

VEGYTANI LAPOK.

SZERKESZTI ÉS KIADJA

FABINYI RUDOLF.

IV. KÖTET.

1886.

3—4. SZÁM.

(ELSŐ SOROZAT 36. 37. SZÁMA.)

SZERKESZTŐSÉG: KOLOZSVÁRT, M. KIR. TUD. EGYETEMI VEGYTANI INTÉZET.

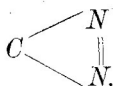
A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

I. Közlemények a kolozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.

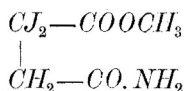
29. Dr. KOCH FERENCZ. Tanulmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekről.
(II-ik közlemény.)

A „Vegytani Lapok“ III. kötetének 5—6 füzetében a zsírsorozatbeli Diazovegyületeket illetőleg leírtam volt a Diazoborostyánkősavaethyl- és methylaethert, az ezekből nyert Diazosuccinaminsavaethyl- és methylaethert, továbbá egy a Diazosuccinaminsavaethylaetherből nyert Díjódvegyületet, az úgynevezett assymetrikus Díjódsuccinaminsavaethylaethert, — végre az assymetrikus Azinborostyánkősavmethylaethert.

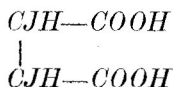
A Diazoborostyánkősav constitutiójának felderítésére a Diazoborostyánkősavmethylaethert reductió által átvittem Asparaginsavba. E reductió alapján, valamint a Díjódvegyületből azt következtettem, hogy a Diazoborostyánkősavban a két Nitrogénatom ugyanazon Szénenyatomon függ és hogy a zsírsorozatbeli Diazovegyületek a két vegyértékű Diazocsoportot tartalmazták:



Hogy azonban a Díjódsuccinaminsavmethylaether valóban assymetrikus constitutióval bír, hogy tehát

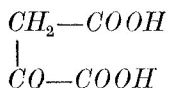


képlet által lenne kifejezve, az még bizonyításra várt, miután az ezen vegyületnek megfelelő második Jódvegy, azaz e szerint a symetrikus Díjódborostyánkősav



szintén nem volt ismeretes és így összehasonlítást tenni nem lehetett. A számos és igen különböző irányban eszközölt kísérletek, melyeket e kérdés felderítésére az elmúlt téli semesterben Dr. Baeyer A. tanár müncheni laboratoriumában eszközöltem, még mindég nincsenek befejezve és így az eddig elért eredmények közlését is elhalasztom addig, míg vizsgálataim ez irányban teljes fölvilágosítást nem nyújtanak.

Igen nagy nehézséggel jártak azon kísérletek is, melyeket az Azinborostyánkősav constitutiójának felderítésére eszközöltem, úgy hogy ezeket sem fejezhettem be a téli semester végeig. Végre föl kell említenem, hogy hozzáfogtam azon kísérletekhez is, a melyek arra czéloznak, hogy az aszimmetrikus Dijódsuccinaminsavból egy e képlettel bíró



Ketonsavnak megfelelő derivátumhoz jussak.

Mindez említett vizsgálatokat folytatni fogom a következő nyári semesterben Dr. Fischer O. tanár erlangeni egyetemi laboratoriumában Dr. Curtius magántanár társaságában, és reménylem, hogy a nyári semester végeig be fogom fejezhetni a Diazoborostyánkősavra vonatkozó vizsgálataimat.

A jelen alkalommal csak arra szorítkozom, hogy pótlólag a múlt évben közlött eredményekhez egynehány módosítást csatolok, a melyek főleg arra vonatkoznak, hogy a múlt évben oly kis mennyiségben nyert termények, úgymint Diazoborostyánkősavaethyl- és methylaether, Diazosuccinaminsavaethyl- és methylaether, Dijódsuccinaminsavaether ez évben oly meglepő nagyobb mennyiségben nyertek, hogy ezek segélyével a vizsgálatok további folyamata hathatósan elő van mozdítva.

Múlt évi értekezésemben említettem ugyanis, hogy az Asparaginsavdiaethyl- és dimethylchlórhydrát mielőtt Légenysavsnatriummal kezeltetnék, előbb hosszabb ideig üvegburában Natriumhydrát darabok és Kénsav felett állanak, hogy a fölös Sósavgáztól megszabadittassanak. A múlt évben alkalmazott anyag körülbelül két hónapig állott így, és mégis mielőtt Légenysavsnatriummal kezeltetett volna, Szénsavsnátriumoldat egy bizonyos mennyiségével közönyösíteni kellett. Még így is a reactió igen erős felpeszgéstől volt kísérve, holott Dr. Curtius a Glycocollaether diazolálásánál Szénsavsnátrium alkalmazása nélkül igen csendes reactiót észlelt és a Diazovegy sárgásfehéres zavarodás alakjában vállott le.

A múlt évi nyári semester vége felé (Julius) egy új mennyiségű Asparaginsavat dolgoztam föl diaethyl- és dimethylchlórhydráttá és ezt most három hónapig (Augusztus—Oktober) hagytam üvegburában Natriumhydrát darabok fölött állani, azt gondolva, hogy e hosszabb állás után jobb ered-

ményt fogok elérni. A mint November elején egy próbát az Asparaginsavdiaethylaetherchlorhydrátból diazolni akartam, kellemetlenül voltam meglepetve, hogy az nem sikerül. A reactió oly erőyes volt, hogy a rohamosan fejlődő Légeny az edény összes tartalmát kilökte és a jól hűtött óldat e mellett igen erősen fölmelegedett. Miután még többször ismétetem a kísérletet, azt találtam, hogy minél hosszabb ideig áll az anyag, annál erőyesebb lesz a reactió és a Diazovegynak alig nyoma képződik. Valószínű tehát, hogy a hosszú állás még ártalmára van az anyagnak, mert hihetőleg az Asparaginsavdiaethylaetherchlorhydrát lassanként átalakul Asparaginsavmonoaethylchlorhydráttá, a mely tudvalevőleg Diazovegyület képződésére nem alkalmas.

Miután az Asparaginsavdimethylaetherchlorhydrátnál szintén hasonlót észleltem, nem tehettem egyebet, mint azt, hogy az összes anyagot még egyszer aetheresíttem. Sósavat most csak addig vezettem be, a míg az már nem nyeletett el. Az óldatokat most porzelláncészében vízfürdön sokkal jobban pároltam be, mint a múlt évben, úgy, hogy a fölös Aethylilletőleg Methylalkohol, valamint a Sósavgáz majdnem teljesen eltávozott és a visszamaradó tömeg meg kezdett merevedni, és így tettem aztán üveggarang alá Natriumhydrátdarabok fölé (a múlt évben még folyóállapotban voltak az Aetherék). Alig egynehány nap múlva egy próbát vettem az Asparaginsavdiaethylaetherből és azt, a nélkül, hogy Szénsavsnatriumóldattal közönyösíttem volna, kezeltem Légenyessavsnátriummal, és ime a reactió minden felpezsgés nélkül egészen simán folyt le. Itt is hasonlóan a Diazoecetaetherhez sárgásfehér zavarodás alakjában vállott ki a képződött Diazoborostyánkősavaether, a mely Aetherrel egészen kényelmesen ki volt rázható. Már most 50 grammnyi részletekben az összes Asparaginsavdiaethylchlorhydrátot (200 gr.) dolgoztam föl ily módon, és a míg a múlt évben 50 grammnyi részletekből legfeljebb 12—13 gr. Diazovegyet nyertem, addig most 26—27 grammot nyertem. Annyiban is mutatkozott még eltérés, hogy majdnem az összes Diazoborostyánkősavaether mindjárt az első összekeverésnél vállott ki, s elegendő mennyiségű Aetherrel kirázatot, a visszamaradó folyadékot pedig legfeljebb kétszer kellett még híg Kénsavval kezelni, újabb mennyiségek kiválasztására. Igen előnyös volt ez esetben, hogy Szénsavsnatriumóldatot nem kellett alkalmazni, mert ez valószínűleg egy részét a Diaethylaethernek átalakítja Monoaethylaetherre. 200 gramm Asparaginsavdiaethylaetherchlorhydrátból ily módon nyertem összesen 104 gr. Diazoborostyánkősavaethylaethert. A tisztaságát illetőleg ez is még sok kívánni valót hagy, a miennyiben egy a Dr. Curtius-féle módszer szerint keresztül vitt Diazológeny meghatározási próba 9.6%-et adott, a mely a múlt évben talált 9.4%-tól alig tér el, holott az elméletileg kívánt mennyiség 14%-et tesz.

Az Asparaginsavdimethylaetherchlorhydrát valamivel kevesebb Diazo-

vegyet adott, mint a megfelelő Aethylvegy, a mennyiben 250 gr. Asparaginsavdimethylaetherchlórhydrátból nyertem 105 gr. Diazoborostyánkősavdimethylaethert, de ezen mennyiség is majdnem kétszerese a múlt évben nyertnek:

Százalékokban kifejezve, a Diazoborostyánkősavaethylaether az elméletileg kiszámított mennyiségnek (187 gr.) 56%-ét teszi; a Diazoborostyánkősavdimethylaether pedig az elméletileg kiszámított mennyiség (216 gr.) 48%-ét.

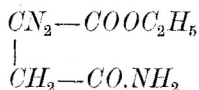
Ha már a Diazoborostyánkősavaetherek mennyisége, mely a múlt évi nek kétszeresét teszi, előhaladást tanúsított a módszer tökéletesítésén, úgy még inkább áll ez a Diazoborostyánkősavaetherek további feldolgozásánál Diazosuccinaminsavaetherekké. A múlt évben ugyanis a Diazoborostyánkősavaethylaether 12—13 grammnyi részleteiből rendszeren csak 1—1.5 gramm Diazosuccinaminsavaethylaethert nyertem, sőt a Diazoborostyánkősavmethylaether hasonló részletéből alig 0.2—0.3 grammot. A mostani próbáknál e mennyiségek 6—10-szeresét nyertem.

Az összes Diazoborostyánkősavaethylaethert földolgoztam Diazosuccinaminsavvá, míg a Diazoborostyánkősavmethylaetherből csak 50 gr.-ot, a többit eltettem, hogy belőle állásnál az assymetrikus Azinborostyánkősavmethylaether képződjék.

Az eljárás a Diazosuccinaminsavaethylaether készítésénél a múlt évitől eltérőleg abban állott, hogy a Diazoborostyánkősavból 30—40 gr.-nyi részletek nem zárattak be 25%-es Ammoniakkal üvegcsövekbe, hanem egyszerűen vastagfalú jól záró üvegdugós palaczkban az anyag épen kétszerannyi 25% Ammoniakkal leöntve, összerázás nélkül a téli hidegben nem igen hosszú ideig nyugodtan állani hagyatott, miután már a múlt évben azt vettem észre, hogy kevesebb Ammoniak alkalmazásánál és rövidebb ideig tartó behatásnál a keletkezett Diazosuccinaminsavaethylaether mennyisége nagyobb. Jelen esetben 5—6 napi állás után a palaczk teljes tartalma sárga jegeczekből álló péppé merevedett meg, a mely alig volt tisztálatlanítva hozzákevert Fumáramidtól, a mely a múlt évben mindég nagy mennyiségben lépett föl. A jegeczpépet vízszivattyú segélyével az Ammoniakos oldatról leszűrve, utóbbiból Aetherrel rendszeren ki volt még vonható csekély mennyiségű Diazosuccinaminsavaether. A 104 gr. Diazoborostyánkősavdiaethylaetherből ily módon nyertem 60 gr. Diazosuccinaminsavaethert, a melyet, habár meglehetősen tiszta volt, mégis Aetherből, a melyben igen nehezen oldható, átjegeczittem. Fumáramidból alig maradt valami vissza. A 60 gr. Diasosuccinaminsavaethylaether megfelel az elméletileg kiszámított mennyiség (89 gr.) 67.8%-jének, míg a múlt évben az elméletileg kiszámított mennyiségnek legfeljebb 11%-ét nyertem.

Érdekes volt még megtudni azt, hogy a kísérletileg nyert Diazolégeny megfelel-e az elméletileg kívánt Diazolégeny mennyiségének, mint azt t. i.

a felállított képlet



megkivánja. E kérdés megoldására a Dr. Curtius-féle Diazolégény meghatározási módszert alkalmaztam, a mely ugyan precis adatokat nem nyújt, de igen közelítő eredményekhez vezet, a mely jelen esetben, a midőn a Diazolégény mellett még más funkciójú Légény is fordul elő a vegyületben, igen alkalmas módszer. Magát a módszert, miután Dr. Curtius azt még nem közölte, nem írhatom le, de lényegében abban áll, hogy a Diazovegyből a Diazolégény híg Kénsavval való főzés által lesz kiűzve. Kísérletemnél lemértem pontosan egy kis üvegsövecskében 0.143 gr. Diazosuccinaminsavat, ezt egy lombikban, mely igen híg Kénsavat tartalmazott és mely hűtővel és gázvezető cső segítségével vízben álló osztályozott csővel áll légzáró összeköttetésben, főztem. A nyert Légénymennyiség (20.4 cc.) a 13° és 702 mm. légnyomás megfelelő tényezőjével 1.0903 szorozva, 0.02242 grammot adott, mely megfelel 15.68%-nek. Az elméletileg kiszámított Diazolégénymennyiség 16.37, a különbség 0.69%. Az eredmény tehát kielégítő.

A Diazoborostyánkősavdimethylaetherből hasonló módon nyert Diazosuccinaminsavmethylaether szintén teljesen mentes volt a Fumaramidtól, holott a múlt évben jóformán csak Fumaramid képződött, és míg akkor 50 gr. Diazoborostyánkősavból csak 1 gr. körüli mennyiséget nyertem a Diazosuccinaminsavmethylaetherből, úgy most majdnem 15 grammot kaptam. Megjegyzendő azonban, hogy eltérőleg itt a főmennyiséget a csapadék leszűrése után visszamaradó ammoniakalis oldatból nyertem akként, hogy azt Aetherrel igen sokszor (50--60-szor) kiráztam. Ezt is Aetherből még egyszer átjegezítettem, a midőn Fumaramidból alig maradt valami vissza.

Végül föl kell még említenem, hogy az assymetrikus Dijódsuccinaminsavaethylaether is nagyobb mennyiségben nyerhető, ha a Diazosuccinaminsavaethylaetherhez igen kevés Aether adatik, csak annyi, hogy épen ellepi azt és úgy adatik apró részletekben Jód hozzá addig, a míg az Aether gyengén sárgásbarnára festődik. Az Aethert erre leöntvén, a Dijódsuccinaminsavaethylaether forró vízből átjegezítettetik. A kihülésnél kiváló ezüstös fénynyel csillámoló lemezes jegeczkék, ha szűrés után mázolatlan porcellán tányéron jól megszárittatnak, igen állandók, eltarthatók hosszabb ideig a nélkül, hogy bomlanának és barnúlnának.

S z e m l e

a legutóbbi években feltűnt gyógyszerujdonságokról.

DR. HINTZ GYÖRGY egyet. m. tanártól.

Ezen cím alatt egy cikksorozatot nyitunk meg, melyben az időnként felmerülő, s a gyógyászati gyakorlatban alkalmazást nyert vegyészeti gyógykészítmények ismertetését úgy vegyészeti, mint gyógyászati irányban eszközölni óhajtjuk. Ismertetésünk alapját a szakirodalom, valamint saját vizsgálataink és kereskedelmi adatok fogják képezni. Célja ezen szemlének magyar szakirodalmunkban, főképen lapunkban is állandó rovatot nyitni a rohamosan fejlődő művegyészeti iparnak, mely tudományos irányban haladva, szintetikai úton előállított vegyi készítmények egész sorozatával gazdagítja a gyógyászatot, utóbbinak széles mezőt nyitva a buvárlati és szemléleti kísérletekre s annak megállapítására: ha valjon mennyiben és mily mérvben bírnak az új gyógyszerek a gyakorlatban jelentőséggel, — mennyiben célszerű és ajánlatos azoknak a gyakorlatban alkalmazása és meghonosítása?

Hogy a rohamosan felmerülő újabb vegyi készítmények közt igen sok nagyon is időleges, s mondhatni, divatszerű jelentőséggel bír; s igen számos ily készítmény inkább a magánérdek, üzleti nyereségvágy s ezzel egyenlő értékű haszonhajhászat kiaknázása céljából hozatik forgalomba, kétségtelen tény; valamint az is, hogy ily eredményű kísérletezések odiuma épen azon gyógyszerész sűjtja legérzékenyebben, a ki hivatása iránti buzgalmában siet az új ujdonságok beszerzésével, anyagi áldozatokra való tekintet nélkül; s ezáltal ha az új szer nem életképes, gyógyszergyűjteményét értéktelen tárggyal szaporította, erszényét pedig haszontalan kiadásal terhelte.

Hasznot vélünk tehát tenni tisztelt gyógyszerész olvasóinknak, s így az egész hazai gyógyászatnak is, ezen rovat megnyitása által, melynek feladata lesz az időlegesen felmerülő ujdonságoknak, valamint az utóbbi időben is már többé-kevésbé sikeresen alkalmazott vegyészeti gyógykészítményeknek ismertetése.

Noha a gyógyszerhatástan nem programmszerű tárgya e lapoknak, mindazonáltal az előbb kifejtett alapelvek szemelött tartása mellett, a therapeutikus észleletek alapján nyilvánuló eredményekre is fogunk reflectálni, és pedig csakis annyiban, a mennyiben ezen eredmények a gyógyszerészeket is érdeklik, s a mennyiben szakmája iránt érdeklődéssel viseltető gyógyszerész is azoknak ismeretére igényt tarthat.

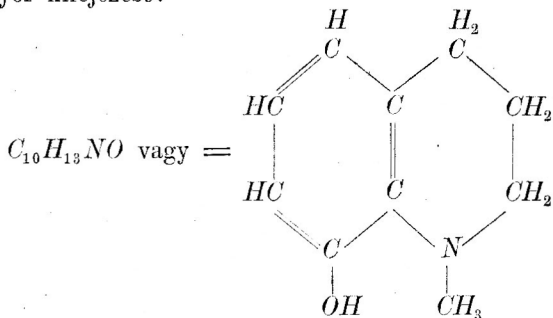
I.

Miután ezen szemlénkbe még azon gyógyszereket és felakarjuk venni, a melyek noha már huzamosabb időn át, évek óta is alkalmazásban vannak, de mindazonáltal még ma is az újdonságok közé tartozóknak tekinthetők, a mennyiben alkalmazásuk még ma is csaknem kísérletek sorozatát képezi; megengedhetőknek véljük, ha t. olvasóink becses figyelmét az alább tárgyalandó Chinolinderivátokra vezetjük vissza, a melyek mint egymásután feltűnt újdonságok határozott jelentőséggel és bizonyos hivatottsággal bírnak, ezek:

a Kairin, az Antipyrin és a Thallin.

Azon körülmény, hogy a Chinint összes jelen ismereteink alapján a Chinolin-nak mint basisnak származékául kell tekintenünk, és pedig egy hidrogénezett vegyületének, számos bűvárnak s ezek között Fischer O. és König W. müncheni vegyésznek is alkalmúl szolgált a Chinolinvegyületek tanulmányozására és synthetikai úton hidrogénezett Chinolinvegyületek előállítására. Tanulmányaik és kísérleteikben sikerült nékiek a Chinolin-származékainak oxydálása és hidrogénezése, továbbá Methoxyl- és Alkylcsoportozatok bevitele által, a hidrogénezett Chinolinmoleculök sokféle combinatióiban és változásaiban egy egész sorozatát oly vegyületeknek létesíteni, a melyek mellett lázellenes hatás nyilvánulván, mint olyanok, a Chininsóknak helyettesítésére kilátást és reményt nyújtottak.

