration des Exo-cis Isomers des 1,4-Endoxocyclohex-5-

en-2,3-dikarboximids mit nichtsubstituiertem Stickstoff, gewählt (1). Den Vorgang veranschaulicht nachfolgendes Schema 1



Schema 1

Ausgangstoff war das Addukt des Maleinanhidrids und Furans mit Schmp. 125 °C, für welches die Exo-cis Konfiguration (3) bewiesen. Die Richtigkeit des gewählten Vorganges für das von uns erwähnte N-Athylderivat wurde durch analytische Angaben über die gewonnenen Zwischenprodukte bestätigt sowie auch dadurch, dass für das Finalprodukt N-Athyl-1,4,endo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximid als Exo-cis Isomer folgende Tatsachen sprechen.

1) Der Schmelzpunkt des erhaltenen Finalproduktes gemischt im Verhältnis 1 : 1 mit dem vorausgesetzten Endo-cis Isomer N-Athyl-1,4-endo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximid mit Schmp. 117 °C, hergestellt nach (2) war 70–80 °C.

2) Der Schmelzpunkt mit dem vorausgesetzten Exo-cis Isomer N-Äthyl-1,4-endo-cyclohex-5-en-2,4-dikarboximid mit Schmp. 127 °C hergestellt nach (2) war 122–124 °C. Im Falle des Schmelzpunktes mit dem Endo-cis Isomer und des Finalproduktes kam es, wie ersichtlich zu einer deutlichen Schmelzpunkt-erniedrigung. Der Schmelzpunkt mit dem Exo-cis Isomer erniedrigte sich verhältnismässig sehr gering, was nur durch das nicht ganz reine Finalprodukt verursacht wurde. (Der Schmp. des vorausgesetzten Exo-Isomers hergestellt nach (2) 127 °C; der Schmp. des Exo-Isomers erhalten nach dem Nachweisvorganges in dieser Arbeit 122–126 °C).

Diese Tatsachen bestätigen die Richtigkeit unserer Voraussetzung, die wir in der Publikation (2) aussprachen, nach der bei N-substituierten 1,4-Endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximiden die Formen mit höheren Schmp. Exo-cis Konfiguration die Formen mit niedrigeren Schmp. Endo-cis Konfiguration haben.

Die Reduktion der Carbonylgruppen der N-substituierten 1,4-Endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximiden zu Methylengruppen bei Beibehaltung der äthylenischen Doppelbindung 5,6 wurde mit LiAlH₄ für das Exo-Isomer N-Isopropyl- und das Exo-Isomer N-Phenylderivat nach Schema ausgeführt.



R = isopropyl, fenyl

Schema 2

Die Reaktion wurde durch Zugabe des fein zerriebenen Ausgangsstoffes des N-Isopropyl und N-Phenylimid in eine ätherische Lösung des LiAlH_4 bei 28–32 °C ausgeführt. Die Reaktion hatte nur schwach exothermischen Verlauf. Die entstandenen Reaktionsprodukten sind eigentlich Tert. Amine mit einer Endoxobrücke und als solche in Salzsäure löslich.

Orientationsprüfungen der synergetischen Wirksamkeit für Pyrethrum bewiesen, das durch die Reduktion der Carbonylgruppen zu Methylengruppen die synergetische Wirkung der Ausgangsimiden verloren geht und darüber hinaus eine antagonistische Wirkung der reduzierten Imide hervorgerufen wird, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Toxizitätsindexen ersichtlich ist (IT).

Verbindung	IT	IT des nichtreduzierten Imids
N-Isopropyl-1,4-endoxo-4,7,8,9-tetrahydroisindolin	57,5	106,4
N-Phenyl-1,4-endoxo-4,7,8,9-tetrahydroisindolin	56	104

Wir danken Ing. J. Krsek aus der analytischen Abteilung des Forschungsinstitutes für Agrochemische Technologie Bratislava für die sorgfältige Ausführung der Analysen.