Vizsgálódásaik alapján kitűnt, hogy mindazon hidrogénezett Chinolinderivátok, a melyek légenyatómja a Methylcsoport, vagy valamely más Alkohol radikalis Szédenyével lép összeköttetésbe, a lázas állapot hőmérsékének leszállítására hatnak s így lázellenes hatással bírnak. Így állítottott elő legelsőbben is Fischer Otto müncheni egyetemi m. tanár által synthetikai úton az Oxychinolinmethylhydrür vagy Oxyhydromethylchinolin, melyet Kairin nevezettel ruházott fel, s melynek alkotása a következő formulában nyer kifejezést:



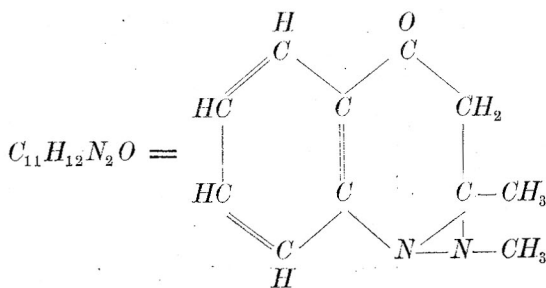
Hasonló kísérletezések folyománya lőn a König és Hoffmann, valamint a Wischnegradzky által előállított Tetrahydromethylchinolin (Kairolin).

Az Oxychinolinmethylhydrür készítésére Németországnak egyik leg-hirnevesebb festékanyaggyára vállalkozott (az előbb Meister Lucius et Brüning nevű czég Majna melletti Hoechst városában), melynek sikerült is ezen Alkaloidot kellő tisztaságban és minőségben előállítani, és ezen készítményére 1882. márczius 1-én 21,150 sz. alatt német birodalmi patenst ki-nyerni, mely számukra az egyedárúságot biztosítja.

Nevezett czég által előállított Kairin (Sósavaskairin) fehér (sárgás-szürkés) por, a mely vízben könnyen oldódik, kesernyészós és aromaticus ízzel bír.

Noha kezdetben azon jó ajánlattal hozatott forgalomba, hogy minden melléktünetek és physiologicus utóhatás nélkül használható, mint lázcsilla-pító szer, a test hőmérsékének alábbszállítására, mindazonáltal igen hamar azon körülmény constatáltatott, hogy a Kairin ugyanis képes oly utóhatá-sokat szülni, melyek különösen gyenge betegeknél igen hátrányosak, a hő-mérsék leszállása közben és után hideg borzongásokat idézvé elő. Ezen hátrány tehát nem biztosított a Kairinnak, valamint elődjének a Chinolin-nak sem állandóságot a gyógyászatban, s jelenleg minket is felment az alól, hogy még tovább véle foglalkozzunk.

Felváltója lett az: *Antipyrin* =



melyet dr. Knorr Erlangenben állított elő, s készítményével egy oly gyógy-szerrel szaporította a materia medicat, a mely úgy chemiai, mint physikai tulajdonságai és therapeuticus hatásánál fogva, nagy jelentőséggel bír, és ál-landóságra és általános alkalmazásra számíthat. Az Antipyrin, szintén Chi-nolinderivát: Dimethyloxychinizin. Methyloxychinizin, Jód-methyl és Methyl-alkohol elegyének beforrasztott üvegcsőben 100°C-ig való hevítése által ál-lítható direct elő. ¹⁾

¹⁾ Előállítása nem megy épen nehezen; helybeli egyet. vegytani intézetünkben mint gyógyszerészi magisterium, már elő is állítottott. Acetecetzaether és Phenylhydra-zin egymásra hatása által előállított Methyloxychinizinből.

Az Antipyrin szintelen, oszlopalakú jegeczeket, rendesen azonban — a mint már előbb is említők — terjelmes (nagy volúmenű) jegeczes, fehér, néha (vasnyomai folytán) rózsavörösbe játszó sárgás színű port képez, szagtalan, kissé kesernyés ízű; 110—113°C. megolvad, előbb vörös, azután barna színt vált és egy gyantaolajhoz hasonló illatú anyaggá változik át, mely Chloroformban és Aetherben oldható. Meleg vízben minden arányban, míg hideg vízben egyenlő mennyiségének csekély hijjával oldható; Chloroform- és Alkoholban is könnyen oldható, azonban Aetherből, 1 rész feloldására 50 rész kívántatik meg.

Vizes oldata közömbös vegyhatású, szintelen, legfőlebb gyengén sárgás színű legyen, melyben Kénhydrogén változást ne idézzen elő.

Jellemző kémhatásai:

a) Vaschloridóldatával: 0.1%-os Antipyrinóldat 2 köbcentiméterében (már egy cseppjével) élénk vörösbarna színezés támad, a mely pár csepp Kénsav hozzáadására eltűnik.

b) Légenyessavasnatronóldatával kékeszöld színezés támad, nemkülönben, ha

c) egy pár szemernyi Arsénessavat feloldunk, hevítés mellett néhány csepp füstölő Légenysavban, és ezen oldatot egy kc. vízzel felhígítva, nagyon hígított Antipyrinóldattal (1:1000) összetöltjük, szintén kékes-zöldes színezés.

d) Légenyessavval hasontartalmú Antipyrinóldat intensív zöld színt vált, a mely változatlanul napokig megmarad; hasonló reakciót idéz elő egy csepp füstölő Légenysav is. Ha az így kezelt oldatot melegítjük és köbcentiméterenként 1—1 csepp füstölő Légenysavat adunk hozzá, előbb világos zöld, azután sötétebb vörös színváltozás áll elő, huzamosabb hevítés után pedig egy bíborvörös válmány képződik, mely Chloroformban oldható, Benzinben és Szénkénegeben pedig oldhatatlan. Végül:

e) Füstölő Légenysav az Antipyrin hideg tömör oldatához adva, zöld jegeczképződést idéz elő.

Még felemlítendő, hogy az Antipyrin olyannyira érzékeny vas behatására, miszerint vastartalmú tartályokban, vagy hasontartalmú papirban elhelyezve, észlelhető a különben egészen fehér porállománynak megvörösödése, a mely jelenség szabályszerű eredeti csomagolásban kapott készletnél is észleltetett.

Az Antipyrin synthetikai úton szintén a kőszénkátrány termékeivel foglalkozó s a Kairin készítésére szabadalmazott Meister Lucius et Brüning höchsti cég által gyártatik, a honnan 0.1, 0.2, 0.5 és 1 kilós bádogszelen-cékben, védjeles etikettek alatt történik az áruba bocsátás.

Gyógyszerhatástani tekintetben az Antipyrin, mint azt már elnevezése is mondja, mint lázesillapító, a kór állapotú test hőmérsékét leszállító hatással bír. Filehne tanár észleletei szerint az Antipyrin minden mel-

lékhatás nélkül 2—3 fokkal leszállítja a hőmérsékletet, mire felnőtt embernél 3—5 gr.-nyi elégséges. $\frac{1}{2}$ —1 grammos adagokban, egész 2 gr.-ig óránként adogatva alkalmaztatik, poralakjában vizes óldatban vagy borral keverve.

Előnye a Kairin felett abban nyilvánul, hogy míg a Kairin hatása bizonyos melléktünetek közt nyilvánul s a hőmérsék újabb emelkedése hideg borzongatások közt áll elő, addig az Antipyrinnél azon hideg borzongatások nem állanak elő, s hatása is tartósabb.

Miután íze nem kellemetlen s kevésbé csípőssége aromatikusság vizek, szörpök s főleg édes borok által csaknem teljesen elfedhető, a gyermekgyógyászatban is egész előnyösen alkalmazható, a hol is a fennemlített adagolás felerészben érvényesül.

Ezen Chinolin-derivátok harmadika és legújabbika a *Thallin*.

Bécsi tanár dr. Skraup által állítottatott elő synthetikai úton, mint a *Paraoxychinolin* származéka.

Gyógyszerhatástani megvizsgálását eszközlék dr. Jaksch és dr. Alexander C. bécsi hirneves klinikusok, kik közül az első a Wiener medic. Zeitschrift 1884. 48-ik számában, utóbbi az Allgemeine med. Central-Zeitung 1885. februári számában közölvén észleleteiket és vizsgálódásuk eredményét, ezen készítményt, mint igen ajánlatos és különleges hatású lázcsillapító szert tüntetik föl.

Készítését a B. Anilin- et Soda-Fabrik Stuttgartban gyárilag eszközli, s ezen műveletére német birodalmi patenst nyert, 30,426 szám alatt 1884. jun. 18-ról keelve.

A *Thallin* vegyalkatára nézt *Tetrahydroparachinanisol*, — melynek Kénsavas, Borkósavas és Sósavas vízben oldható poralakú jegezes oldatai savas vegyhatással bírnak, átható keserű és aromatikusságú ízűek, és Vaschlóriddal, valamint élenyítő anyagokkal zöld színt váltanak, mely karakteristikus smaragd-zöld kémhatások után nyerte elnevezését (thallos, zöld galyból származtatva). Platinlemezen hevítve elolvad, fehér gőzöket képezve és Cumarinra emlékeztető szagot terjesztve; maradványul visszamarad egy barnavörös anyag, mely folytatólago izzítás után teljesen elillan.

Sói igen könnyen oldhatók vízben, Alkoholban nehezen. Aetherben alig, csaknem oldhatlanok.

Therapeuticus alkalmazását illetőleg kezdetben nagyobb adagokban használták, egyszeri adagra 0.3—0.5 grammot, úgy észlelvén, hogy már ily mennyiség is képes a test hőmérsékletét pár fokkal leszállítani; azonban miután úgy találták, hogy a rohamos alászállást époly rohamos emelkedés váltotta fel, még pedig a Kairinhez hasonló tünetek közt (t. i. izzadás, hideg borzongatás és colapsus tünetei mellett) kísérletek tétettek időközökeni adagolással; ezek nem remélt sikert eredményeztek, azáltal emelven értékét, hogy kisebb adagolás mellett a fennemlített utóhatások nem

jöttek elé, a hőmérsék alaszállása állandóbbá lön. Ennélfogva legújabbán a Thallint 0.04—0.06 gr.-os adagokban alkalmazzák és lassanként, centigrammos mennyiségű fokozás mellett, 2—3 órai időközökben, addig adják, a míg a hőmérsék leszállása kívánt eredményben nyilvánul, mely esetben a megállapított adagolás mellett ajánlatos napközben óránként, éj folytán 2 óránként, labdacsvagy oldat alakjában folytatólagosan vétetni.

Mindabból, a mit a letárgyalt három Chinolinderivatumról elmondunk, kitűnik, hogy köztük a legelső, a Kairin, mint úttörő, legkevésbé vált be, s utódjai — melyekkel határozott rokonságban áll, sok tekintetben hasonlajdonsággal is bír — túlszárnyalták, elannyira, hogy a Kairin ma már egészen letűnt s az árújelentésekben sem szerepel. Ellenben az Antipyrin annyira közkedveltségű és oly általános alkalmazást nyert, miszerint — noha drágább ma is, mint a Chinin — fogyasztása emelkedőben van, úgy, hogy Gehe & Cie legújabb árújelentésében (f. é. april haváról) a Chinin és Antipyrinszükséglet 1:5-hezi arányban jelentetik, a mi által a csekély Chininfogyasztás indokolását leli.

A Thalin és sóinak actiái utóbbi időben ismét emelkedőben vannak, mióta Ehrlich tanár és dr. Langer alkalmazását a hasi hagymáznál igen előnyösnek találták. Mindenesetre hatalmas concurrens lesz a Thalin (nevezetesen a Kénsavas) az Antipyrinnek, s bizonyos, hogy ezen két Chinolinderivat állandó talajt fognak maguknak biztosítani a gyógyászatban.

Hogy azonban sikerülend ezek által a Chininsókat végképen háttérbe szorítani? ez egy oly kérdés, melyre csak a jövő sikerei és eredményei fognak feleletet adhatni.

B) IRODALMI SZEMLE.

I. Elméleti, physikai és anorganicus vegytan.

70. A fény vegyi hatása.

Dr. S. M. Eder. Monatshefte f. Chemie 1885. 495.

Egyes fémsók s egyéb vegyületek óldatainak felbomlása a napfényen régebb óta ismeretes. Ismeretes az, hogy a vörös vérlúgsó vizes óldatából napfény behatása alatt kék csapadék válik ki, s hogy az óldat ekkor sárga vérlúgsót tartalmaz. De azt, hogy a reactió hogyan folyik le s mekkora a bomlási termények mennyisége, arra nézve senki se tett megfigyeléseket. Most J. M. Eder közöl erre nézve egynehány tájékoztató megfigyelést. Ő több vegyület óldataival tett kísérleteket. Így Vas-, Réz-, Indigosulfosavasztrium, Molybdánsav-, Chlór-, Brom-, Jód-, Chrom- és Higanyvegyek óldataival. Az óldatokat részint tisztán, részint más vegyekkel keverten tette ki a fény behatásának, kevesebb vagy hosszabb ideig. Minden óldatból két próbát készített; egyiket kitette a fényre, míg a másikat a fénytől elzárta.

Eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

A vörös vérlúgsó a fény behatása alatt felbomlik berlini kékre, Kék-savra és sárga vérlúgsóra. A felbomlásnál minden súlyrész berlini kékre 7—25 súlyrész sárga vérlúgsó esik. Híg oldat aránylag hamarabb bomlik fel, mint tömény. Gyorsabban bomlik fel az említett só, ha annak oldatához czukrot, vagy más szerves testet keverünk. A felbomlás ekkor is ugyanazon értelemben megy végbe, mint a tiszta oldatnál.

A vasvegyek érzékenysége a fény iránt különböző. Így a vörös vérlúgsó érzékenyebb, mint a Ferridcyanammonium, ellenben a Ferridcyanhydrogénsav érzékenyebb, mint amaz. A Nitroprussidnatrium 20-szorta érzékenyebb, mint a vörös vérlúgsó. A Nitroprussidnatrium kéksav és berlini kékre bomlik fel. A Nitroprussidnatriumnak Vaschloriddal kevert oldata körülbelül 20-szorta érzékenyebb a fény iránt, mint a Nitroprussidnatrium magára s érzékenysége közel áll az Oxálsavas vas élegéhez.

A rézvegyek felbomlásánál mindég Rézoxydul keletkezik. A fény iránt különböző fokban érzékenyek. Így míg az Oxálsavasrézoxyd natrium, melynek jegecei hosszasan változatlanul maradnak, a napfényen kissé megbarnulnak, addig a kémszerűl használtatni szokott Fehling-óldat a világosságnak kitéve, sőt a sötétben is hamar felbomlik, különösen akkor, ha a készítésnél nem vesszük az egyes alkatrészekből az egymásnak megfelelő mennyiséget. — Szerző a rézsók bomlásánál következőket tapasztalt. A rézvegyek bomlása a sötétben csökken az oldat hígíttóságával. A fény behatása alatt egyenlő töménységű oldatokból 35-ször több Rézoxydul válik ki, mint ugyanazon oldatokból a sötétben. Erősen híg oldatokból a sötétben semmi sem válik ki, ellenben a fénynek kitéve igen.

Indigókénsavasnátrium vizes oldatára a napfény alig hat, míg ha az Soda- és Oxálsavasammoniummal kevertetik, két nap alatt kissé megfehéredik. Ha az Indigókénsavasnátrium szőlőcukorral kevertetik, gyorsan felbomlik. Megjegyzendő azonban, hogy itt nemcsak a világosság működik közre a felbontásnál, hanem a meleg is, mert ugyanazon változást lehet előidézni ezen vegynél, ha a fénytől elzárjuk és melegítjük.

A Molybdänsav kénsavas oldata szerves anyag jelenlétében napfényen úgy mint sötétben megkékül, a felbomlásnál Molybdänoxyd válik le.

A Chlór, Bróm vizes oldata és Jód alkoholos oldata a napfény behatása következtében gyorsan mutat változást, még pedig a Chlór oldata 6—12-szer gyorsabban, mint a Brómé. A Jód alkoholos oldata pedig 1000-szer nehezebben, mint a Chlór vizes oldata; vagyis e három elem oldatainak megváltozása fordítva arányos atómsúlyaikkal. A Chlór és Bróm oldata közül sötétben is a Chlór változik el leggyorsabban.

A Chróm-vegyek közül a ketted Chrómsavasammonium vizes oldatára a fény nincs befolyással, ellenben alkoholos oldatra igen, és pedig különböző töménység mellett különböző fokban. Abszolút alkoholos oldatból 3 hónap alatt jókora mennyiségű Chrómoxyd vált ki, a folyadék elszíntelenedett s benne Eczetsav-, Aldehyd- s Eczetsavasaeather volt kimutatható. 50% oldat ezen idő alatt csak sárgabarna lett s Chrómsavaschrómoxyd vált ki belőle. 25% oldatban a felbomlásnak alig volt nyoma észlelhető. Ebből következik, hogy az Alkohol a ketted Chrómsavasammonium felbomlását fény behatása alatt gyorsítja, míg a víz jelenléte lassítja.

A Higanjódür igen érzékeny a fény iránt. Fényre kitéve rövid idő alatt megbarnul, felbomlik. Némelyek úgy vélekednek, hogy e bomlás-

nál szabad Jód és Jódhidrogénsav keletkezik. Mások szerint pedig kevés fémhigany mellett Higanyjodürjodid képződik. Eder kísérletei az utóbbi nézetnek kedveznek; a megváltozott anyagban legalább sem szabad Jód, sem Jódhidrogénsav nem volt kimutatható.

NYIREDI G.

71. Elektrochemiai tanulmányok.

W. Ostwald. Journal für pract. chem. 30. p.225 és 31. p.433.

Fennebbi cím alatt közöl Ostwald két értekezésben számos pontos kísérletet, melyet hígított savak villanyvezető képességének kipuhatolására tett. A módszer, melyet használt, a Kohlrausch által megállapított. ¹⁾

Az általa eddig elért eredmények következőkben foglalhatók össze.

Az első és főeredmény, melyhez szerző egyidejűleg S. Arrhenius-sal jutott, az, hogy a savaknak villanyvezető képessége és vegyülési gyorsasága — normál hígítás mellett — egymással arányos. Továbbá kitűnik kísérleteiből, hogy az összes savakra nézve, elegendő hígítás mellett, a vezető képesség bizonyos maximumot ér el, s hogy ez a maximum érték minden savra nézve, a több aljúakat is ide értve, ugyanaz, ha azt az illető savak molekulársúlyaira vonatkoztatjuk.

Erősebb hígításnál a jól vezető erős savaknál a viszonylagos vezető képesség keveset változik, ellenben a rosszul vezető gyengébb savaknál tetemesen. Ezen eredményekkel kapcsolatban még felemlíti szerző, hogy a savak telítő képességére nézve is, melytől a vegyülési gyorsaság függ, úgy látszik, hogy hasonló maximum létezik, mint vezetőképességüket illetőleg.

Második értekezésében bővebben tanulmányozza a híg oldatok viselkedését s azon eredményre jut, hogy az egy vegyértékű savaknál a hígítás befolyása a villanyvezető képességre, egy és ugyanazon függvény által fejezhető ki, melynek állandója a savak természete által adva van; a több vegyértékű savaknál az állandó is több. Ezen állandó egy kísérlet által meghatározható és segítségével előre kiszámítható az illető sav villanyvezető képessége minden más hígítási fokra nézve. Ezen törvényszerűség 2—3%-osnál nem töményebb oldatokra nézve érvényes; hogy miként viselkednek töményebb savak, még megvizsgálendő.

Adatait mindenütt a molekulár vezető képességre vezeti vissza. Ha k a rendes, szokásos fajbeli vezetőképesség, v az oldat molekulár térfogata, azaz az oldat azon térfogati mennyisége, mely az illető anyagból egy molekulársúlynyi mennyiséget grammokban kifejezve tartalmaz, az Ostwald-féle molekulár vezető képesség: $m = kv$. Ha pedig v -t kifejezzük p súlyázalekokban és s jelenti az oldat fajsúlyát, úgy $v = \frac{100 A}{ps}$; hol A az illető anyag molekulársúlya, s így $m = \frac{100 Ak}{ps}$.

Szavakba foglalva, a molekulár vezető képesség nem más, mint azon gyorsaság, melylyel az electrolysisnél képződő rész-molekulék a villanyosságot továbbvezetik.

A savak vezetőképességének határértékére vonatkozólag azon általános tételhez jött, hogy: fokozott hígításnál a savak molekulár vezető képessége folytonosan növekedik s asymptot-

¹⁾ Vegytani Lapok I. köt. 4—5 sz. 91 l.

tice állandó határérték felé közeledik, mely határérték független a sav természetétől. Ezen tétel mellett szól, hogy a különböző savak molekulár vezetőképességét különböző hígítási foknál hasonlítván össze, azt találjuk, hogy a vezetőképesség közötti különbségek iránya állandó, de értéke emelkedő hígításnál folytonosan kisebbedik. Ezen határérték a használt egységekben kifejezve valószínűen 90-re tehető.

Az egyaljú savak vezetőképességének összehasonlításánál kitűnik, hogy a hígítási fokok, melyeknél a különböző egyaljú savak ugyanazon vezetőképességgel bírnak — állandó viszonyban állanak egymással. Ezen fundamentalis tételből levezethető a fennebb említett befolyás, melyet a hígítás a savak villanyvezetőképességére gyakorol, mert ha egyfelől a hígítást és másfelől a molekulár vezetőképességet coordinátáknak tekintjük, a különböző savaknál ugyanazon természetű görbét kapjuk, tehát az egymásra gyakorolt befolyás ugyanazon értelemben történik — egy függvény. A görbe szerkesztésénél, a hígítási coordináta tengelyén a különböző savaknál más és más fok választandó kezdő pontúl, mi más szavakkal kifejezve annyit jelent, hogy a függvénybe egy, az illető sav természetétől függő állandó vezetendő be. A görbe alakja egy tangensfunctióra emlékeztet.

A több vegyértékű savaknál a hígítás a molekulár vezetőképességgel más törvényt követ, mint az egyaljúaknál. Itt először csak egy Hydrogénatóm hasad le s szolgál a villanyosság továbbvezetésére, tehát a szétesés ezen schema szerint történik: $H|HR''$ kétaljú és $H|H_2R'''$ háromaljú savaknál. Ha a vezetőképesség kellő hígításnál a maximum felé közeledik, akkor a második Hydrogénatóm is kezd actióba lépni, és a szétesés schema $H_2|R$ és $H_2|HR$; későbbben aztán a harmadik Hydrogénatóm is. A határérték, melynél a különböző Hydrogénatómok hatásta lépnek, a savak természetétől függ. A gyenge savak mint a Selenes- vagy Phosphorsav, csaknem úgy viselkednek, mint az egyaljú savak; az erősebb savak mellett hamarabb következik be a második Hydrogénatóm működésbe jövése; így magyarázható azon viselkedés, melyet a Kénsav mutat. Ezeknél a molekulár vezetőképesség felülmúlja az egyaljú savaknál megállapított határt s valószínűleg kétszer akkora határértékkel bír.

J. K.

72. Germanium. egy új elem.

Clemens Winkler. Berichte der deutschen chem. Ges. 1886. No.3. I.210.

1885 év nyarán a Freiberg melletti „Himmelsfürst Fundgrube“ bányában egy gazdag ezüstérczet találtak, melyet A. Weisbach új ásványfajnak ismert föl s „Argyrodit“ névvel látott el.

Clemens Winkler ezen ásvány vegyi vizsgálatával foglalkozván, azt találta, hogy 0.21% Higanyon, 73—75% Ezüstön, 17—18% Kénes csekély vason és Arsenen kívül még tartalmaz valami más anyagot, melyet a szokásos elemzési eljárásokkal kézrekeríteni nem lehet. — Hosszas vizsgálás után sikerült neki végre kimutatni, hogy a kérdéses anyag egy új elem, mely tulajdonságaiban nagy hasonlatosságot mutat az Antimónhoz. Ő ezen elemet Germanium-nak nevezte el. A nemfémek sorába tartozik, vegyjele *Ge* s külemére nézve hasonlít az Arsénhez. Elemi állapotban nyerhető az Oxyd- vagy a Sulfidból Hydrogénáramban reductió által. Vörös izzó hőben a Germanium illó, de nehezebben párolog, mint az Anti-

món, s gőze az edény hidegebb részein a sublimált Jódra emlékeztető kristályokban sűrűdik meg. Chlóráramban hevítve fehér, az Antimónchloridnál könnyebben párolható Chloridot ad, s ezen ódatnak megsavítása után, Kénhydrogén által, fehér csapadék alakjában mint Germaniumkénege csapható le.

Ha az „Argyrodit“ légekizárásával vagy még jobban Hydrogénáramban hevítve lesz, fekete, meglehetősen illó föllengülményt ad, mely kevés Higanykénege mellett javarészen Germaniumkénegeből áll. A Germaniumkénege egy Sulfosav, mely Kénammoniumban könnyen föloldódik s abból Sósavval újból kiválasztható hófehér csapadék alakjában, mely tiszta Ammoniakban is könnyen oldódik. A csapadék, ha Arsén és Antimón csak nyomokban is van jelen, nem fehér, hanem többé-kevésbé sárgára színezett. Ha Germaniumkéneget levegőn hevítünk vagy ha Légenysavval melegítjük, Germaniumoxyddá alakul át. Ez fehérport képez, hevítésnél nem illó s föloldódik alkáliákban, mely oldataiból a megsavítás után, Kénhydrogénnel ismét jellemző fehér kénege alakjában kicsapható.

A Germanium atómsúlya még nincs meghatározva, de előre láthatólag a periódikus sorban az Antimón és Bismuth közötti hézagot fogja betölteni.

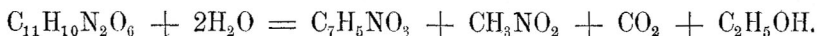
G. J.

II. Szerves vegytan.

68. Fahéjsavszármazékok nitrálása.

P. Friedländer. Annal. d. Chem. et Pharm. 229 k. 203.

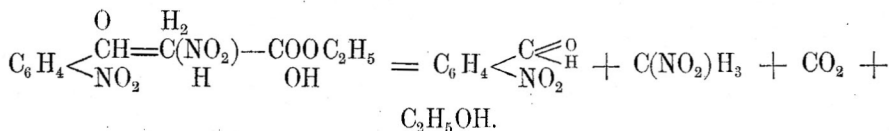
Ha Paranitrotoluolt koncentrált Légenysavval kezelünk, Paraothodinitrotoluolt kapunk. Ugyan ilyeszerű származékot lehet a Paranitrofahéjsavból is nyerni, azt koncentrált Salétromsav és Kénsav keverékével kezelve. Friedländer és J. Mähly a Paranitrofahéjsavaetheréből indultak ki. Ezen az úton nyerték a Dinitrofahéjsavaethyloethert, mely fehér jegeceket képez. — E vegyület közelebbi tanulmányozásánál azonban kitűnt, hogy nem para-ortho származék, mert oxydatiójánál Paranitrobenzoosavat adott, (illetőleg Paranitrobenzaldehydet;) a második Nitrocsoporthoz tehát az eredeti vegyben az oldallánczhoz kellett fűződnie. Annak eldöntésére, hogy az oldalláncz melyik Hydrogénatómja lett a Nitrocsoporthoz helyettesítve, vízzel való főzését találták célhoz vezetőnek, a mennyiben ezen kezelés által simán felbomlott Paranitrobenzaldehyd és Nitromethan mellett Szénsavat és Alkoholt képezve, a következő egyenlet értelmében:



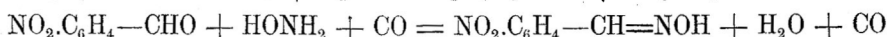
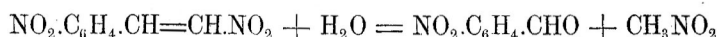
Ugyanezen termékeket kapták, ha hígított vagy koncentrált savakkal főzték, azon különbséggel, hogy ilyenkor Nitromethan helyett ennek átalakulási terméke a Hydroxylamin képződik, az illető savhoz kötve.

A fennebbi felbomlás alapján következtethető, hogy a vegy az egyik Nitrocsoporthoz mint ilyet tartalmazza az oldallánczban, mert csak így magyarázható a Nitromethan képződése. Másodszor, hogy a helyettesítésnél az oldalláncz második, tehát α Hydrogénatómja lett kiküszöbölve. Structur

képlete tehát: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{C}(\text{NO}_2) - \text{COOC}_2\text{H}_5$, s a fennebbi egyenlet felbontva:



Ezen struktur képlet szerint könnyen érthető e vegy egyéb átalakulása is. Így ha concentrált Kénsavval melegítjük 100° -ra, először Szén-sav távozik el belőle, Paradinitrostyrol $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ képződése mellett, mely azután tovább bomlik, Szénéleg eltávózása mellett. Vízbe való öntésnél sárga pelyhek válnak ki, melyek a sav közönyösítése után feloldódnak s tiszta Paranitrobenzaldoximból állanak:



a mennyiben a képződött Nitromethan concentrált Kénsav behatására felbomlik Szénéleg és Hydroxylaminra, mely utóbbi a képződött Nitrobenzaldehyddel egyesül.

Ez a reakció általános s a Fahéjsav azon összes Nitroszarmazékaira áll, melyekben a Nitrocsoport az oldalláncz α helyén lépett be.

A szabad Para- α -dinitrofahéjsav, aetherének Kénsavval való elbontása által állítható elő, de csak -10° alatt bír állandósággal.

[Ha pedig nem a Paranitrofahéjsav aetherét, hanem magát a szabad savat adjuk a lehűtött Kén- és Légenysav elegyébe, úgy Szénsavfejlődés mellett Paranitrobenzaldehyd képződik és vízbe való öntés után kiválik a Dinitrostyrol.]

Óvatos reductionnál a Paradinitrofahéjsavaether átalakul Diamidohydrofahéjsavvá, mely az Erlenmeyer-féle Paraamidophenylamminnal azonos és Salétromossav behatására Tyrosinná alakítható át.

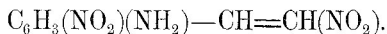
Friedländer P. Lazarus M.-el együtt továbbá azt találták, hogy a Metanitrofahéjsav is analog viselkedést tanúsít Légenykénsavval szemben, mint a Paravegy. Első phasisban Metanitrophenyl- α -nitroacrylsav képződik, mely rögtön tovább bomlik Dinitrostyrol-és Szénsavvá. A Dinitrostyrol pedig Kénsavval való melegítésnél Szénéleget fejleszt, miközben Metanitrobenzaldoximé alakul át. A meta- α -dinitrofahéjsav aetherje előállítható s teljes analogiát mutat a megfelelő para-aetherrel.

Az előbbi kettőtől eltérő viseletet tanúsít az Orthonitrofahéjsav, mely a Légenykénsav behatására complicált s közelebről nem tanulmányozott származékokat ad.

További tanulmányok tárgyává tették az Amidofahéjsavakat. Ezek közül az Orthoamidofahéjsav nitrálása két phasisban történik. Először belép a Nitrocsoport a Benzolgyűrűbe, mi mellett két isomér Nitroamidofahéjsav áll elő, melyek jól választhatók el.

További behatásra még egy Nitrocsoport lép be, de már most az oldallánczba s Szénsavfejlődés mellett Dinitroamidostyrol, illetőleg Nitroamidobenzaldehyd a keletkező végtermény.

Hasonló viselkedést tanúsít a Paraamidofahéjsav is, csakhogy könnyebben következik be az oldallánczba való helyettesítés s Szénsav lehasadása mellett itt is két isomér Dinitroamidostyrol áll elő:



Fennebbi tényekből azon általános eredmény foly, hogy a Fahéjsav vagy ennek származékai a nitrálásnál először a Benzolmagban helyettesített Mononitro származékot adnak s további behatásnál simán a megfelelő α -Nitroacrylsav vegyeivé alakúlnak át. Ezen savak nem állandók, hanem már 0° alatt is felbomlanak Szénsav lehasadása mellett, a megfelelő Styrol-származékokat adva; ellenben aetherjeik meglehetősen állandók.

Ezen vizsgálatok valószínűvé teszik továbbá, hogy a zsírsorozatbeli telítetlen savak, melyenek az Acryl-, Crotonsav stb. szemben a Légenysavval, a Fahéjsavhoz hasonló viseletet fognak tanúsítani.

J. K.

69. Nehány új Methylenszármazék.

Louis Henry. Compt. rend. 101. p.599.

Methylendiaethylaether $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. E testet szerző akképen állította elő, hogy Methylenjodidot CH_2J_2 Nátriumalkohollal kezelte, a midőn Jódnátrium kilépése mellett képződött a Methylendiaethylaether. Ez egy színtelen kellemes szagú folyadék. Íze szúró; vízben oldódik. Forr $82-83^\circ$ -nál 760 mm. nyomás mellett, a sűrűsége 16.7° -nál 0.8275-nek találtatott.

Methylenchlorbromid CH_2ClBr . Nyerhető, ha Methylchlorjódra szabad Bróm hat. Színtelen, aethericus folyadék, íze édeskesen szúró. Sűrűsége $1.9907-19^\circ\text{C}$ -nál. Forr $68-69^\circ$ -nál 765 mm. nyomás alatt.

Methylenbrómjodid CH_2BrJ . Kellemes szagú folyadék, melynek íze édesen kesernyész; a fénynek kitéve, színeződik. Képződik Brómnak Methylenjodidra való hatásánál. Forr $138-140^\circ$ -nál 754 mm. nyomás mellett. Fajsúlya 16.8° -nál 2.0262-nek határozott meg.

G. J.

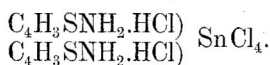
70. Amidothiophen.

Otto Stadler. Ber. der deutschen chem. Ges. 18. S. 2316.

O. Stadlernek nagy nehézségeket okozott a Nitrothiophénnek Amidothiophénné való átalakítása, a mennyiben a szokásos reducáló anyagokkal: Ón- és Sósav, Ónchlorür és Sósav, Vasvitriol és Ammoniak, Kénammonium, Natriumamalgam, Zinkliszt és Ecetsav, Zinkliszt és Ammoniak, Hidrokénessav stb-vel kezelve, a behatásoknak vagy oly makacsúl ellenállott, hogy reakció egyáltalában nem következett be, vagy ha bekövetkezett, az oly heves volt, hogy a Thiophenmolekulán Kénhydrogén lehasadása mellett szétesett. Végre sikerült mégis a reductiót simán végrehajtani híg alkoholos oldatban Ón- és Sósavval.

1 gr. Mononitrothiophent vett s ezt körülbelül 50 ccm. Sósavval telített Alkoholban oldotta fel s erre apródonkint 2 gr. granulált Ónt adott hozzá. A reductió egész csendesen alig észrevehető megmelegedés mellett ment végbe, s kevés idő múltán fehér kristályos tömeg alakjában vált le

a képződött Amidothiophen sósavassója, Óntetrachloriddal kettős sója alakjában, mely szűrés és Alkohollal való mosás után egész tisztán volt nyerhető. Alkotása ezen képletnek felel meg:



Ezen kettős só, hogy belőle a szabad aljat nyerje, finom porrá törve vízben suspendálta, s belőle az ónt Kénhydrogénnel kicsapta, a folyadékot szűrte, a szüredéket vacuumban Kénsav és Nátronhydrát darabkák fölött sűrítette. A besűrítésnél az oldatból hosszú fehér tűkben válik ki az Amidothiophensósavassója. A besűrítést csak légritkított térben lehet eszközölni, mert különben felbomlik az Amidothiophen. Ezen sóból, mely fénylő tűket képez s felette nedvszívó, nyerte K_2CO_3 vagy KOH-tali kezelésnél, világosság kizárása mellett, a szabad aljat, a Thiophenint, mely sűrű világossárga olajat képez s felette kevés állandósággal bír. Előállítás után a legnagyobb elővigyázat mellett is átváltozott egy kemény törékeny gyantává.

Stadler azután megpróbálta a Thiophenin Acetylszármazékának előállítását is. E célból a Sósavasthiophenint Acetylchloriddal üvegesőben huzamosabb ideig 100° -ra hevítette. A folyamat végbe mente után a csőben egy sötétzöld, fémfényű tömeg foglaltatott, mely vízzel mosva s megszáritva, barnavörös port képezett, feltűnően mutatván az eldörzsölésnél az Anilinfestékekre annyira jellemző rézfényt. Conc. Kénsavban fuchsinvörös színnel oldódik fel, mely szín az oldat vízzeli hígításánál is megmarad, melegítésnél szétroncsoltatik. Alkáliák hozzáadásánál eltűnik a vörös szín, de viszont a megsavításnál újból elő áll. Jégezetben olyan színnel oldódik fel, mint a conc. Kénsavban. Alkohol-, Aether-, Chloroform- és vízben tökéletesen oldhatlan. Egy végrehajtott elemzésben találtatott benne 72% Chl. és 15.19% Kén. E festőanyag még tisztán nem állítatott elő s így alkotása ismeretlen.

A Thiophenin Légenysavval kezelve, nem adja a megfelelő Diazovegyületet, hanem ilyen körülmények közt egy 115 — 116° -nál olvadó jegezes $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{array}$ összetételű test, Nitrothiënol képződik.

Stadler megkísérlette a Dimethylthiophenin: $\text{C}_4\text{H}_3\text{SN} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ előállítását is az által, hogy a sósavas Thiophenint Methylalkohollal beforrasztott csőben 250 — 280° hevítette, de sikertelenül. A csőkinytásnál nagy nyomás mutatkozott s a kitóduló gáz erős Methylmerkaptán szagú volt, az alkalmazásba vett sósavas Thiophenin elszenesedett azért, hogy Kénje Methylmerkaptán alakjában kilépett.

Jellemző az Amidothiophenre, hogy Sósavassója Diazovegyületekkel könnyen egyesül, jól jellegzett festőanyagokat képezve, melyek az Afestőanyagok tulajdonságaival bírnak.

G. J.

71. Thymolphthalin.

M. C. Traub. Arch. Pharm. 23. S. 536—560.

Thymol- és Phtalsavanhydrid keverékének vízelvonó anyagok, mint Kénsav, Chlórzinkkel 150° -ra való hevítésénél olajfürdőben, szerző szerint Thymolphtalein képződik. Ez fehér jegezes, prizmatikus tűket képez, melyek 252 — 254°C -nál olvadnak. A Thymolphtalein alkoholos vagy vizes

oldata, kevés Alkali hozzáadásánál, intenzív kék színt vesz fel. Tömény Kénsav vörös színnel oldja. Tömény Sósav vagy oxydáló anyagokkal zárt csöbeni hevítésnél meghasad a Thymolphtalein Phtalsavra, Thymol-, illetőleg Thymochinonra, mely olvad 43°C -nál. Szerző a Thymolphtalein aetheréből is állított egynehányat elő, így pl. a Thymolphtaleinaethylátot arany-sárga $134\text{--}125^{\circ}\text{C}$ -nál olvadó tüket; a Thymolphtaleinacetatot, mely olvad $156\text{--}157^{\circ}$ -nál, a Thymolphtaleinbenzoátot, olvad $216\text{--}218^{\circ}$ -nál. Származékaik közül előállított még a Dinitrothymolphtalein. Ez 280°C -nál szétbomlik, a nélkül, hogy megolvadna. A Thymolphtalein is úgy viselkedik a reduciónál, mint általában a többi phtaleinek, Thymolphthalint ad, mely könnyen oxydálódik vissza Thymolphtaleinná.