Zusammenfassung

Auf Grund der Synthese wurde die Richtigkeit der vorausgesetzten Exo-cis Konfiguration des Isomers mit höheren Schmp. N-Äthyl-1,4-endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximid bewiesen. Diese Feststellung ist im Einklang mit dem in der Literatur (1) angegebenen Isomere des Imids von oben angeführten Typs jedoch mit nichtsubstituierten Stickstoff.

Durch Reduktion des N-Isopropyl- und N-Phenylderivats des erwähnten Imids mit LiAlH_4 wurden die entsprechenden 4,7-Endoxo-4,7,8,9-tetrahydroisindoline (Endoxo-tert. Amine) hergestellt, die im Vergleich mit den erwähnten als Imiden Ausgangsstoffen, die synergetisch wirksam sind, keine synergetische Wirksamkeit für das Pyrethrum, sondern im Gegenteil eine antagonistische Wirkung aufwiesen.

Literatur

1. Berson J. A., Swidler R., J. Am. chem. Soc. 76, 4060 (1954)
2. Furdík M., Drábek J., Sutoris V., Pelikán J., Acta Facultatis rer. natur. Univ. Comenianae, Tom. I., fasc. X (Chimia) 483 (1957)
3. Woodward R. B., Baer H., J. Am. chem. Soc. 70, 1161 (1948)

Eingegangen: 27. IV. 1964

Adresse der Verfasser:

1. Prof. Ing. M. Furdík

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Komenský-Universität, Bratislava, Šmeralova 2

2. Ing. J. Drábek, Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava

О синергетиках пиретра (XVIII)
Príspevok k dôkazu exo-cis konfigurácie N-substituovaných
1,4-endoxo-cyklohex-5-én-2,3-dikarboximidov a k redukcii ich
karbonylových skupín

M. FURDÍK, J. DRÁBEK

Súhrn

Syntetickým postupom dokázala sa správnosť predpokladanej exo-cis konfigurácie izoméru s vyšším b. t.: N-etyl-1,4-endoxocyklohex-5-én-2,3-dikarboximidu. Toto zistenie je súhlasné s faktom dokázaným v literatúre (1) pre reláciu exo- a endo-izomérov imidu vyššie uvedeného typu avšak nesubstituovanom na dusíku.

Redukciou karbonylových skupín N-izopropyl a N-fenylderivátu zmieneneho imidu LiAlH_4 sa pripravili prísl. 4,7-endoxo-4,7,8,9-tetrahydroizoindolíny (endoxo-terc. aminy) ktoré v porovnaní so zmenenými východiskovými synergeticky sa prejavujúcimi imidmi nepreukázali synergetickú účinnosť pre pиретrum, ale naopak antagonistickú účinnosť.

О синергетиках пиретра (XVIII)
Н-субституированных 1,4-эндоксо-циклогекс-5-ен-2,3-
дикарбоксимидов у о восстановлении их карбонильных групп

M. ФУРДИК, Й. ДРАБЕК

Резюме

Синтетическим методом была доказана правильность предполагаемой экзо-цис конфигурации изомера с высшей т. пл.: N-этил-1,4-эндоксоциклогекс-5-ен-2,3-дикарбоксимида. Это обнаружение соответствует фактам, доказанным в литературе (1) для реакции экзо- и эндо-изомеров имида вышеприведенного типа, но не субституированом на азоте.

Восстановлением карбонильных групп N-изопропил и ϕ -фенил деривата упомянутого имида LiAlH_4 были приготовлены соотв. 4,7-эндоксо-4,7,8,9-тетрагидроизоиндолины (эндоксо-терц. амины), которые в сравнении с упомянутыми исходными синергетически проявляющимися имидами не показали синергетическое действие для пиретра, но наоборот антигонистическое действие.