G. J.

72. Parachinanisol és Tetrahydrochinanisol (Thallin).

H. S k r a u p. Monatsh. für Chemie 6. S. 760.

A Parachinanisol, S k r a u p szerint a következőkép állítandó elő: 78 gr. Anisidin, 50 gr. Nitranisol, 320 gr. Glycerin 225 gr. angol Kénsavval 2 óráig egy visszafolyó hűtővel ellátott edényben hevítendő, ezután hozzáadván még 20 rész Kénsavat, a hevítést még 2 óráig folytatjuk, s később a változatlan Nitranisolt vízgőzzel áthajtván, a visszamaradó anyagból Alkali hozzáadásával az Anisidint és Chinanisolt leválasztjuk. Az utóbbi az Anisidintől nehezen oldható Kénsavassója alakjában különíthető el. A Chinanisol alkotása $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ képletnek felel meg, gyenge sárgás olajat képez, mely előbb zölde, később vörösviolává változik. Szaga kellemetlen, íze égető. Vízben nem oldódik. Forr $304\text{--}305^{\circ}\text{C}$ -nál 730 mm. nyomásnál, 193°C -nál 50 mm. és 186°C -nál 35 mm. nyomás mellett. Sűrűsége 20°C -nál 1.1542. Erős Jódhydrogénsavval kezelve, para Oxychinolinná alakul át.

A p. Chinanisol sói vizes oldatban szép kék fluorescentiával bírnak s Chlórvíz és Ammoniakkal, mint a Chinin, zöld színezést, illetve csapadékot adnak. Savakkal képezett sói közül a Sósavassó $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ prismákban, Kénsavassója $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ tűkben, savanyú Kénsavassója $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NOH}_2\text{SO}_4$ prismákban, Chromsavassója $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ arany-sárga tűkben, Sósavassójának Platinchloriddal kettős sója $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ arany-sárga prismákban jegecedik. A Jód-methylátja 235° -nál, Pikrinsavassója $203\text{--}204^{\circ}$ -nál olvad.

A p. Chinanisol reducálva Ón- és Sósavval, adja a Tetrahydrochinanisolt, vagy a Thallint. Ez $47\text{--}48^{\circ}\text{C}$ -nál olvadó prismákat képez; hideg vízben nehezen, forróban könnyebben oldódik fel; nehezen oldja a Petroleumaether is, ellenben feloldódik Aether-, Alkohol- és Benzolban. Sói, mint a $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}\cdot\text{HCl}$, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{HSO}_4 + 2\text{aq}$, valamint a Pikrinsavas, Borkósavassója, ón és zink kettős sója jegecesek. — Ha a Thallin 5 rész Brómmal öntetik le, átalakul egy sárga tömeggé, mely forró Xylolból mint sárga por válik ki. Alkotása $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_3\text{NO}$. Olvad $193\text{--}194$. A Thallin sói igen jó antipyreticus szerekek.

1 tömecs Thallin és 1 tömecs Jód-methyl elegyből aetheres oldatban 12 órai állásra kiválik egy aljas jegeces test: Thallinjódhydrat $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{HJ}$, mely olvad $155\text{--}156^{\circ}$ -nál; továbbá 24 órai állásra kiválik a Dimethylthallinjodid $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, mely gőzfejlés mellett $223\text{--}224^{\circ}\text{C}$ -nál olvad; az oldatnak a Dimethylthallinjodid leválása után való

besűrítésénél visszamarad egy olaj, a Methylthallin, mely sósavas oldatban Vaschlorriddal cseresznyepiros lesz. Képez egy jól jegecedő Sósavas és egy Kénsavassót.

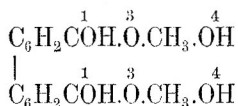
Hasonló módon, mint a Methylthallin nyerhető Aethyljodid vagy Benzylchlorid alkalmazása mellett az Aethylthallin, illetőleg a Benzylthallin, melyek Vaschlorriddal szintén adják a vörös színezést.

G. J.

73. A Vanillin jellemző reactiója.

F. Tiemann. Berichte d. deutschen chem. Ges. Bd. 18. p.3493.

Tiszta vizes oldata a Vanillinak, a mint az ismeretes, ha Fe_2Cl_6 -al elegyítjük, kékes violára színeződik. Ezen violaoldatból a hevítésnél szép fehér tükben jegedő anyag válik le, mely közönséges oldószerekben, mint víz, Alkohol-, Aether-, Benzol, Chloroform nehezen oldódik, de Alkalihydrátok által könnyen felvétetik. Ezen test a Dehydrodivanillin:



Ezen vegy tisztán nyerhető, ha alkaliákbani oldatából Szénsavval kiválasztjuk. Olvad $303^\circ C$ -nál. Jellemző, hogy más aromatikussal Oxyaldehidek nem adják ezen reactiót, csak egyedül a Vanillin.

G. J.

74. Hopein.

W. Th. Smith. Dingl. p. Journal. Bd. 259. p.131.

Általános ismert tény az, hogy a sör nem izgatólag, mint a bor, hanem bágyasztólag hat a szervezetre, s pedig annál nagyobb mértékben, minél inkább volt a sör megkómolóva.

Ezen narcoticus hatás különösen nagymértékben lép fel a condensált angol sörök élvezeténél. Williamson-nak sikerült most ezen narcoticus hatást előidéző anyagot, egy új Alkaloidot, a Hopeint a kómából izolálni.

Smith kísérleteket tett a William-tól kapott Hopeinnel, s úgy találta, hogy ezen alkaloid ép olyan hatású a szervezetre, mint a Morphium, szaga azonban nagyon különbözik a Morphiumétól. — Összetétele $C_{18}H_{20}N.O_4 + H_2O$ képletnek felel meg. Tiszta állapotban tökéletesen fehér kristályos port képez, mely vízben nehezen oldódik, de feloldható könnyebben abs. Alkoholban. A levegőn állva, fehér színét sárgára változtatja s bomlás következtében erősen föllép a kómoló jellemző szaga, melylyel a tiszta alkaloid különben nem bír. Sói nagyobbérszt vízben oldhatók és jegezesek s a tiszta alkaloid narcoticus hatásával bírnak. A Hopein ize erősen égető és igen keserű. Csekélyebb dosisokban álmod hozó, nagyobb adagokban pedig halált idéz elő. 1 grmnyi mennyiség egy felnőtt emberre már veszélyes adag. Kutyák, macskák stb. 0.1—0.5 grmnyi mennyiségtől néhány óra lefolyta után elpusztúlnak. Igen jellemző a Hopeinre, hogy antisepticus hatással bír; megakadályozza a czukoroldatok erjedését, valamint az eczeterjedést is. Tekintettel a Hopein ezen tulajdonságára, (felette híg oldatokban is antisepticus) a gyógyászatban igen nagy szerepre

van hivatva zymoticus betegségeknel. A Hopein tiszta állapotban előállításában még igen költséges s ára szerfölött magas.¹⁾

G. J.

III. Analytikai vegytan.

101. Új eljárás a Chlór térfogati úton való meghatározására.

E. Bohliger. Zeitschrift für analyt. chem. Bd. 24. p.408.

Ezen eljárás az Oxalsavasezüst oldhatlanságára, s ennek közönyös oldatban is oldható Chloridokkal való gyors cserebomlására van alapítva. Ezen eljárásnál ugyanis a lemért mennyiségű Chlórtartalmú folyadék kevés ideig Szénsavasmagnesiummal főzetvén s megszüretvén, a lehülés után száraz Oxalsavasezüsttel összeráztatik. A Chlórtartalmú folyadék most cserebomlik az Oxalsavasezüsttel, adván AgCl csapadékot és szabad Oxalsavat. Szűrés által a fölösbe vett Oxalsavasezüstöt és a képződött AgCl-et elválasztva a folyadéktól s ez utóbbihoz Kénsavat adva, Chamaleon oldattal, mely $\frac{1}{10}$ norm. Oxalsavra lett beállítva, titráljuk. Az elhasznált Chamaleon csemerek számát megszorozva 0.07-tel, kapjuk a Chlór mennyiségét grammokban, mely az elemzés alá vett folyadékmennyiségben jelen volt.

G. J.

102. A réz elválasztása a Cadmiumtól.

A. Béhal. Journ. Pharm. Chim. Ser. 5. Bd. 11. p.553.
Chem. Industrie 1885. No. 10. S. 324.

Bár a réz elválasztása a Cadmiumtól a szokott elválasztási eljárásban Cyankali alkalmazása mellett könnyen eszközölhető, mégis kívánatos volt főleg kezdők számára egy oly eljárás megállapítása, melynél az elválasztás Cyankali alkalmazásba vétele nélkül is megtörténhetik. Béhal segített e hiányon. Szerinte a Cadmium és réz elegyéből híg, alkalikus Borkósavasztriummal való főzésnél a Cadmium quantitative csapódik le, míg ellenben a réz oldatban marad. Ammonsók a Cadmium leválását megakadályozzák s ezért a Borkósavasztrium tartalmú elegyet fölös NaOH-al addig kell főzni, míg az összes ammoniak elűzetett, hogy a Cadmium tökéletes leválása bekövetkezzék.

G. J.

103. Dimethylamidoazobenzol mint indicator az alkalimetriában.

Bernhard Fischer és O. Philipp. Chem. Ind. 1885. No. 10. S. 325.

A. Lunge által indicatorul ajánlott Methylnaranacs (Dimethylamidoazobenzolsulfosav) előnyösen helyettesíthető szerzők szerint a szabad alj a Dimethylamidoazobenzol által, mivel savakkal erős szín átcsapást mutat a citromsárgából a szegfűvörösbe. E mellett előnyös azért is, mert bárki által tisztán állítható elő szép jegeczes alakban a következőképen: 9.5 rész Anilint feloldunk 30 rész Sósavban (5%), vízzel

¹⁾ A „London Concentrated Produce Company“ által áruba bocsátott Hopein, A. Ladenburg vizsgálatai nyomán, nem egyéb Morphinál. (Berichte d. d. chem. G. 1886. April. 783 l.) Williamson Hopeinja pedig a Morphin elegye egy új alkaloiddal, a valóságos Hopeinnal, mely sem Vaschloriddal, sem Molybdánsavasztriummal és Kénsavval nem ad színreaktiót; mely fölös Nátronlúgban oldhatatlan, ellenben vízes Aetherben könnyen oldódik, és így a Morphinumtól könnyen elválasztható. Érdekes mindenesetre, hogy a kumlóban a Hopein mellett, a mint látszik, a Morphin is, és pedig jelentékenyebb mennyiségben előfordul. Szerk.

hígítjuk s lehűtés mellett 7 gr. Légenysavasnatrium oldatába adjuk. Ezen elegyhez immár 12 gr. Dimethylanilint 15 gr. Sósavval keverten hozzátöltünk s kissé állni hagyva, annyi Ecetsavsnatriumot adunk hozzá, hogy a folyadék határozott Ecetsavszagú legyen. Az így nyert folyadékból állásnál jegezesen válik ki a Dimethylamidoazobenzol, mely egyszeri átjegesztés által tökéletesen tisztán nyerhető. Olvad 115°C-nál. Szerzők ezen indicator 1:200 viszonyú alkoholos oldatban használják vévén belőle 5—5 cseppet minden 100 cmnyi folyadékra.

Ezen indicator szabad Szénsav irányában tökéletesen érzéketlen, de figyelemre méltó, hogy különböző vörös szín áll elő különböző savak behatásánál, így pl. Sósav mellett a cztromsárgából többé-kevésbé cseresznye-pirosba csap át.

G. J.

104. Táblázat a fontosabb szerves savak kimutatására.

G. A. Ziegler. Pharm. Centralh. 26. 433.
Berichte der deutschen Chem. Ges. 1886. No. 5. S. 182.

A vizsgálandó sav üvegsóban Nátronmészszel hevítve:

A) *Ammoniakot fejleszt.*

A sav vizes oldata NaOH-al pontosan közönyösítve, Vaschlorid hozzáadására:

- | | | |
|--|----|-------------------|
| 1. barna, fölös Fe_2Cl_6 -ban oldódó csapadékot ad | 1] | <i>Hippursav.</i> |
| 2. csapadékot nem ad | 2] | <i>Hűgysav.</i> |

B) *Nem fejleszt Ammoniakot.*

A sav Kalihydráttal közönyösített vizes oldatához Fe_2Cl_6 -at adunk:

1. Csapadék támad, mely

- | | | |
|--|----|----------------------|
| a) barna, savakban feloldható | 3] | <i>Borostyánsav.</i> |
| b) hús színű, conc. HCl-ban oldhatatlan, de híg HCl-ban feloldódik | 4] | <i>Benzoësav.</i> |
| c) kékesfekete | 5] | <i>Csersav.</i> |

2. Színeződés áll elő, mely

- | | | |
|--|----|--------------------|
| a) vérvörös. Az oldat egy más próbája $AgNO_3$ -tel csapadékot ad s ez α . főzésnél oldódik | 6] | <i>Ecetsav.</i> |
| β . barnúl | 7] | <i>Hangyásav.</i> |
| b) viola | 8] | <i>Salicylsav.</i> |

3. Sem színezés, sem csapadék nem támad.

I. Egy más próba $AgNO_3$ -tel fehér csapadékot ad, mely

a) a főzésnél barnúl.

Egy új próba Borkósav hozzáadására

- | | | |
|--|-----|-------------------|
| α . csapadékot ad | 9] | <i>Borkósav.</i> |
| β . nem ad csapadékot, de $CaCl_2$ -mal csapadék támad | 10] | <i>Szőllősav.</i> |
| γ . Sem Borkósav, sem $CaCl_2$ nem idéz elő csapadékot. | 11] | <i>Almasav.</i> |

b) Az előálló ezüstcsapadék a főzésnél nem barnúl.

Egy új kémle $CaCl_2$ -mal kezelve

- | | | |
|--|-----|-------------------|
| α . tüstént csapadékot ad | 12] | <i>Oxálsav.</i> |
| β . csak a főzésnél támad csapadék | 13] | <i>Cztromsav.</i> |

II. $AgNO_3$ -tel sem támad csapadék

- | | |
|-----|----------------|
| 14] | <i>Tejsav.</i> |
|-----|----------------|

G. J.

105. Új eljárás csekély mennyiségű Salétromossavnak levegőben, vízben és talajban való gyors meghatározására.

A. Grandval és H. Lajoux. Chem. News. Vol. 52. p. 42.

Ez a módszer a Phenólnak Pikrinsavvá való átalakításán és az Ammoniumpikrátnak élénk színezésén alapszik.

Hogy az óldatban levő nitrátot meghatározhassuk, azt az alábbi módon Ammoniumpikráttá alakítjuk át és a nyert színfokozatot a Duboscq-féle colorimeter¹⁾ segélyével egy meghatározott nitrátóldattal hasonlítjuk össze.

Az eljáráshoz egy Sulpho-phenyl-óldat és egy ismert tartalmú Káliumnitrátóldat szükséges. A Sulpho-phenyl reagenset 3 sr. tiszta Phenól és 37 sr. Kénsav összekeverésével nyerjük.

Az ismert tartalmú Káliumnitrátóldat, eme sóból 1 literben 0.936 grmot tartalmaz; a mely mennyiség 0.50 gm. Salétromsavanhydridnek felel meg.

Ha most valamely vízben a felóldott tiszta nitrátot akarjuk meghatározni, abból egy bizonyos (*V*) térfogatot, egy porcelláncsészébe öntünk s vízfürdőn szárazságig bepároljuk. Le hagyjuk hűlni s a maradékhoz fölös mennyiségű Sulpho-phenyl-óldatot adunk, egy üvegbottal a csésze tartalmát jól összekavarjuk, hogy a maradéknak semmi részlete se meneküljön a kémszer behatásától. Ezután pár cc. lepárolt vizet és fölös Ammoniakot adunk hozzá. Ekképen a kívánt Ammoniumpikrát óldatát nyerjük s ezt most lepárolt vízzel az eredeti (*V*) térfogatra fölhighítjuk.

Hasonló módon bánunk el az ismeretes Káliumnitrátóldatnak szintén hasonló (*V*) térfogatával s a nyert Pikrátot ismét az előbbi (*V*) térfogatra highítjuk föl. A két színes folyadékot ezután a Duboscq-féle colorimeter segélyével összehasonlítjuk.

Legyen *H* és *H'* a megfelelő folyadékoszlopok magassága és pedig az előbbi a vizsgálat alatti folyadéké, az utóbbi az ismert tartalmú Nitráté. Legyen *X* a keresett Salétromsav súlya és *p* az ismeretes óldatnak *V* térfogatában levő Salétromsav súlya, akkor

$$(z) \quad \frac{X}{p} = \frac{H'}{H}$$

és ebből $X = p \frac{H'}{H}$

Megjegyzendő, hogy a két összehasonlított folyadékban a Salétromsav arányának nem szabad nagyon különbözőnek lenni, máskülönben a két színezési árnyalat igen különböző levén, megtörténhetik, hogy e készülék segélyével nem mérhetők össze. Czélszerű ezért Káliumnitrátóldattal különböző árnyalatú színezési fokozatot előállítani, melyek közül azt választjuk, mely az elemzés alatt levő anyag színezéséhez legjobban közeledik.

Világos, hogy a folyadékok térfogatának nem szükséges egyenlőknek lenni. Lehetséges, hogy az elemzés alatt nyert folyadék színe oly gyöngye,

¹⁾ A Duboscq-féle colorimeter szerkezete a következő: egy verticalis állvány alján alkalmazott tükrök és kettős prisma segélyével a fény két, a tükrök fölött álló üvegedényen át verticalis irányban fölfelé vettetik; az összehasonlítandó folyadékok az üvegedényekbe öntetnek, s a folyadékoszlopok magassága az üvegedényekbe lenyúló s egy csavar segélyével fölebb és lejjebb állítható üvegesövek által tetszés szerint változtatható. A folyadékokon keresztül ment fény két prisma által az észlelő verticalis távcsőbe irányoztatik, melynek látókörét mindegyik felerészben kitölti. Színfokozatok összehasonlítására a készülék kiválóan alkalmas. Ára 200 franc. Szerk.

hogy azt a szabályos folyadék V térfogatára nem hígíthatjuk föl. Ekkor fölvesszük annak v térfogatát s ezen esetben a Salétromsav mennyiségét a következő egyenlettel nyerjük:

$$(\beta) X = p \frac{H'}{H} \frac{V}{v}$$

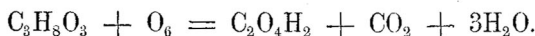
A számos összehasonlító kísérletek, melyek ezen a módon történtek, azt mutatják, hogy az eredményben alig hibázhatunk az 5-ik tizedesnél. Az eljárás igen csekély mennyiségű Salétromsav meghatározására kielégítőleg alkalmas.

K. B.

106. Eljárás a Glycerin meghatározására.

William Fox és J. A. Wanklyn. Chem. News. 53. 15.

Szerzők szerint a Glycerin Felmangansavaskaliummal való oxydálás és az oxydationál képződő Oxálsav utólagos titrálása által, szintén KMnO_4 oldattal meghatározható. A KMnO_4 égvényes oldatban a Glycerint következő egyenlet szerint élenyíti:



Az eljárásnál a lemért mennyiségű vizes Glycerinoldat (mely ne tartalmazzon több Glycerint 0.25 gr.-nál) 5 gr. Kalihydráttal s fölös mennyiségű Felmangansavaskalival félóráig főzendő. Ezután az oldatban levő fölös KMnO_4 Kénessav által bontandó el, mire szűrünk s a szűrletből Ecetsavvali megsavanyítás után az Oxálsavat Chlórcalciummal kicsapjuk. A leiszűrt és kimosott Oxálsavascalcium KMnO_4 oldattal az ismert módon titrálattik.

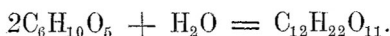
G. J.

V. Vegytani technologia.

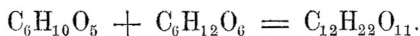
72. Eljárás nádcukor előállítására keményítőből elektromos áram segítségével.

L. Aubert és V. Giraud. Dingler's Journal 1885. Bd. 257. Heft. 7. S. 298.

L. Aubert és Giraud szerint, a keményítő elektromos áram által, víz fölvétele mellett, nádcukorra alakítható át:



Hasonló értelemben egyesül a keményítő a Glycose-val is, nádcukrot adva:



Az eljárásnál szerzők 100 klgr. burgonyára 1 köbm. vizet 5 klgr. Kénsavat s kevés Légenysavat (csak nyomok) véve, a tömeget 100°-ra hevítik. Ha a keményítő feloldódott, a folyadékon keresztül 11 Ampère erejű villanyáramot vezetnek, electrodekúl Antimóntartalmú ólmot használva. Időnként szükséges az áram irányát megfordítani, hogy a sarkok megváltozzanak. Mintegy 2 óra letelte után meg kell vizsgálni a folyadékot Jód-tinctura és Alkoholal, hogy az átváltozás megtörtént-e. Ha a kémlésnél sem színeződés sem csapadék nem mutatkozik, az átalakulás végbement s az áram vezetését be lehet szüntetni. Az oldatot erre Szénsavascalciummal s fölös Calciumhydráttal kell elegyíteni, hogy a villanyáram hatását elke-

rült Dextrin és Glycose megköttessék. Az oldat szűrés és Szénsavval kezelés által megszabadítottván a mézstől, be lesz párolva szörpsűrűségig s erre kristályosíttatik. A Szénsavvali kezelés és szűrés előtt szükséges az oldathoz a festőanyagok lecsapása czéljából kevés Ecetsavasólom oldatot adni, mert különben a benmaradó festőanyag gátlólag hat a nádcukor kifejeződésére. A kifejeződött termény a megejtett elemzések után a következő összetételűnek bizonyult:

Víz	6.95%
Hamu	3.67 "
Szőlőcukor	1.00 "
Nádcukor	88.38 "
Sűrűsége	1.502
Fajlagos csavarási képessége	+ 68.6°.

G. J.

73. Eljárás Aluminium előállítására Kénsavasaluminiumból Antimón és szén által magasabb hőmérsékben.

Fr. Zeuternborn. Chem. Ind. VIII. Jahrg. 1885. S. 250.

A nyers Kénsavasaluminium mindenekelőtt tégelyben való hevítés által víztől fosztandó meg, mire porítottván, szén- és Antimonporral a következő mennyiségi viszonyokban keverendő: 100 rész Kénsavasaluminium, 50 rész szénpor, 72 rész Antimón. Ezen elegy tégelybe téve, salakképző anyaggal, mint pl. Folypát, Szénsavasnátrium- vagy Kénnátriummal fedendő be s erre az olvadásig hevítendő, később pedig a fujtató lángjában egy darab ideig folyó állapotban tartandó.

A Kénsavasaluminium ily körülmények közt a szén és Antimón egyidejűleg behatása által felbomlik, képződvén Antimónkéneg, fém Aluminium és Szénéleg. Az Antimónkéneg Nátriumvegyek jelenlétében természetesen átalakul Nátriumsulfantimoniáttá. A folyamat ekképen fejezhető ki:



Az Antimónkéneg fajsúlyánál fogva a tégely fenekére süllyed, a fém Aluminium pedig felette gyűl össze. Az Antimónkénegből vas segélyével az ismert módon újból visszanyerhető a fém Antimón regulus alakjában.

G. J.

VI. Gyógyszerészeti vegytan.

52. A Higanyjodür viselkedése fény irányában.

Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. 148.

Y u o n kísérlete azt látszik igazolni, hogy a Higanyjodür még hosszabb időre is a fénynek és világosságnak kitéve, változatlan marad, vagy csak igen kevés változást szenved. Ő ugyanis bizonyos mennyiséget az említett anyagból egy fehér üvegbe téve s könnyedén, csakis papírral dugaszolva, a fény behatásának tett ki, s időnkénti fölrázás mellett, hogy az anyag minden részecskéje legyen a fény behatásának kitéve, azt tapasztalta 8 év leforgása után, hogy az anyag igen keveset változott. Igaz ugyan,

hogy a Higanyjodür ezen hosszú idő lefolyása után, jegeczalakjának megtartása mellett, feketés színeződést vett föl, s az edény felső részén kis piros Jodid jegeczek mutatkoztak, azonban az edény tartalmának mennyi-leges meghatározása csakis 0.7% Higanyjodürveszteséget mutatott föl.

Megvizsgálására a Jódkaliumnak Mercurio-vegyületekre ismeretes reactiója szolgált, a midőn is Mercurijodid képződése mellett fém Higany válik ki, mely könnyen választható el és lemérhető. Dr. M. I. H.

52. Adatok a Terpentinolaj ismeretéhez.

Amer. A. Z. u. Pharm. Post. 1885. 1406.

Lextreit szerint a Terpentinolaj viselkedése Pikrinsav irányában igen jellemző. Ugyanis ha nevezett anyagokból készült keverék 150°C-ra hevítették, akkor átlátszó lapocskák válnak ki, a melyek fény behatása alatt gyorsan narancssárgává színeződnek. E lapocskák vízben oldhatlanok, hideg Alkoholban kevésbé, ellenben forró Alkoholban, valamint Aether és Szénkénegegben könnyen oldhatók. Hevítve e jegeczek előbb megolvadnak, később megbomlanak. Vegyi összetételük: $C_{10}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Hideg vízzel készült alkalioldatok behatásának kitéve, hosszabb idő múlva részletes bomlást szenvednek, míg alkoholos Kalioldat egy igen robbanó csapadékot idéz elő, a mely csapadéknak bíborvörös színe igen különbözik a Pikrinsavalkalium színétől. Forró Natronoldattal kezelve, a Pikrinsavas vegyület gyorsan megbomlik, miközben a vizgőzökkel egy fehér test száll el, mely vízben oldhatlan, azonban Alkohol- és Aetherben könnyen oldódik, miközben Camphen- és Kámforillatot terjeszt s ez utóbbinak vegyi összetételével: $C_{10}H_{16}O$ is bír, s szinte a Kamfornak megfelelő olvadási ponttal (179°).

Minden tekintetben hasonló viselkedést mutat a Pikrinsav Thymol irányában is. Dr. M. I. H.

53. Új színreactió egyes Alkaloidák fölismerésére.

Zeitschrift für anal. Chemie.

Lenz W. a következő új Alcaloidreactiókat ismerteti:

A legtöbb Alkaloid porcellánlapon vörös ízzásig hevítve, Alkohol által tisztított s megolvasztott Kalihidrátot előbb sárgára, később vörösre, vagy barnára fest, míg végre egészen elszenesedik. Apomorphin, Sabadillin és Thebain, előbb gyengén zöldes, később barnássárgás színeződést adnak. Különböző Ptomain anyagok nem mutatnak színeződést, míg ellenben a Cocain és különösen a Chinaalkaloidok mellett a színeződés intensiv. Így a Cocain igen jellemző rózsaszintű árnyalatot mutat, feltűnő azonban, hogy a szín-előidézés nem mindig sikerül s gyakran kisebb mennyiség ($\frac{1}{2}$ mgrm.) határozottabb színt árnyalatot mutat, mint több. Chinin ($\frac{1}{2}$ mgrm.) fűzőld, Chinidin (1 mgrm.) előbb szintén fűzőld, később pedig sárga és barnás; Cinchonin (1 mgrm.) pedig a felső részen vörösbarna, a széleken szürkés, később barnásvörös; Cinchonidin (1 mgrm.) barnásvörös, azután a szélektől kezdve kékes színeződést mutat. A reactió keresztülvitelénél a Chinin jellemző, kellemes, aromás (Spiraea) illatot terjeszt, míg Chinidin, Cinchonin és Cinchonidin, a Chinolin szagára emlékeztetnek. Vegytiszta Chinolin a zöld színeződést nem mutatja. Dr. M. I. H.

54. Oxálsavaether. $C_6H_{10}O_4$.

Pharm. Post 1886. 78.

Dr. Tohardzon W. a spanyol „Asclepiade“ című folyóiratban, az Oxálsavaethernek a sebészetben való alkalmazásáról és előállításáról a következőket jelenti:

Előállítása különböző módon történhetik: Ugyanis, vagy digerálunk egyenlő mennyiségű Oxálsavat abs. Alkoholal 50°-nál, vagy pedig 1 rész vízment Oxálsav 6 rész vízmentes Alkoholal hevítették és a nyert képződmény lepárlásnak s többszörös tisztításnak vettetik alá. Az ily módon nyert folyékony Aether közönséges hőmérséknél szintelen, kellemes illattal és gyöngén csipős ízzel bír. Fajsúlya 1.090, forrpontja 183°. Saját térfogatához viszonyított vízmennyiségben 4% oldható. Alkohol és Aethyl-aether könnyen oldja. Víz által, Alkoholra és Oxálsavra, alkaliák által még könnyebben Alkoholra és Oxálsavas alkaliákra bontható el. Ammoniak behatásának kitéve, Alkoholá és Oxamidá alakul át.

Belégzésre nem alkalmas s hypodermatikus úton adagolják.

Szerző szerint ezen Aether az alkalikus vérbe jutva, elbomlik, míg másrészt narkotikus lokális hatással is bír.

Dr. M. I. H.

55. Az Ipecacuanha ható anyagának meghatározása.

Ph. P. 1886. 96.

Lyons A. B. (Amer. Journ of Pharm.) erre nézve következő eljárást ajánl:

5 gr. finomra porított Ipecacuanhagyökér, 1 gr. Ammoniak, 5 gr. Alkohol és 30 gr. Chloroformból készült keverékkel $\frac{1}{2}$ óráig pároltatik s 1 óráig főzetik. Ezután 50 ccm. Petroleumbenzin hozzáadásával ujlag $\frac{1}{2}$ óráig főzetik; kihülés után szürlézzük s a főtt anyagot Benzinnel kimosván, a szürlét 100 ccmre egészítjük ki. Ebből 25 ccm. kevés víz és néhány csepp hígított Kénsav hozzáadása után mindaddig hevítették, míg a Petroleumbenzin és Chloroform tökéletesen elillan, s azután Mayer-féle oldattal titrálják. A cmekek száma 0.378 szorozva, adja az Emetin-tartalmat %-okban. Lyons ily módon 48 fajta Ipecacuanhát vizsgált, melyek Emetintartalma 1.65—3% között váltakozott.

Dr. M. I. H.

56. Adatok az Aconitum Napellus alkaloidjainak ismeretéhez.

Ph. P. 1886.

Szerző, Jürgens S., vizsgálódásai nyomán következő nézetének ad kifejezést:

1-szor. Az Aconitinkészítmények közül a gyógyászatban csakis a tiszta jegezcített Aconitint kellene használni.

2-szor. A Picroaconitin, Napellin és Aconellin előjövetele az Aconitum Napellusban még kérdéses.

3. Törvénytörvényeséki esetekben az Aconitin biztos kimutatása csakis élettani kísérletek segítségével eszközölhető. A tiszta, jegeczes Aconitin képlete $C_{35}H_{47}NO_{12}$. Aetheres oldatból, az Aether elpárolgása után, az Aconitin oszlopalakú jegeczekben válik le.

Színreactiók Phosphorsavval, Kénsavval, Czukorral, továbbá Phosphormolybdánsavval és Ammoniakkkal, mint a hogy különböző szerzők által állítatik, a tiszta Aconitinnál nem lépnek föl. Dr. M. I. H.

57. Borax viselete Morphinsók irányában.

Pharm. Z.

Hoffmann M. szerint bizonyos meghatározott töménységű Borax-ólat a Morphinsókat oldataikból teljesen s igen szép tús jegeczek alakjában csapja ki. A leválasztás akkor sikerül legbiztosabban, ha azon folyadék, melyből a Morphin kicsapandó, 3—4% Boraxtartalmúvá alakítatik. 20—25 perc elteltével, hígított ólatoknál valamivel később, a jegeczedés befejeződik.

Az ily módon kivárott Morphin igen szép hosszú tűket képez, melyek csipesz segélyével könnyen kiszedhetők, kimoshatók és lemérhetők.

Dr. M. I. H.

58. A fény behatása a faolajra.

Americ. Chem. u. Ph. P.

Moschini L. azt tapasztalta, hogy a faolaj (Oleum olivarum) egy hónapig napfény behatásának kitéve, tökéletesen elszíntelenedik, a nélkül, hogy fajsúlya változnék.

Ha ily, a napfény behatásának kitétt olajat 1.63 fajsúlyú Kénsavval kezelünk, akkor az nem zöldül meg (mint a rendes faolaj), hanem csakis vöröses sárgás színeződést nyer. Légenysav vagy Szodával kezelve, fehéres leend, tehát nem zöld vagy halványsárga. Ennélfogva e két reactió többé már nem bír, a hamisítás felismerését illetőleg, komolyabb értékkel. Másrészt az ily, egy hónapig a napfény behatásának kitétt olaj, épúgy mint a közönséges olaj, Légenysavasgőzök behatása által, megmerevül; ha azonban az olajat a fény behatásának nyitott edényben s 3—4 hónapig teszszük ki, akkor ezen tulajdonsága is eltűnik.

A fény behatásának kitétt olaj savas hatású s íze és illata avas s az anilinvöröst fölöldja, mint némely hamisított faolaj. Dr. M. I. H.

Tárcza.

Dr. KOCH FERENCZ. A Thiophén-vegyületek monographiája.

(Folytatása és vége.)

A Monojódthiophen sulforozásánál nyert egy Monojódthiophendisulfosavat, mely Natriumamalgammal kezeltetvén, Thiophendisulfosavat adott. Ezt azonnal átalakította chloriddá; miután azonban ezt is nehéz volt tiszta állapotban nyerni, amiddá alakította át. Az új Thiophendisulfamid lemezekben jegeczedett és 142°-nál olvadt, és így különbözik a már leírt

2 Thiophendisulfamidtól. E szerint eddig 3 isomer Thiophendisulfosav ismeretes. A Monojódthiodhen sulfurozásánál egy Thiophenmonosulfosav is keletkezett, melynek amidja szép fehér lemezekben jegecedik és 147° nál olv. Ez megfelelne tehát a már ismert β Thiophenmonosulfamidnak.

R. N a h n s e n (Ber. XVII. 2192) isomer carbonsavakkal foglalkozott. Ő a Monojódthiophent a W u r t z-féle synthesissel át akarta alakítani Thiophencarbonsavvá s e savat összehasonlítani a Thiophensulfosavból a M e r z-féle methodussal nyert savval, miáltal fölvilágosítást kellett nyernie arról, hogy a J és a Sulfocsoport ugyanazon Könenyt helyettesítik-é a Thiophenben vagy nem, a szerint a mint a nyert savak vagy identikusak vagy isomerek egymással.

A W u r t z-féle synthesis a következő egyenlet szerint: $C_4H_3JS + Cl.COOC_2H_5 + 2Na = C_4H_3S-COOC_2H_5 + NaJ + NaCl$ igen simán folyt le. 1 rész Jódthiophen körülbelől $\frac{1}{2}$ r. $Cl.COOC_2H_5$ -el és a 30 szoros mennyiségű Natriumamalgammal keverve, homokfürdőn, visszafolyó hűtő alkalmazása mellett főzetik. Eleinte az erélyes reactió forrásba hozza a folyadékot. Egy óra lefolyása után a reactió terménye hűlni hagyatik, és erre tölésérré töltve, a Hg róla lefolyasztatik; a visszamaradó tömeget azután vízgőzzel kell lepárolni. A párlat egy olajon kívül nagymennyiségű fehér, csillámló jegeczeket tartalmazott. Aetherrel kirázatván, az Aether elpárlásánál visszamaradó olaj conc. vizes KHO-tal 5 óráig főzetett. Erre Kénsavval tútelítettvén, ismét Aetherrel rázatott. Az Aether elpárlásánál visszamaradó tömeg Ammoniakos oldatban állati szénnel főzetett, megszüretett és megsavittatott. Fehér tükéből álló jegeczes pép vált le. Forró vízből átjegeczítve 129°-nál olvad. Ezen test a Jódthiophenből nyert Thiophensav. A Sulfosavsnátriumból a M e r z-féle synthesissel nyert Thiophersav pedig 118°-nál olv. A kettő tehát isomer és miután a direct sulfozás által nyert Sulfosav α helyzetet foglal el, tehát a belőle nyert Thiophensav is α , ennél fogva az új Thiophensav β helyzetű és a Jódthiophenben is a J β helyzetben van. A β Thiophensav tulajdonságaiban nagyon hasonlít a Benzoészavhoz. Forró vízből szintelen tükben jegecedik, sublimationál hosszú átlátszó lapos tüket képez. Hevítve szintén köhögésre ingerlő gőzöket fejleszt. Isatin- és Kénsavval hevítvén, szép kék színt ad. Fém só-óldatokkal a következő csapadékokat adja: $AgNO_3$ -al fehér túrós, ólomczukorral fehér volum., $Hg_2(NO_3)_2$ el fehér jegeczes, Fe_2Cl_6 -dal sárga, igen volum. csapadékot. Elő lettek állítva következő sói: β Thiophensavasezüst $C_4H_3S.COOAg$, fényes átlátszó tük v. lemezek, forró vízben kissé oldódik. β Thiophensavascalcium $(C_4H_3S.COO)_2Ca \cdot 3H_2O$, vízben könnyen oldódó dárdalakú jegeczek; β Thiophensavasbarium $(C_4H_3S.COO)_2Ba$, H_2O vízben könnyen oldódó, fényes jegeczek.

β Thiophensavchlorid $C_4H_3S-COCl$ szintelen, 190° -nál forró folyadék, a Benzoylchloridra emlékeztető szaggal.

β Thiophensavaethylaether $C_4H_3S-COOC_2H_5$ a Chloridból ből nyerve, szintelen, erősen fénytörő folyadék, mely a Benzoësavaetherhez meglepő hasonló szaggal bír. Forr 218° -nál.

β Thiophensavamid $C_4H_3S-CO.NH_2$ a Chloridból nyerve, szintelen prismákban jaged. Olv. 180° -nál.

Nitro β Thiophensav $C_4H_2(NO_2)S.COOH$. A nitrálás simán folyik le, ha a sav többszörös súlyú füst. HNO_3 -ba adatik, jó hűtés mellett. A nyert oldat vízzel hígítva, Aetherrel rázatik ki. Az Aether elpárlásánál sárga olaj marad vissza, mely vízfürdön lassan megszilárdul. Forró vízből sárga prismákban átjegeczíthető.

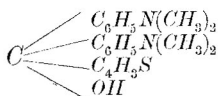
Nahnsen megkísérelte a Dijódthiophen (Ber. XVIII. 2304) átalakítását is a Wurtz-féle synthesissel Thiophendicarbonsavvá, azonban csak β Thiophenmonocarbonsavat nyert.