Die Anwendung der modifizierten Brunauer, Emmett und Teller-Gleichung auf Sorptionsisothermen der Bentonite

J. MASÁR

In der vorgehenden Arbeiten (1, 2) verwendeten wir zur Darstellung des Sorptionsverlaufes von Benzen – und Wasserdampf bei 20 °C auf aufbereiteten Bentoniten aus Kuzmice und Fintice die BET-Gleichung in einer Modifizierung, die eine unbegrenzte Anzahl adsorbierter Schichten voraussetzt. Aus dieser Gleichung berechneten wir einige wichtige Angaben, doch ist die Grenze ihrer Gültigkeit ziemlich begrenzt wegen der Hypothese von der Sorptionsmöglichkeit einer unendlichen Anzahl von Schichten. Die BET-Gleichung wurde von Joyner, Weinberger und Montgomery (3) für die Sorption, bei der sich nur wenige Schichten bilden folgendermassen modifiziert.

$$\frac{\Phi(n, x)}{a} = \frac{1}{a_m c} + \frac{\Theta(n, x)}{a_m} \quad (1)$$

wobei

$$\Phi(n, x) = \frac{x - (n + 1)x^{n+1} + nx^{n+2}}{(1 - x)^2} \quad (2)$$

$$\Theta(n, x) = \frac{x - x^{n+1}}{1 - x} \quad (3)$$

n = Anzahl der sorbierten Schichten,
 x = relativer Druck p/p_s ,
 a = sorbierte Stoffmenge (mM/g),
 a_m, c = Konstanten, die aus der graphischen Abhängigkeit der Glieder aus Gleichung 1 berechnet werden können.

Bei richtiger Wahl von n bekommen wir bei der Graphischen Darstellung der Abhängigkeit $\frac{\Phi(n, x)}{a}$ von $\Theta(n, x)$ eine Gerade. Im Falle einer konkaven Kurve zur Achse der Funktion Θ ist der Wert von n klein, im Falle einer konvexen Kurve ist der Wert von n gross.

Zur Lösung der Gleichung 1 muss man Tabellen für die Werte Φ und Θ für verschiedene Werte von x und n berechnen.

Die Gleichung 1 wurde mit Erfolg bei der Sorption von Wasserdampf auf einigen Tonmineralien von Kutilek verwendet (4).;

Ergebnisse und Diskussion

Zur Berechnung nach Gleichung 1 verwendeten wir Angaben über die Sorption von Wasser – und Benzendampf bei 20 °C auf aufbereiteten Bentoniten aus Kuzmice und Fintice, die in den Arbeiten (1) und (2) angeführt sind. Als Beispiel führen wir die Berechnung und graphische Darstellung der Sorption von Benzendampf auf H-Bentonit aus Kuzmice an, welche in der Tabelle 1 und am Bilde 1 aufgeführt ist. Aus Bild 1 ist ersichtlich dass die Anzahl der sorbierten Schichten $n = 3$ ist.

Verwendete Abkürzungen: BET – Gleichung nach Brunauer, Emmett und Teller,
JWM – Gleichung nach Joyner, Weinberger und Montgomery.

Tabelle 1

Berechnung der Sorption von Benzendampf auf H-Bentonit aus Fintice nach Gleichung 1

x	a	Φ n = 2	Θ n = 2	$\frac{\Phi}{a}$ n = 2	Φ n = 3	Θ n = 3	$\frac{\Phi}{a}$ n = 3	Φ n = 4	Θ n = 4	$\frac{\Phi}{a}$ n = 4
0,1	0,84	0,120	0,110	0,142	0,123	0,111	0,146	0,123	0,111	0,146
0,2	1,18	0,280	0,240	0,237	0,304	0,248	0,257	0,310	0,249	0,262
0,3	1,37	0,480	0,390	0,350	0,561	0,417	0,409	0,593	0,425	0,432
0,4	1,52	0,720	0,560	0,473	0,912	0,624	0,600	1,014	0,649	0,667
0,5	1,65	1,000	0,750	0,612	1,375	0,875	0,833	1,625	0,937	0,984
0,6	1,79	1,320	0,960	0,737	1,968	1,176	1,099	2,486	1,305	1,388
0,7	1,92	1,68	1,190	0,875	2,709	1,533	1,410	3,669	1,773	1,910
0,8	2,06				3,615	1,852				