A. Péter (Ber. XVII. 2643) a Friedel-Crafts-féle módszer alkalmazásával előállította az Acetothiënon $C_4H_3S-CO-CH_3$. 10 gramm tiszta Thiophent és 9 gr. Acetylchloridot 50 gr. Petroleumaetherben oldott föl, s a folyadékba Chlórarnmoniumot tett mindaddig, míg HCl fejlődött. A reakció megszűntével a Petrol.-aethert leöntötte és a maradékot, miután vízfürdön fölmelegítette, vízbe öntötte. Levált egy sötétszínű olaj, melyet Aetherben oldott, szodával mosott és az Aether elpárlása után destillált; ismételt rectificálással szintelen, víztiszta, az Acetophenönra emlékeztető szaggal nyerte az Acetothiënon 213.5° -nál forr, Isatin- és Kénsavval igen szép kék színt ad. Sósavashydroxylaminnal adja a Thiënylmethylacetoxymet $C_4H_3S-C(OH).CH_3$, mely fényes fehér jegeczeket képez és 110° -nál olvad. Ez már nem ad Isatin és Kénsavval reakciót. Sósavashydrázinnal nyerte belőle az Acetothiënonphenylhydrazint $C_4H_3S-C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{N}-\text{NH}.C_6H_5 \end{matrix}$ mely Alkoholból átjegeczítve, világos sárga tüköt képez. Olv. 96° -nál.

Az Acetothiënon élenyítése. Miután a theoria szerint két Acetothiënon létezhetik, az élenyítésnél az ismert savak egyikéhez (α v. β) kell jutni. Az élenyítés alkalikus $KMnO_4$ oldattal történt. A nyert sav fehér, jól jegeczedő testet képezett, mely többszörös átjegeczítés után 124.5° -nál olvadt. Isatin és Kénsavval a melegítésnél igen szépen adja az Indophenin-reakciót. A mint a további vizsgálatok mutatták (Ber. XVIII. 542) a képződött sav β Thiophencarbonsav volt $C_4H_3S-COOH$, mert a belőle nyert Chlorid 206° -nál forrt és az amidja 176° -nál olvadt és ugyanily olvadásponttal bírt a Nahnsen által a Jódthiophenből nyert β sav amidje is. A két sav tehát ugyanazonos. Hogy kimutassa a különbséget közte

és az α sav között, előállította a Meyer és Kreis α sav chloridját, de miután ez is 206°-nál forrt, előállította az amidot, ez 175.5°-nál olvadt és Aetherből finom, vakító fehér tűkben jegezedett. Inkább döntött azonban az általa előállított Dibrom α thiophénsavnak összehasonlítása a Bonz által előállított Dibrom β thiophénsavval. Az első 209–212°-nál, az utóbbi 220–222°-nál olvad.

Az Acetothiënon e szerint szintén β származék. A β Acetothiënon mérsékelt élenyítésénél Péter (Ber. XVIII. 537) β Thiënylglyoxylsavat $C_4H_3S-CO-COOH$ nyert, vagy Thenoylhangyasavat (C_4H_3S-CO csoportot V. Meyer „Thenoyl“-nak nevezi). Aetherből ezen sav 60°-nál alól olvadó sugaras jegecsekben kristályodik, meleg vízben igen könnyen oldódik. Ha Thiophentartalmú Benzol és conc. Kénsavval hozatik össze, hasonló vörös festőanyagot ad, mint Claisen szerint a Phenylglyoxylsav az activ Benzollal. Thiënylglyoxylsav hevítve (H áramban) sárgás, magasan forró olajat ad, mely valószínűleg a β Thiophenaldehyd C_4H_3S-COH , mert szaga nagyon hasonló a Benzaldehydéhez, bár a Furfurolra is emlékeztet. De bizonyít a fölvétel mellett az is, hogy Dimethylanilinnel és Chlórzinkkel egy a Malachitzöldnek megfelelő Thiophenzölddé condensálódik, mely átalakítható Leukoaljá és ez ismét élenyíthető valószínűleg Tetramethyldiamidodiphenylthiënylcarbinollá:



Sikerült a condensáció úgy is, midőn Dimethylanilin Chlórzink vizes keveréke Thiënylglyoxylsavval melegítettett. E reakció a Thiënylglyoxylsav felismerésére szolgálhat.

A Thiënylglyoxylsav natriumsójából Hydroxylaminnal és sodával nyerte az Isonitrosothiënyleczetsavat $C_4H_3S-C(NO_2)COOH$, mely fehér, finom tűket képez és gyenge bomlás mellett 136°-nál olvad.

A β Acetothiënon chlorozásánál azt észlelte, hogy a Cl az oldal-lánczba lép, mert a keletkezett Monochloracetothiënon $C_4H_3S-CO-CH_2Cl$ az élenyítésnél β Thiophénsavat ad. A Chlóracetothiënon vakító fehér jegecseket képez, olv. 47°-nál, forr 259°-nál.

Az Acetothiënon nitrálására (Ber. XVII. 2643) több sikertelen kísérlet után a következő eljárást használta: Acetothiënon óvatosan —8°-ra hűtött füst. HNO_3 -ba hozatott. A reakció befejeztével a termény vízbe öntetett. Nemezszerű jegeczhalmaz váltott le. Ezen csapadékból (Ber. XVIII. 537) két isomer Mononitroacetothiënon-t különített el. Az egyik, mely

122.5°-nál olvad, Aetherben, Alkoholban könnyen, forró vízben kevésbé, hidegben igen nehezen oldható. Alkoholból hosszú, igen finom, selyemfényű tűkben jegecedik. A másik, mely 86°-nál olvad, Aetherben és Alkoholban még könnyebben oldható. Alkoholos oldatban egy csepp KHO-tal kezeltetvén, eltérőleg viselkednek. A 86°-nál olvadó biborpiros színt ad, mely azonnal sárgászörösbe s aztán barnába megy át, a 122.5°-nál olvadó csak sárga színeződést ad. 1.28 fajsúlyú HNO₃-al mindkettő ugyanazon Dinitroacetothiënonba megy át, mely részleges bomlás mellett 166—167°-nál olv. Ha 1.15 fajs. HNO₃-val egy ideig vízfürdön hevítetnek Nitrothiënylglyoxylsavba mennek át.

H. Kreisnak (Ber. XVII. 2073.) a Thiophen, valamint homologjainak közvetlen nitrálása nem sikerült, mert HNO₃ behatásánál rohamosan bomlanak. Megkísérlette tehát a nitrálást negatív csoportokkal bíró derivatumoknál, a mint az A. Péternek sikerült volt. Kreis a Monojódthiophent választá e célra. Monojódthiophenhez erős hűtés mellett cseppenként HNO₃-at adott. A reactio befejeztével a terményt vízbe öntötte, midőn a nitro-test barna csomókban levált, egyszersmind érzett a Nitrobenzol szaga. Szűrte, mosta, alkoholos oldatban állati szénnel főzte, s végre gyémántfényű czitromsárga prismákban nyerte. Op. 74°-nál.

A Dibromthiophent szintén nitrálta. Az ötszörös térfogatú Kénsavba felvett Dibromthiophenhez, erős hűtés mellett, cseppenként HNO₃-at adott. A keletkezett nitrotest hasonló módon, mint a Jódvegynél, tisztítatván, gyengén sárga színű jegeczeket képezett, melyek 134°-nál olvadtak. Forró Alkoholban könnyen, hidegben nehezen oldhatók.

V. Meyer és O. Stadler (Ber. XVII. 2648.) számos sikertelen kísérlet után végre magát a Thiophent is nitrálták. Eljárásuk a következő volt: Vörös, füstölgő Légenysavon keresztül oly levegőáramot vezettek át, mely előbb Thiophentartalmú üvegen átmenve, ennek gőzeivel telített. Több órai átvezetés után két folyadék réteg mutatkozott. Vízbe öntetvén, nehéz olaj gyűlt össze, mely Aetherrel fölvéve, vízzel és híg NaOH-tal mosva, az Aether elpárlása után sárga olajat képezett. Ez vízgőzzel lett lepárolva s így nyeretett az átmenő részletben egy Mononitrothiophen, míg a görebben egy Binotrothiophen maradt vissza. A Mononitrovegy C₄H₃NO₂S feltűnően hasonlít a p Nitrotoluolhoz és állandóan 224—225°-nál forr. Destilálva azonnal megmered és 44°-nál olvad. Füstölgő HNO₃-ban oldva, simán Binotrothiophenbe C₄H₂(NO₂)₂S. megy át. Ez alkoholból való átjegecztésnél sárga lemezekben jegecedik és 52°-nál olvad, 290°-nál forr. Ezen két nitrovegyen kívül találtak a vízgőzzel átmenő részletben még egy isomer Dinitrothiophent is, (Ber. XVIII. 530.), mely sárga tűkben jegecedik és állandóan 78°-nál olvad; és kimutatták azt is, hogy az 52°-nál olvadó Dinitrothiophen teljesen átalakítható a 78°-nál olvadó Dinitrothiophenné. Hogy ez esetben chemiai vagy physi-

kai isomeria forog-e fenn, az eldöntetlen maradt; mert egy kísérlet belőlük bromozás által jellegző vegyületet nyerni, nem vezetett célhoz, miután mindkettő a nitrocsoportok kiűzésével a Meyer és Kreis által leirt és 112°-nál olvadó Tetrabromthiophent adá. A krystallographiai vizsgálat sem vezetett eredményhez.

Igen jellemző a Binitrothiophen derivatumokra azon színreactio, melyet alkoholos óldatban egy csepp KHO-tal adnak. Gyönyörű sötét-piros szín áll elő és ez szerintök ugyanazonos azon színreactioval, melyet Hofm an többször bemutatott előadásában, a midőn Dinitrobenzol alkoholos óldatához egy csepp KHO-at adott. Itt a Dinitrobenzolhoz kis mennyiségben hozzákevert Dinitrothiophentől ered a színreactió. E reactiót oly érzékenynek találták, hogy 0.0000001 gr. Dinitrothiophent segélyével még felismerhettek.

Leirják azután még a Mononitrothiophensulfosavat $C_4H_2(NO_2)S-SO_3$, mely igen hygroskopikus test, továbbá ennek K, Ca, Ba és Ag sóját; azután a Mononitrothiophensulfochloridot $C_4H_2(NO_2)S-SO_2Cl$, mely sűrű, nehéz olajat képez és a Mononitrothiophensulfamidot $C_4H_2(NO_2)S-SO_2NH_2$, mely finom fehér tűkben jegecedik és 172—173°-nál olvad.

O. Stadler (Ber. XVIII. 1490.) a nitrovegyületeknek amidovegyületekké átalakítására alkalmazásban levő módszereket a Nitrothiophen mellett eredményteleneknek találván, végre a következő eljárással jutott célhoz. Nitrothiophent alkoholos óldatban Sn al és HCl-val kezelt, a midőn könnyen izolálható Önkettőssöt nyert. 1 gr. Mononitrothiophen 50 cc. Sósavval telített Alkoholban óldatván, hozzá lassanként 2 gr. Sn adatott. A reductió rögtönös melegedés közt megy végbe és kevés időre leválik egy szép fehér, jegeczes test, mely Sósavas Amidothiophen és Öntetrachlorid kettős sójának $\left. \begin{array}{l} C_4H_3S.NH_2.HCl \\ C_4H_3SNH_2.HCl \end{array} \right\} SnCl_4$ bizonyúlt. Ez tisztítva apró, fehér, erősen fénylő jegeczeket képez; Aetherben oldhatlan, víz és Alkoholban könnyen oldódik. Ebből leválasztotta először (Ber. XVIII. 2316.) a Sósavas thiophenint $C_4H_3NH_2S.HCl$. A kettőssöt vízbe adva, H_2S gázzal kezelte. A csapadék leszűretvén, az óldat H_2SO_4 és NaOH rudak felett, vacuumban állani hagyatott. Hosszabb idő múlva fehér, fényes tűk váltak ki, de a melyek igen hygroskopikusak. Alkáliákkal nyerhető a Sósavassóból a szabad Thiophenin $C_4H_3NH_2S$, mely azonban gyorsan elgyantásodik. A Sósavasthiophenin Acetylchloriddal, csőben 100°-ra hevítve, festőanyagot ad, mely száraz állapotban sötétvörös port képez, conc. H_2SO_4 -ban szép fuchsinpiros színnel oldódik. Alkohol, Aether, Chloroformban szintén oldódik, vízben oldhatlan. Összetétele még ismeretlen.

A Thiophenin könnyen hat be diazotestekre, képezve szép és igen állandó Azofestőanyagokat. Igy Diazobenzolchloriddal szép

sárga oldatot ad, mely nemsokára sárga jegeczes csapadékot választ le. Ez Alkoholból átjegecztíve sárga tüket képez. Alkotása $C_6H_5-N=N-C_4H_2S$. $NH_2.HCl_1 \frac{1}{2} H_2O$. Diazonaphthalinnal vörösbarna port képez a Thiophenin, mely oldatban selymet szépen fest. Alkáliákkal elszíntelenedik, de HCl -al piros tükben választható le a festőanyag. Alkohol és vízben nehezen oldható. Thiophenin és Diazobensulfosav egymásra hatásánál sárga tücskék válanak le. Alkohol és vízben nehezen oldhatók. Selymet sárgára festenek. A reactió ezeknél annyiban különbözik az Anilinétól, hogy a diazocsoport azonnal a Thiophenmagba lép. Sósavasthiophenin és KHO nem ad diazovegyet, sok gyanta mellett kevés Nitrothiënol $C_4H_2S < \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}$ áll elő.

R. Bonz (Ber. XVIII. 546.) Az Aethylthiophen egynehány derivatúmat írja le: Tribromaethylthiophen $C_4Br_3S.C_2H_5$. Miután a Br igen erőlyesen hat Aethylthiophenre, Bonz eleinte Br gőzzel telített levegőt vezetett Aethylthiophenen keresztül. A nyers termény forró Alkoholból átjegecztíve, fehér lemezeket képez, melyek 108° -nál olv.

Dibromaethylthiophen $C_4HBr_2S.C_2H_5$. Előállítás a Dibromthiophenéhez hasonló. Sajátságos szagú olajat képez.

Dichloroethylthiophen $C_4HCl_2S.C_2H_5$. Halványsárga olaj, forr $235-237^\circ$ -nál.

Monojódaethylthiophen $C_4H_2J.S.C_2H_5$. A Jódthiophen előállításához hasonló módon nyerve, világos sárga olajat képez.

Dinitroethylthiophen $C_4H(NO_2)_2S.C_2H_5$. A nitrálás úgy történik, mint a Thiophennél; sárga olajat képez. Alkoholos oldata egy csepp KHO -tal intensiv kék színt ad, mely vízzel való hígításnál v. állásnál vörösbe megy át.

K. Egli (Ber. XVIII. 544.) annak eldöntésére, hogy a kátrány-Thiitolén isomer v. indentikus-e a Wurtz-féle módszer szerint Jódthiophenből nyert Thiitolénnel, a következő kísérleteket tette. Mindkettőből előállította a Tribromderivatumot. A synth. Thiitolen tribromidja hosszú, színtelen, selyemfényű tükben jegecedik, olv. 86° -nál, Aether és forró Alkoholben könnyen, hidegben nehezen oldódik. A kátrány-Thiitolén tribromidja némileg hasonlított az előbbihez, de 78° -nál olv. A két tribromid és ennél fogva a két Thiitolen is isomer. Hogy a methylcsoport helyzetét is kitudja a két Thiitolenben, azokat oxydálta. A synth. Methylthiophen helyett a könnyebben nyerhető Aethylthiophent oxydálta. Ez a β Thiophensavhoz vezetett, mert ezzel minden tulajdonságában összevágott és olv. pontja is 126.5° -nál volt. Ezen élyenítésnél egy megmeredő olajat is nyert, mely tulajdonságaiban a Péter által már leirt β Thiënyglyoxylsavval mutatkozott indentikusnak. A kátrány-Thiitolén az élyenítésnél a V. Meyer és Kreis által leirt α Thiophensavat adta; annak minden tulajdonságaival összevágott és 118° -nál olvadt. A nyert

két savat bromozta is. Az első adta a Bonz által leirt Dibrom β thiophensavat 221—222° op., az utóbbi a Péter által leirt Dibrom α thiophensavat 209—211° op. Ezzel tehát ki lón mutatva, hogy a két Thiotolen egymással isomer és másodsor, hogy a synth. Thiotolenben és általában minden, a Jódthiophenből nyert homologhan az alkylcsoport a β helyzetben, a kátrány-Thiotolenben pedig a methylcsoport az α helyzetben van.

I. Rosenberg (Ber. XVIII. 1773.) a Tribromthiophen és a Dinitrothiophen egynehány derivatumáról értekezik. Dibromthiophenhez 1 töm. Br-ot folyaszta, tisztítás után egy szépen jégecedő testet nyert, mely hideg Alkoholban nehezen, de forróban és Aetherben könnyen oldódott, olv. 29°-nál, forr 259—260°-nál. Isatin és Kénsavval a hevítésnél adta az Indophenin reactiót. Az elemzésnél Tribromthiophennek C_4Br_3HS bizonyult. Hogy a Br. atomok helyzetéről tudomást szerezzen, sulfozta a Tribromthiophent, de a várt Tribromthiophensulfosav helyett egy Tribromthiophensulfosavanhydridet $\begin{matrix} C_4Br_3S-SO_2 \\ C_4Br_3S-SO_2 \end{matrix} > O$ nyert, mely vízben igen nehezen, Alkohol és Aetherben könnyen oldható, vízgőzzel illó, olvad 115—116°-nál. H_2SO_4 -ban zöld színnel oldódik. A nyeremény csekély. Ha olvasztott Tribromthiophenre Pyrokénsav hat, a behatás sokkal erélyesebb és Dibromthiophendisulfosav $C_4Br_2S(SO_3H)_2$ áll elő. Ez Natriumamalgammal bromjától megfosztva, s a disulfosav chloridjává átalakítva, a Langer által leirt, 148—149°-nál olvadó Thiophendisulfochloridot $C_4H_2S-(SO_2Cl)_2$ adja. A Tribromthiophensulfanhydrit KHO és NaOH-tal lassan, $Ba(OH)_2$ -tal hamarabb bontatik el; az utóbbival képezi a Tribromthiophensulfosavas bariumot. $(C_4Br_3S-SO_3)_2Ba, H_2O$, mely szemölcsökben jégecedik. A Ba sót átalakította a Na sóvá, melyet Natriumamalgammal kezelt, a nyert sulfosavat pedig PCl_5 -dal; így jutott el a Langer által leirt és 43—44°-nál olvadó β Thiophensulfochloridhoz, de nyert mellette még egy 79—80°-nál olvadó más sulfochloridot is, melynek közelebbi meghatározása azonban elmaradt.

A Dinitrothiophent Benzólos óldatban összehozván Naphtalinnal, egy 52°-nál olvadó testet nyert, mely vízzel főzve, alkatrészeire felbomlott; KHO-tal ez elbomlás már hidegen megtörtént. Anthracénnel hasonló körülmények között egy lemezekben jégecedő és 162°-nál olvadó testet nyert.

Egy későbbi értekezésében (Ber. XVIII. 3027.) ismét a Tribromthiophensulfanhydriddel foglalkozik és előállítja belőle a rendestől kissé eltérő eljárással a Tribromthiophensulfochloridot $C_4Br_3S-SO_2Cl$ mely igen szép, sárgásfehér, kemény tús jégecedet képez. Aetherben nehezen oldható, víz és alkáliakban főzésnél oldható, adva a szabad sulfosavat, illetőleg alkálisóit. Olvad 126°-nál. Ammoncarbonáttal eldörzsölve adja a Tribromthiophensulfamidot $C_4Br_3S-SO_2NH_2$, mely forró víz-

ből átjegecztíve egészen fehér, szép tűket ad. Továbbá a Tribromthiophen nitrálta és itt, ha a Tribromthiophen olvasztott állapotban kezeltetett füst. HNO₃-val egy at. Br. kiűzése mellett Dinitrodibromthiophen nyert és pedig a Kreis által már leirt modificatiót; ha ellenben a Tribromthiophen (1 gr.) conc. H₂SO₄-ba téve (2—3 cc.) hozatik össze füst. HNO₃-val, Tribromnitrothiophen C₄Br₂(NO)₂S. áll elő. Ez sárgászvörös, s nemezszerű tűkben jegeczedik, Aetherben könnyen, Alkoholban nehezen oldódik, olvad 106°-nál.