Die Anzahl der sorbierten Schichten sowie die obere Grenze der Gültigkeit für die JWM-Gleichung ist in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Sorte	Anzahl der Schichten n nach Gleichung JWM		Obere Gültigkeitsgrenze der Gleichung JWM (p/p_s)	
	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O
Kuzmice H-bent.	2,5	4,5	0,500	0,750
Kuzmice Na-bent.	4,5	—	0,550	—
Kuzmice Ca-bent.	2,5	4,5	0,700	0,600
Fintice H-bent.	3	7	0,700	0,600
Fintice Na-bent.	4	—	0,600	—
Fintice Ca-bent.	3	3	0,550	0,550

Die Kapilarporen im Bentonit und die Zwischenschichtssorption des Wasserdampfes haben begrenzenden Einfluss auf die Anzahl der sorbierten Molekularschichten, was die Voraussetzung zur erfolgreichen Applikation der JWM-Gleichung

bildet. Aus den Angaben der Tabelle geht hervor, dass die Anzahl der Schichten bei der polymolekularen Sorption ziemlich klein ist und mit Ausnahme des Ca-Bentonits aus Fintice werden mehr Moleküle Wasser als Benzen sorbiert. Bei dem Na-Bentonit aus beiden Fundorten vergrößert sich bei der Sorption des Benzens die Anzahl der Molekularschichten und bei der Sorption des Wassers ist sie wahrscheinlich so gross, dass die gemessenen Werte nicht der JWM-Gleichung entsprechen.

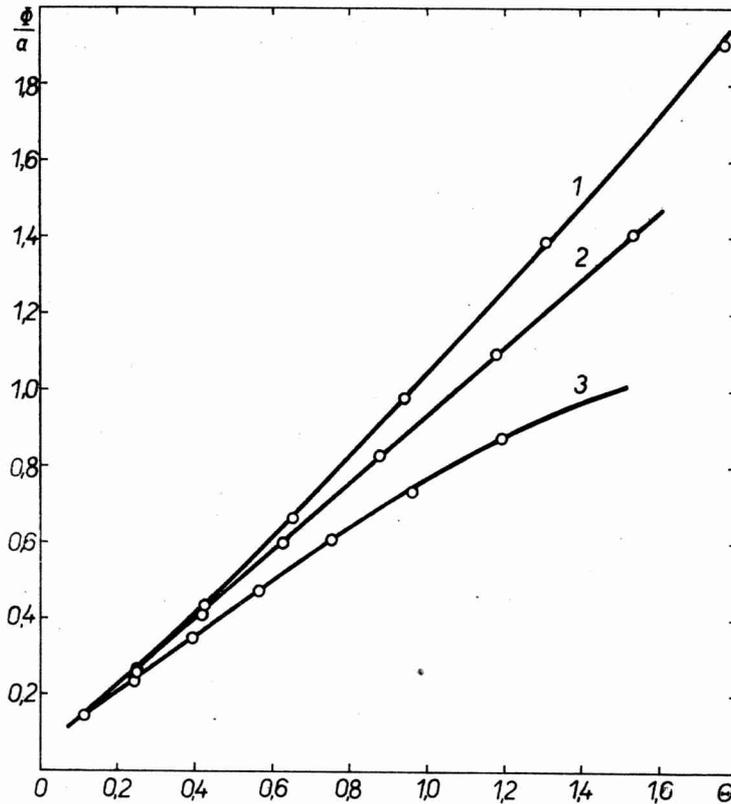


Bild 1: Sorption des Benzendampfes auf H-Bentonit aus Fintice in Koordinaten nach JWM.
 Kurve 1 für $n = 4$;
 2 für $n = 3$;
 3 für $n = 2$.

Die Vergrößerung der Anzahl der Molekularschichten beim Na-Bentonit geschieht auf Kosten der Verminderung der Anzahl der aktiven Zentren, was sich auch durch eine kleine spezifische Oberfläche des Na-Bentonits gegenüber den übrigen untersuchten Bentonits bemerkbar macht. Das bestätigt die in den vorhergehenden Arbeiten ausgesprochene Voraussetzung (1, 2), dass die Wirkung der Na^+ -Ionen auf die Bentonite, auf deren Oberfläche grössere Veränderungen verursacht als die anderen untersuchten Ionen. Auch die Arbeiten A. Buzaghs und K. Szepesis (5) weisen auf die unterschiedlichen kolloidchemischen Eigenschaften (Thixotropie, Suspensionsbeständigkeit, Quellung us. w.), der alkalischen Montmorilloniten hin, in Vergleich mit Montmorilloniten, die andere austauschbare Ionen haben. Im Na-Bentonit

bildet das Na-Montmorillonit den Hauptbestandteil, der die angeführten Unterschiede im Vergleich mit Bentoniten mit anderen austauschbaren Ionen verursacht.