E. Schleicher (Ber. XVIII. 3015.) foglalkozott a még kevésbé ismert Monobromthiophénnel C₄BrH₃S. Ő ezt a höchsti Anilinfestégyárban előállított nagymennyiségű Dibromthiophenből nyerte, mely mint már említve volt, 5% Monobromthiophen tartalmaz. Ebből több kilogrammnyit lepárolván, az alacsony hőfoknál átment terményeket hosszabb ideig alkoholos KHO-tal főzte. Az Alkohol elpárlása után a maradék vízgőzzel lepároltatott. A 149—150°-nál átmenő részletből 60%-os Bromthiophen nyert. A Br helyzetét illetőleg a Fittig-König-féle módszer szerint — C₂H₅Br-dal és Na-mal — előállította a nyers Bromthiophenből az Aethylthiophen; mely azonban csak 84%-os volt. A Laubenheimer reactiót pompás ibolyaszínnel adta. Bár ugyanazon forrásponttal bírt, mint a már leirt β Aethylthiophen, mégis miután még nem volt tiszta, nagyobb bizonyosság kedvéért előállította belőle a tiszta Tribromaethylthiophen, mely aztán tulajdonságaiban és olv. pontjában (108°) teljesen megegyezett a Bonz-féle Tribrom β aethylthiophénnel. További bizonyítékot nyújtott az Aethylthiophen élenyítése által nyert sav, mely minden tulajdonságában a Nahnsen által leirt β Thiophensavval összevágott. Ily módon ki lett mutatva, hogy a Monobromthiophenben is a Br a β helyzetet foglalja el.

Az Aethylthiophenből I és HgO behatása által, nagyobb mennyiségű Monojódaethylthiophen C₄I.H₂S—C₂H₅ állított elő, és ezt a Wurtz-féle synthesissel átalakította először Aethylthiophensavaethylesterré C₄H₂C₂H₅S—COOC₂H₅ ezt pedig elszappanosítás által Aethylthiophensavvá C₄H₂C₂H₅S—COOH. Ez Alcoholból átjegecztíve színtelen, fényes jegeczeket adott. Alcohol és aetherben könnyen, hideg vízben nehezen, forróban meglehetősen oldódik, olvad 71°-nál. Az Aethylthiophensava calcium (C₄H₂C₂H₅S—COO)₂Ca₁2¹/₂H₂O színtelen, selyemfényű tűkben jegeczesedik. Az Ag só, túrós csapadékot képez.

Az Aethylthiophensav élenyítésénél egy Thiophendicarbonsavat nyert, mely fehér port képezett, vízben alig, Aetherben könnyen oldódott.

Thiophendicarbonsavmethylester C₄H₂S+(COO.CH₃)₂ rövid, fényes prismákban jegeczedik, olvad 147°-nál. Thiophendicarbonsavaethylester. C₄H₂S(COOC₂H₅)₂ színtelen lemezekben jegeczedik, olvad 51·5°-nál.

R. Demuth (Ber. XVIII. 3024.) az isomer Thiotolenek acetylozása által a Methylacetothiënonokat állítja elő, hogy ezekből élenyítés által isomer Dicarbonsavakhoz jusson.

A β Thiotolenből nyert Methylacetothiënon $C_4H_2S < \begin{matrix} CH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$ gyengén vöröses olajat képez, mely 224°-nál forr és kellemes gyümölcs-szaggal bír. Sósavashydroxylaminnal a 119°-nál olvadó és Alkoholból színtelen fehér tűkben jegecedő Acetoximet $C_4H_2S < \begin{matrix} CH_3 \\ C(NO_2)CH_3 \end{matrix}$ adja, Sósavas phenylhydrazinnal képezett vegye 131°-nál olv. és Alkoholból szemölcsökben jegecedő. Nitrálásnál egy 125°-nál olvadó és Alkoholból hosszú, színtelen tűkben jegecedő Nitroveget $C_4H(NO_2)S < \begin{matrix} CH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$ nyert. Élenyítésnél a már leírt Thiophendicarbonsavat nyerte, mert ugyanazon, 147°-nál olvadó Methyl- és 52·5°-nál olvadó Aethylestert adta.

R. Bonz (Ber. 2305.) a Dibromthiophenre alkalmazza a Wurtz-féle synthesist. (Cl—COOC₂H₅ és Na-mal). V. Meyer szerint ugyanis a Dibromthiophenben a két Br-atóm a S melletti C atomokhoz van kötve, tehát megfelel a p. Dibrombenzolnak. Ő azért előbb a p. Dibrombenzolra alkalmazta a Wurtz féle synthesist és itt csak Terephtalsavat nyert, holott Wurster a m. Dibrombenzoltól hasonló körülmények között Isophtalsav mellett sok m. Brombenzoësavat is nyert. A Dibromthiophent kezelve a Wurtz-féle synthesis szerint, a nyert terménynek vízgőzzel való átpárlásánál egy 123°-nál olvadó savat nyert, melyet a már leírt β Thiophenmonocarbonsavnak tartott, a minek az be is bizonyult, a belőle előállított Dibromthiophensav által, mely 220°-nál olvadt. A vízgőzzel való átpárlásnál a görebben egy keverék maradt vissza, melyből a 125·5°-nál olvadó β Thiophenmonocarbonsav és egy fehér por volt nyerhető, mely a már leírt Thiophendicarbonsavnak bizonyult; mert az ezüstsójából előállított Dimethylestere 145·5°-nál olvadt.

I. Messinger (Ber. XVIII. 563.) a Thiophen második homologjának a Thioxen-nek — a mint V. Meyer a Dimethylthiophent nevezi — tanulmányozásával foglalkozott. V. Meyer ugyan felismerte ezt a kátrányxyloban, de nem vizsgálta volt meg közelebbről, az ő kérelmére Dr. Weyl a mannheimi anilinfestékgár igazgatója, nagymennyiségű kátrányxyol tisztításából származott savat dolgoztatott föl és 40%-os Thioxent bocsátott Messinger rendelkezésére; ő ebből a következő derivatumokat állította elő.

Dibromthioxen $C_4Br_2S < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ 50 gr. nyers Thioxenre 50 gramm Br hatott; a termény a fraktionál több részleteket adott. 135—165°-ig

Xylol ment át, 197—199°-ig Xylol és egy keverék ment át, mely Monobromxylol és Thioxenből állott. Az utóljára átmenő termény megmerevedett. Ez Alkoholból átjegeczitve, szintelen, hüvelyknyi hosszú tűket képezett és Dibromthioxen volt, olv. 45°-nál, forr 246—247°-nál. Ez Br-mal addig kezelve, míg még reakció mutatkozott, Octobromthioxenné $C_4Br_2S < \begin{matrix} CBr_3 \\ CBr_3 \end{matrix}$ alakult át, mely Alkoholból átjegeczitve, apró, sárga tűket képez, olv. 114°-nál.

A tiszta Thioxen nyerésére eleinte úgy járt el, mint V. Meyer és Kreis a tiszta Thiotolen előállításánál. Összehozta ugyanis a nyers Thioxent. J. és HgO-gel és a terményt vízgőzzel lepárolván, elválasztotta a Xylolt, a Mono- és Dijodthioxenből álló keveréktől; végre ez utóbbit Nal alkoholos oldatban kezelvén, Thioxenhez jutott. Ezen eljárás helyett, mely igen sok hiányban szenvedett, később (Ber. XVIII. 1636.) a következőt alkalmazta. A Jódzott terményt nem Na-mal, hanem Zn porral és alkoholos NaOH-tal kezelte, 100 gr. Jódterményre 100 gr. NaOH, 400 gr. Alkohol és 150 gr. Zn por vétetett. A termény vízgőzzel lepároltatván, az átment részlethez sok víz adatott, miáltal egy emulsió állott elő, melyből a Thioxen sok CaCl₂ oldat hozzáadása által levált. Ez leemeltetvén, szárítás után fractionáltatott. A Thioxen szintelen, könnyen mozgó olaj, nem kellemetlen szaggal, forr 136·5—137·5°-nál. A Laubenheimer reakciót kitünően mutatja. A tiszta Thioxenből nyerte a következő terményeket:

Monobromthioxen $C_4HBrS < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ A Thioxen Szénkéneg oldatban a kiszámított mennyiségű Br-mal kezelve, a tisztítás után gyenge szagú, 193—194°-nál forró szintelen folyadékot képez, a Monobromderivatumot.

Monojodthioxen $C_4HJS < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. Könnyen mozgó 96—97°-nál forró szintelen folyadék.

Mononitrothioxen $C_4H(NO_2)S < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. Ha Thioxennel telített levegő jegeczettal hígított füst. HNO₃-on vezetetik keresztül, nyeretik e test. Nehéz, sárga folyadék, Nitrobenzolhoz hasonló szagú. Alkoholos oldatban egy csepp KHO tal gyenge vörös ibolya színeződést ad, mely a kis mennyiségben hozzákevert Dinitro vegytől származhatik.

A Thioxen élenyítésénél alkalikus KMnO₄-mal Thiophendicarbonsavat nyert, mely tulajdonságai után, továbbá a dimethylestere és diaethylestere után ítélve, ugyanazonos a már ismert Thiophendicarbon-savval.

Ezután acetylozta a Thioxent. 5 gr. tiszta Thioxent 180 gr. Ligroinnal hígítva, 3·5 gr. Acetylchloriddal és aztán részletenkint folytonos rá-

zás mellett AlCl_3 -dal hozott össze. A vízzel kezelt termék aztán vízgőzzel pároltatott le. A legutóbb átmenő részlet majdnem tiszta Acetyl-

thioxen $\text{C}_4\text{HS}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{COCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Ez színtelen, nem kellemetlen szagú folyadék,

mely $223-224^\circ$ -nál forr. Adja az Indophenin, valamint a Laubenhaimer reakciót. Sósavashydroxylamminal és Natriumalkoholáttal adja

az Acetoximet $\text{C}_4\text{HS}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Ez fehér, vastag túket képez, ol-

vad 65° -nál. Az Acetylthioxen direct élenyítése által a Thiophentricarbonsavat nem sikerült nyernie; de ha az élenyítés terménye Ammoniakban oldatott és AgNO_3 -tel főzetett, egy Ag-só képződött, mely Aetherrel és Jodmethyllel főzve, egy Alkohol- és Aetherben könnyen oldódó, lemezekben jegecedő és 113° -nál olvadó testet adott a Thiophentricarbonsavtrimethylestert

$\text{C}_4\text{HS}-\begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \diagup \\ \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$

Synthetikai módszerek a Thiophén és homológjainak előállítására:

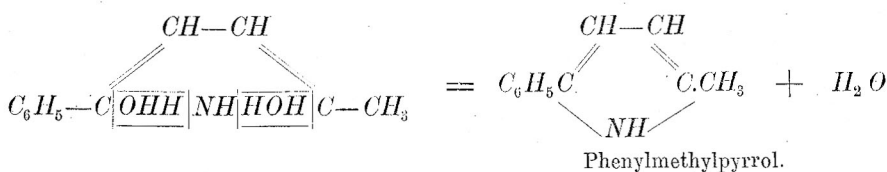
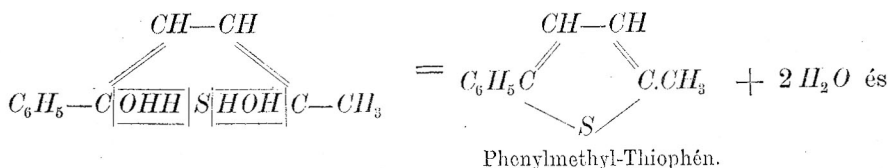
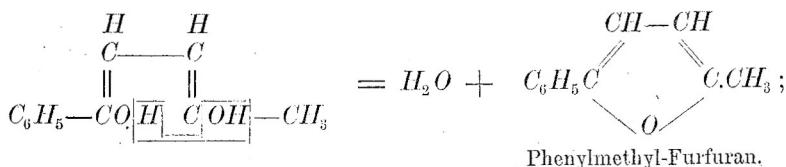
V. Meyer és T. Sandmeyer mindjárt eleinte (Ber. XVI. 2176) közölték, hogy Aethylen vagy Acetylen forró S-en vezetve át, nagymennyiségben leváló C, és H_2S , CS_2 stb. fellépése mellett, kis mennyiségben egy olajat ad, mely minden reakciójában összevág a Thiophénnel.

V. Meyer később (Ber. XVIII. 217) említi, hogy Kekulé Kénaethylgőzöket vezetvén izzó csövön át, szintén nyert Thiophent. Felhozza azután, hogy laboratoriumában hasonló irányban számos kísérlet tétetett, sőt Calmépén a Kénaethylt a célból választotta, hogy a vele elért synthesissel a Thiophen képletét támogassa.



Nahnsen a Thiophensynthesisek egész sorozatát vitte keresztül. Így nyert Thiophent, a midőn Aethylent vagy világító gázt hevített Pyrit fölött vezetett el. Ligroingőzök ugyanezen eredményt adták. Jobb eredményeket nyert Nahnsen a következőkben: Crotonsavat a kettős súlymennyiségű P_2S_5 -dal félóráig forrásig hevített és a terményt Ligroinnal kivonta; ebben a Thiophén színreakciója által könnyen ki volt mutatható. Norm. Vajsav hasonlóan viselkedik. Az Isovajsav, a mint várni is lehetett, nem adott Thiophent. Közönséges Valeriansav hasonló módon Thiotolent adott, mely a Laubenhaimer reakciót nagyon szépen mutatta. Nyert még Thiophént Paraldehydből, továbbá Aetherből P_2S_5 -dal való hevítésnél. Mind az említett esetekben azonban oly kis mennyiségben képződik Thiophén, hogy e módszerek a Thiophen constitutiójának megállapítására nem alkalmasak.

C. P a a l (Ber. XVIII. 367) erlangeni magántanár szerencsésebb volt. Utalva a Thiophen-, Pyrrol- és Furfuranderivátumok közötti hasonlatosságra, valamint a Thiophen synthesisére Aethylen vagy Acetylenből, mely analog a Pyrrol képződésével Acetylen és Ammoniakból, s az általa nemrég (Ber. XVII. 2756) eszközölt Furfuransynthesisre, Acetophenonacetonból, vízetvonó anyag segélyével, azon nézetnek ad kifejezést, hogy ugyancsak Acetophenonacetonból H₂S vagy NH₃ behatásánál Thiophen-, illetőleg Pyrrol-derivátumhoz kell jutni. A kísérlet igazolta nézetét. Az Acetophenonacetonban C₆H₅CO—CH₂—CH₂—CO—CH₃ szerinte a CO—CH₂—CH₂—CO csoport az, mely atómáthelyezkedés és H₂O kilépés mellett a gyűrűképződésre képes. Így:



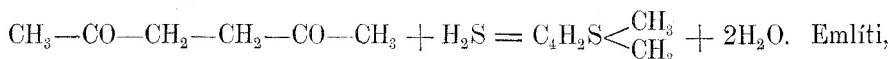
Acetophenonacetont fölös poralakú P₂S₅-dal csőben 1/2 óráig 120—130°-ra hevített. A fekete termény híg NaOH-ba hozva, vízgőzzel lepároltatott. A képződött Phenylmethylthiophén a szedőben jegeczekké meredt. Alkoholból többször átjegecztve, több ctm. hosszú fényes, szintelen tűket képezett. Alkohol, Ligroin, Aether, Chloroform, Benzol- és Jégecztben könnyen oldódik. Kénsav barnulás közt oldja. 49°-nál meglágyul, 59°-nál olvad; 100°-nál már sublimál; 270—271°-nál forr. Isatin- és H₂SO₄-val kék színreakciót ad. A Laubenheimer reactiót a hevítésnél sötétzöld színben mutatja.

C. P a a l és J. T a f e l (Ber. XVIII. 456) a Nyálkasavat COOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH, miután benne szintén egy hasonló atóm-complexus fordul elő, mint az Acetophenonacetonban, és miután egyrészt a destillációnál egy Furfuranderivátumot ad, másrészt Ammonsójának

hevítésénél Pyrrolba megy át, szintén megvizsgálták, hogy alkalmas e Thiophen-synthesisre, és valóban alkalmasnak találták. Ők akként jártak el, hogy Kénbarium hatásának tették ki. A nyert termék Thiophencarbonsavasbarium volt. Szerintök a Nyálkasav a BaS-re hatva Kénhidrogént tesz szabaddá, mely aztán a Nyálkasavat Thiophendicarbonsavvá alakítja át; de ez CO₂ fejlődés mellett Monocarbonsavba megy át (Ba-só). A só destillációjánál izolálható a Thiophen. A Monocarbonsav identikusnak mutatkozott a N a h n s e n -félével, mely Jódthiophenből nyeretett. A Nyálkasav constitúciója biztosan megállapított s belőle az α savnak kellett előállania, és ennél fogva a N a h n s e n -féle is α, melylyel minden tulajdonságban összevág. Ca sója szintén 3H₂O-zel jeged.

Ugyancsak P a a l és T a f e l (Ber. XVIII. 688) az E r y t h r i t b ől is, mely szintén hasonló csoportot tartalmaz, P₂S₅-dal való hevítésnél nyertek Thiophent. 1 rész Erythrit 1 r. P₂S₅ és 10 r. homokkal keverve, destilláltatott. A bõmennyiségben nyert olaj a Thiophen jellemző tulajdonságait mutatta és 71.9% Thiophentartalmú volt. Az anyag igen költséges volta nagyobb mennyiségek előállítását azonban nem engedi.

Végre P a a l (Ber. XVIII. 2251.) hasonló módon, a mint Acetophenon-acetontól Phenylmethylthiophent nyert, ép úgy az újabban felfedezett A c e t o n y l a c e t o n b ől CH₃-CO-CH₂-CH₂-CO-CH₃, mely NH₃-al D i m e t h y l p y r r o l t ád, P₂S₅-dal D i m e t h y l t h i o p h e n h e z j u t o t t : . . .



Említi, hogy az így nyert Dimethylthiophen nagy hasonlatosságot mutat a M e s s i n g e r által a kátrány-xyloból izolált Thioxennel, a mennyiben egy szintelen, könnyen mozgó és illó, kevésbé kellemetlen szagú és 134—135°-nál forró folyadékot képez, mely mindazon reakciókat adja és ugyanazon színárnyalattal, mint a M e s s i n g e r Thioxénja. Előállította aztán a D i b r ó m t h i o x é n t C₄Br₂S < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{<} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ mely nagy tükben jeged és 47°-nál o'v.

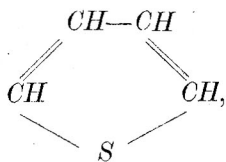
(Messingeré 46°-nál.) Fõlõs Br-mal nyerte a fényes lemezekben jegedõ és 142—144°-nál olvadó T r i b r ó m t h i o x é n t. A Thioxén élenyítésénél fõterményül M e t h y l t h i o p h e n c a r b o n s a v a t C₄H₂S < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{<} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ nyert, mely

142°-nál olvad. Igen kis mennyiségben egy másik savat is nyert, mely valószínûleg Thiophendicarbonsav. (M e s s i n g e r a kátrány Thioxén élenyítésénél mindjárt a D i c a r b o n s a v h o z j u t o t t.) Említendõ még, hogy P a a l (Ber. XVIII. 2255) Acetonylacetonból és P₂Se₅-ból hasonló módon a D i m e t h y l s e l e n o p h o n v a g y s e l e n o x e n - h e z C₄H₂Se < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{<} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ jutott. Ez egy nehéz, szintelen, de könnyen mozgó folyadék, mely 153—155°-nál forr. Szaga gyenge, de kellemetlen és emlékeztet a Thioxenre. Conc. H₂SO₄-ban világos vörösbarna

színnel oldódik. Isatin- és conc. H_2SO_4 -val pompás sötét carmoisin piros színt ad. A *Laubenheimer* reakciót barnaszínnel adja.