Die BET-Gleichung in der Modifizierung von Joyner, Weinberger und Montgomery drückt die Dampfsorption an den erwähnten Bentoniten besser aus, was sich durch eine zweifache Erhöhung der oberen Gültigkeitsgrenze gegenüber der ursprünglich verwendeten BET-Gleichung bemerkbar macht. Bei der Sorption von Benzendampf reicht die Gültigkeit der JWM-Gleichung bis in den Bereich der Kapillarkondensation.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Anwendung der Brunauer, Emmett und Teller-Gleichung, modifiziert von Joyner, Weinberger und Montgomery bei der Sorption von Benzen- und Wasserdampf bei 20 °C auf aufbereiteten Bentoniten aus Kuzmice und Fintice beschrieben. Die Adsorptionsisothermen der angeführten Bentonite wurden in den vorhergehenden Arbeiten (1) und (2) beschrieben. Mit dieser Gleichung wurde die Anzahl der sorbierten Molekülschichten n berechnet und die obere Gültigkeitsgrenze dieser Gleichung berechnet. Die Gleichung in der Modifizierung Joyner, Weinberger und Montgomery drückt den Verlauf der Sorption in einem zweifach grösseren Gebiet des relativen Druckes als die ursprüngliche Brunauer, Emmett und Teller-Gleichung aus.

Literatur

1. Masár J., Acta F. R. N. Univ. Comen., Tom. VII., fasc. X (Chimia) 561 (1964)
2. Masár J., Acta F. R. N. Univ. Comen. Tom. IX., fasc. V (Chimia) 249 (1965)
3. Joyner L. G., Weinberger E. B., Montgomery C. W., J. Am. chem. Soc. 67, 2182 (1945)
4. Kutílek M., Schlussarbeit der 4. Etape der resortwissenschaftlichen Forschungsaufgabe No. 16,02, Prag (1961)
5. Buzágh A., Szepesi K., Acta Chim. Hung. 5, 287 (1953)

Eingegangen: 2. XII. 1964

Adresse des Verfassers:

Jozef Masár, Lehrstuhl für anorganischen Chemie und Radiochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Komenský-Universität in Bratislava, Šmeralova 2.

Aplikácia upravenej rovnice Brunauera, Emmetta a Tellera na izotermy sorpcie bentonitov

J. MASÁR

Súhrn

V práci sa opisuje aplikácia rovnice Brunauera, Emmetta a Tellera upravenej Joynerom, Weinbergerom a Montgomerym na sorpciu benzénových a vodných pár pri 20 °C upravenými bentonitmi z Kuzmíc a Fintíc. Adsorpčné izotermy uvedených bentonitov boli opísané v predchádzajúcich prácach (1) a (2). Podľa tejto rovnice sa vypočítal počet sorbovaných molekulových vrstiev n a určili sa horné hranice platnosti uvedenej rovnice. Rovnica v úprave Joynera, Weinbergera a Montgomeryho vystihuje priebeh sorpcie v dvakrát väčšej oblasti pomerných tlakov ako pôvodne použitá rovnica Brunauera, Emmetta a Tellera.

Применение оформленного уравнения Брунауэра, Емметта и Теллера к изотермам бентонитов

Й. МАСАР

Резюме

В работе описывается применение уравнения Брунауэра, Емметта и Теллера оформленного Йоинером, Веинбергером и Монтгомером на сорбцию бензольных и водяных пар при 20 °С оформленными бентонитами из Кузмиц и Финтиц. Адсорбционные изотермы проведенных бентонитов были описаны в предыдущих работах (1) и (2). На основании этого уравнения было вычислено число сорбованных молекулярных весств n и определены верхние границы силы приведенного уравнения. Уравнение в оформлении Йоинера, Веинбергера и Монтгомера улавливают ход сорбции в два раза крупнейшей области относительных давлений, как у первоначально примененного уравнения Брунауэра, Емметта и Теллера.

ACTA FACULTATIS

CHIMIA

Vydalo Slovenské pedagogické nakladateľstvo v Bratislave — Schv. vým. SÚUK 1549/I-64 — Náklad 1020 — Rukopis zadaný 4. 3. 1965 — Vytlačené v 1965 — Papier 5153-01, 70×100, 70 g — Vytlačil TISK, knižní výroba, n. p. Brno, provoz 1 — Tlačené zo sadzby Monotype, písmem Times — 03/6 — AH 2623 — VH 2696 — 6—400—65 — K-01*51003

Celý náklad prevzala Ústredná knižnica PFUK Šmeralova 2

ACTA FACULTATIS RERUM NATURALIUM UNIVERSITATIS COMENIANAE

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

Redakčná rada.

S. Stankoviansky, P. Biely: Mikrostanovenie fluoridov v rastlinnom materiáli s využitím mineralizácie kyselinou chloristou	1
M. Furdík, V. Bílik, P. Hrnčiar: O ftalidoch a indandiónoch (XIX). Syntéza derivátov ftalidu a indan-1, 3-diónu na báze kyseliny 5, 6, 7, 8-tetrahydro-naftyl-octovej a jej analógu	7
V. Furdík, V. Sutoris: O synergetikách pyretra (XVII). Adukty kyselín O, O-dialkylditionfosforečných s N-substituovanými maleínimidmi a monoamidmi kyseliny malínovej	15
M. Furdík, J. Drábek: Príspevok k dôkazu exo-cis konfigurácie N-substituovaných 1,4-endo-cyklohex-5-én-2,3-dikarboximidov a k redukcii ich karbonylových skupín	23
J. Masár: Aplikácia upravenej rovnice Brunauera, Emmetta a Tellera na izotermy bentonitov	29

S. Stankoviansky, P. Biely: Die Mikrobestimmung der Fluoriden im Pflanzenmaterial unter Anwendung der Mineralisation mit Perchlorsäure	1
M. Furdík, V. Bílik, P. Hrnčiar: Über Phthalide und Indan-1,3-dione (XIX). Die Synthese der Derivate des Phthalids und Indan-1,3-dions auf der Basis der 5, 6, 7, 8-Tetrahydro-naphthyllessigsäure und ihres Analogons	7
M. Furdík, V. Sutoris: Über Synergisten des Pyrethrum (XVII). Addukte von O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren an N-substituierte Maleinimide und Monoamide der Maleinsäure	15
M. Furdík, J. Drábek: Über Synergisten des Pyrethrums (XVII). Ein Beitrag zum Nachweis der Exo-cis Konfiguration N-substituierter 1,4-Endoxo-cyclohex-5-en-2,3-dikarboximiden und zur Reduktion ihrer Carbonylgruppen	23
J. Masár: Die Anwendung der Modifizierten Brunauer, Emmet und Teller-Gleichung auf Sorptionsisothermen der Bentonite	29

С. Станковьянский, П. Биели: Микроопределение флуоридов в растительном материале с использованием минерализации хлористой кислотой	1
М. Фурдик, В. Билик, П. Грнчяр: О фталидах и индандионах (XI*). Синтез дериватов фталида и индиан-1,3-диона на основании 5,6,7,8-тетрагидро- α -нафтилуксусной кислоты и ее β -аналогов	7
М. Фурдик, В. Суторис: О синергетиках пиретра (XVII). Продукты присоединения O,O-диалкилдитиофосфорных кислот с N-замещенными малеинимидами и моноимидами малеиновой кислоты	15
М. Фурдик, Й. Драбек: О синергетиках пиретра (XVIII). Статья о доказательстве экзо-цис конфигурации, N-субституированных 1,4-эндоксо-циклогекс-5-ен-2,3-дикарбоксимидов и о восстановлении их карбонильных групп	23
Й. Масар: Применение оформленного уравнения Брунауера, Эмметта и Теллера к изотермам бентонитов	29