Igen érdekes synthesis a *Volhard* és *Erdmann* által közölt (Ber. XVIII. 434). Ők *Borostyánsavanhydridet* $CO \cdot \underset{O}{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}}$ P_2S_5 -al hevítettek; 140° -nál erélyes reakció állott be, mi mellett H_2S fejlődött. A destillatum $NaOH$ -al tisztítva és Na -al digerálva, fractionáltatott. Egy $83-84^\circ$ -nál forró, könnyen mozgó folyadékot nyertek, mely összes tulajdonságaiban megegyezett a *V. Meyer*-féle *Thiophen*-nel. Br -mal nyertek egy *Tetrabromthiophent*. A *Thiophen*ben nagyobb nyereség volt, ha *Borostyánkősav*natriumot hevítettek P_2S_5 -dal. Sulfosuccinyl, valamint Sulfoborostyánkősavaskali P_2S_5 -al szintén ad *Thiophent*. A *Borostyánkősav* homologjai között a *Pyroborkősav*natrium viselkedését tanulmányozták P_2S_5 irányában. Nyertek is egy *Methylthiophent*, mely ugyan a kátrány *Toluol*ból nyert *Thiitolénnel* ugyanazon forrpontra mutatja, de mégis ettől különbözőnek látszik. A kátrány *Thiitolén*ből nyert *Methyltribromthiophen* $C_4Br_3SCH_3$ ugyanis (*V. Meyer* és *Kreis*) 78° -nál olvad, míg az ő *Methylthiophen*jükből nyert *Methyltribromthiophen* 34° -nál olvadt. Fölhozzák még, hogy a *Thiophen* szilárd CO_2 és *Aether* keverékében jegezesen mered meg, *Methylthiophen* csak egy néhány pelyhet választ le. Végül említik, hogy *Phtalsav*natrium, valamint *Hydrophthálsav*natrium P_2S_5 -dal hevítve olajokat adnak, melyek az *Indophenin*- és *Laubenheimer*-reakciót mutatják.

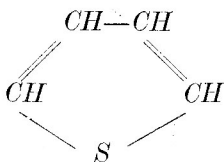
Mindaddig, a míg a *Volhard*-*Erdmann*-féle synthesis, a *Methylthiophen* és az ebből előállított *Methyltribromthiophen* nem vala ismeretes, *V. Meyer* ragaszkodott az általa felállított *Thiophen*képlethez:



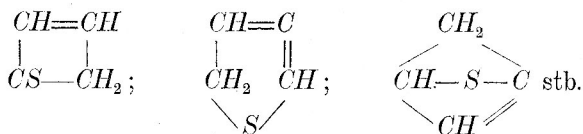
mert az eddig előállított termények nagy hasonlatosságot mutattak a *Benzol*, valamint a *Pyrol*- és *Furfur*derivátumokkal, másrészt a monosubstitált terményekből eddig csak 2 isomer vala ismeretes, mely szám a képlet által föltételezett. A *Thiophen* constitutiójának végleges megállapítására *V. Meyer* most a következő vizsgálatokat tartja szükségesnek (Ber. XVIII. 526): 1. A lehető isomerek számát kell biztosan megállapítani. 2. Meg kell vizsgálni a *Thiophent* additív képességére nézve. 3. A *S*-atóm helyzetével kell tisztába jönni és 4. vizsgálni kell a *Thiophén* viselkedését az élenytésnél. A *S*-atóm helyzetét illetőleg fölveszi, hogy a kötés csak $C-S-C$ lehet, mert a *Thiophen* sem *Ketón*, sem *Aldehyd*, sem *Mercaptan*.

Hogy a Thiophén csakugyan a homolog sorozat első tagja, mint a Benzol az aromát. Szénhydrogeneknél, azt bebizonyította A Peter, ki a Thiophent élenyítvén, nem nyert vele egyenlő C atómszámmal bíró savat, hanem az teljesen elégett. Az additíóképességet illetőleg szükséges a Thiophen Mellith-savát, a Thiophentetracarbonsavat előállítani, ha ez fölvenne aztán 4 H-atómot, úgy be lenne bizonyítva a kétszeres kettős kapcsolat a Thiophenben. Az isomerek számát illetőleg, a monosubstituált termé- nyekből 2, de csak is 2 isomer szolgálna a jelen képlet megerősítésére. Biderivátumokból 4 kell hogy legyen. Igen fontosnak tartja továbbá, hogy a helyettesítő elemek v. csoportok helyzete biztosan meghatározassék. Fel- hozza a Benzol 3 dicarbonsavát, melyek oly jellemző tulajdonságokkal bír- nak, hogy ezek a Thiophendicarbonsavak összehasonlítására szolgálhatnak, miáltal a két carboxylcsoport helyzetéről lehetne fölvilágosítást nyerni; (a Jaekel által nyert Thiophendicarbonsav leginkább a Terephthalsavnak fe- lel meg.) Említi még, hogy különböző substitualó csoportok különös haj- lammal bírnak bizonyos helyekre belépni. Így a sulfocsoport fölkeresi az α helyzetet és ennél fogva a belőle nyert Carbonsav is α helyzetű. A kátrány- Thiotolen Methylcsoportja szintén az α helyzetben van, tebát ez is α savat ad. A J valamint az Acetylcsoport a β helyzetbe lépnek és β savat adnak.

Muhler t (Ber. XVIII. 3003.) a Volhard-Erdmann-féle Methyl- thiophent élenyítvén, egy szépen jegecedő Thiophensavat nyert, mely 136°-nál olvadt; mely vízgőzzel könnyen illó volt, Isatin és Kén- savval hevítve pompás kék színeződést adott. Ezen sav tehát különbözik a másik két eddig ismerttől, melyek közül az egyik (α) 118°-nál, a másik (β) 126·5°-nál olvad. Másrészt említve volt, hogy a Volhard-Erdmann- féle Tribrommethylthiophen 34°-nál olvad, míg a másik kettő az α 74—75°-nál, a β 86°-nál olv. Miután Egli gondos felülvizsgáltnál ez adatokat helyeseknek találta, V. Meyer kényszerítve érezte magát egy- előre 3 isomer Tribrommethylthiophen és 3 isomer Thiophen- sav felvételére, s ezzel a felállított Thiophenképlet



elrejtésére, miután ez csak két isomer esetet enged meg. E helyett a kö- vetkező képletek valamelyikét tartja választandónak:



Szerinte a középső képlet bírna még a legtöbb valószínűséggel, mert a benne előjövő CH_2 atomcsoport egyrésztől jobban magyarázná ki a Thiophen condensatióját Phenanthrenchinonnal, másrészt érthetővé tenné azon tényt, hogy a Dinitrothiophen miért mutat savanyú hatást. Itt is föl lehetne venni, mint a zsírsorozatbeli nitrovegyeknél egy $\text{C} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ csoportot, a melyben az NO_2 melletti H helyettesíthető K, Na stb. által.

Nemsokára azonban a vizsgálatok oly fordulatot vettek, hogy V. Meyer ismét feladhatta ez utóbbi képleteket és visszatérhetett a régi Thiophen-képlethez.

Bonz (Ber. XVIII. 2308.) most ugyanis vizsgálataiban azon különös tényt constatálta, hogy a Dibromthiophensav, ha amiddá lesz alakítva, s ez ismét visszaalakíttatik a Dibromthiophensavba, az utóbbinak olv. pontja nem $203-211^\circ$ -nál fekszik, mint előbb, hanem $220-221^\circ$ -nál, a melynél a *Dibrom β thiophensav is olvad*; s ezzel minden tulajdonságában meg egyezik.

V. Meyer (Ber. XVIII. 2315.) az α és β savakból szintén nagyobb mennyiségeket vizsgáltatott meg Gattermann által, s hasonlóan oly Bromderivatumokhoz, valamint a Ca-sok destillációja által oly ketonokhoz jutott, melyek nem mutattak különbséget.

A döntő vizsgálatok e kérdésben V. Meyer, A. Kaiser és L. Gattermann által (Ber. XVIII. 3005.) eszközöltettek.

Behatóan vizsgálták az eddig ismert 3 Thiophensavat, melyek közül a Volhard-féle Methylthiophenből nyert savat γ -al jelölték meg. Azt találták, hogy változatlanúl tartják meg olvadáspontjukat. A három közül az α sav hasonlít leginkább a Benzoësavhoz. Miután vizsgálataiknál kitűnt, hogy a kátrány-Thiotolen (α) nem egységes vegy, hanem a β és a γ (Volhard-féle) Methylthiophen keveréke, azon gondolatra jöttek, hogy az α sav is a β és γ sav keveréke. A kísérletek azonban, melyeket ez irányban tettek, nem vezettek eredményhez, mert bármily viszonyban keverték a β és γ savat egymással össze, nem nyertek egy az α savhoz hasonló savat. Megvizsgálták a β savat az iránt is, vajjon nincsen-e kis mennyiségű Benzoësav hozzákeverve, de ettől mentnek találták. Végre az α savat vízből fractionált kijegecztésnek vetették alá, de minden részlet nemcsak ugyanazon olv. pontot, hanem ugyanazon oldhatósági viszonyt is mutatott. Ezen vizsgálatok után nem lehetett tovább azon kétkedni, hogy a 3 Thiophensav egymással isomer. És mindamellett mégis vegyileg különböző Thiophensav csak 2 létezik, mert nemcsak hogy az α és β savból nyert Dibromderivatumok ugyanazosak, de ugyanazosnak bizonyult be a Gattermann által (Ber. XVIII. 3012.) vizsgált α és β Thiënon is.

A Thiophensorozat ketonjai közül eddig a Péter-féle Acetothiënon, a Messinger-féle Acetothioxen és a Comey-féle Phenylthienylketon vala ismeretes. Gattermann most előállítja az α és β Dithiënylketont $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ —

CO—C₄H₃S. Thiophent Ligroinban oldván, Phosgégázzal telít és lassan-ként AlCl₃-ot ad hozzá. A képződött Dithienylketon különválasztván, megtisztítván és Alkoholból átjegeczettetván, szintelen tűket képez, melyek 87—88°-nál olvadnak és 326°-nál forrásba jönnek. E test Hydrazinvegye, Alkoholból szemölcsös csoportokban jegecedik és 157°-nál olvad. Föl volt tehető, hogy benne két β Thienylcsoport van CO által összekapcsolva. Ez be is bizonyult, a mennyiben a β Thiophensavascalcium a destillátiónál ugyanezen Dithienylketont adja. Az α Thiophensavascalciumot is destillálván, ugyanezen, szintelen tűkben jegecedő és 87°-nál olvadó Dithienylt nyeré. Klein tanár megvizsgálta optikai tulajdonságaikra is az α és β Thiophensavból nyert Dithienylketont és teljesen egyezőknek találta. Ezen tények tehát hatalmas argumentumot szolgáltatnak, hogy V. Meyer következő nézetének kifejezést adhasson (Ber. XVIII. 3005.):

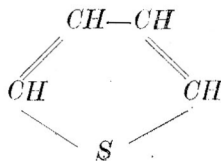
I. Két, vegyileg különböző Thiophensav létezik csak, a β sav, mely 126.5°-nál olvad és a Volhard-Erdmann-féle γ sav, mely 136°-nál olvad. Az α sav ellenben, mely 118°-nál olvad, vegyileg identikus a β savval és ez utóbbi tehát 2 különböző módosulásban lép föl és pedig: a míg közönségesen mint β sav jelentkezik, addig az esetben, ha a Merz-féle synthesis szerint a Sulfosavból CNK-val való destillációval nyeretik, mint α sav lép föl. Hogy miben fekszik a physikai isomeriának oka, az egyelőre eldönthetlen.

II. Csak két Thiotolén létezik: a Jódthiophenből nyert β Methylthiophen és a Volhard-Erdmann-féle synth. γ Methylthiophen; míg a kőszénkátrány ugynevezett α Thiotolénje a β és γ Thiotolén keveréke és a keverék Tribromidjai együtt jegecednek, úgy, hogy közönséges módon egymástól szét nem választhatók. E Tribromidkeveréknek tehát külön, harmadik Methylthiophen nem felel meg.

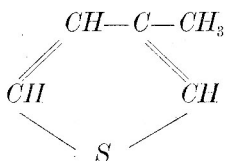
Ezeknek alapján V. Meyer nem lát többé okot, hogy az eredetileg felvett Thiophenképlettől elálljon, főleg miután Paal synthesisei is e képlet mellett szólnak.

Némileg kimagyarázhatlan marad a Dinitrothiophen savanyú hatása, mely egy CH₂ csoportot tartalmazó Thiophenképletből könnyebben volt kimagyarázható. V. Meyer azt gyanítja, hogy a két NO₂ csoport és a S együtt nagyobb savképző hatással bír, mint a Trinitrobenzolban a 3NO₂ csoport.

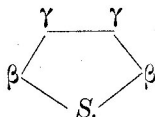
A mi a Thiophenből substitúció által nyert terményeknek constitúcióját illeti, a rendelkezésre álló tények számából V. Meyer a következő következtetéseket vonja le. Alapúl véve a



képletet, a Volhard-Erdmann-féle — a Pyroborkősavból nyert — Thiotolennek



képlettel kell birnia és ezen vegyület mintegy irányadó lehet a γ sorra nézve. A β sorban (β Thiophensav, β Thiotolen, Jódthiophen, Acetothiënon stb.) a substituáló csoport a S atom mellett van. Ugyanily képlettel bírna e szerint, Schleicher vizsgálatai szerint, a Monobromthiophen is. A Monoderivatumok két sorozatára, daczára annak, hogy a harmadik mint vegyileg önálló sorozat megszűnt, megis a β és γ elnevezést ajánlja megtartandónak és a physikai isomer α Thiophensavnak, valamint a talán még hozzája csatlakozó testeknek az α elnevezést. Helyzeti kérdéseknél ily módon a következő képlet szolgálna alapúl



A Dibromthiophenben, miután az a Monobromthiophenből nyerhető, egy Br atom a β helyzetben kell hogy legyen, a másik Br atom helyzete még keresendő.

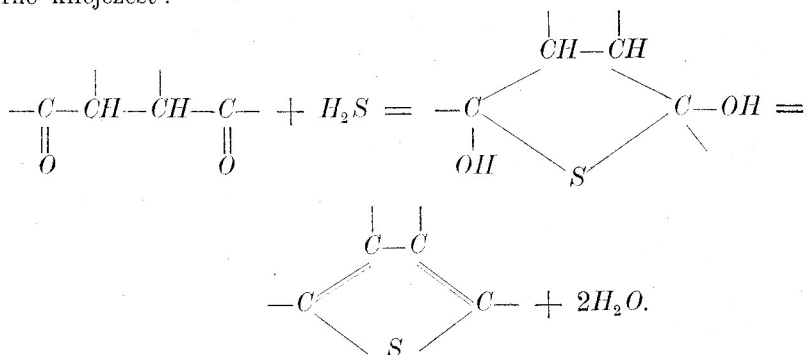
A Paal által az Acetylacetonból előállított Thioxen, képződése után itélve β — β helyzetű



Pótlólag a Thiophenvegyületek ismertetéséhez a C. Paal (Bericht. XIX. 551.) valamint C. Paal és W. Kues (Ber. XIX. 555.) által legújabban közzölt synthesiseket kell még fölemlítenem.

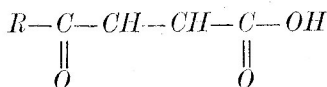
C. Paal előbbi synthesiseiben Acetylaceton és Acetophenonacetonból jutott P_2S_5 -dal való hevítés által Thiophenderivatumokhoz. A vegyőlyamat az ő felfogása szerint akként történik, hogy a Dimethylencsoport — CH_2 — CH_2 — által elválasztott Diketonok előbb egy labilsabb alakba mennek át és ezekre hatva a H_2S , vízkiválasztása által létesíti a Thiophengyűrűt. E. Erlenmeyer e felfogástól eltérőleg azt tartja, hogy a H_2S e Diketonnal előbb egy intermediär vegyületet alkot, és ez alakúl aztán át

vízki lépés mellett Thiophenderivatummá. E felfogás következő képletekben nyerne kifejezést :

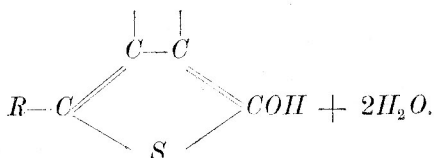
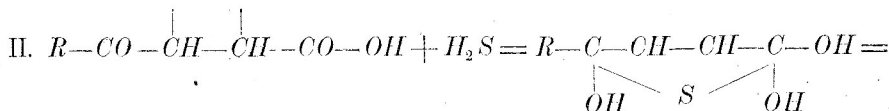
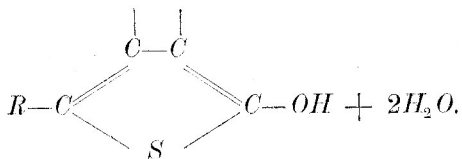
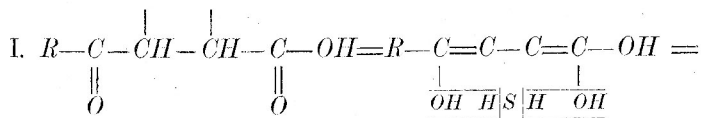


Hogy a két felfogás közül melyik a helyesebb, az a jövő kérdése.

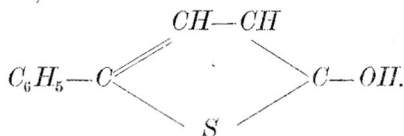
C. Paal és W. Kues újabbi vizsgálataik tárgyává az



képletű γ Ketonsavakat választák. Szerintük e testeknél P_2S_5 -dal való főzésnél, hasonló atomcsoportosítás történik, mint az Acetonylaceton és Acetophenonacetonnál és a képződő Thiophenderivatumok Oxythiophenek. A Paal vagy E. Erlenmeyer-féle felfogást véve alapúl, a vegyfolyamat következő képletekben nyerne kifejezést :



C. Paal és W. Kues megvizsgálták a β Benzoylisoborostyánkősavnak, a Benzoylpropionsavnak és a Lävulinsavnak viselkedését P_2S_5 irányában. Az első kettőből igen kis mennyiségben nyertek Phenyl oxythiophent (Phenylthiënol)



A Lävulinsavból Oxythiolen (Thiolenol)



nyertek. Behatóan csak ez utóbbival foglalkoztak. Ebből előállítottak egy Acetylderivatumot és így kimutatták phenol természetét. Hogy valóban Thiophenderivatum, azt bebizonyították az által, hogy P_2S_5 -dal való főzés által átalakították Methylthiophenné (Thiolen), a mely teljesen megegyezik a V. Meyer és H. Kreis által Jódthiophenből, a Fittig-féle módszer szerint nyert Methylthiophennel, mert szintén ugyanazon $86\text{—}87^\circ$ -nál olvadó Tribromthiolenol adja, mint a melyet Egli a V. Meyer-féle Methylthiophenből nyert.

A Thiolenol vagy Oxythiolen egy majdnem színtelen, könnyen mozgó olajat képez, sajátos, kellemetlen szaggal; vízben nehezen, de Alkohol és Aetherben könnyen oldható. Levegőn kevésbé állandó és csak légritkított térben (40 mm.) forr állandóan 85° -nál. Isatin és Kén-savval bordeaux-vörös színt ad.

Megemlítem még végül, hogy egy chlortartalmú Thiophenderivatumot újabban C. Willgerodt (Jour. pr. Chem. 33. 150.) állított elő. Ő Jódthiophen Chloroformos oldatába Chlort vezetett be, a terményt Natronlúggal kirázta és a Chloroformot elpárologtatta. A vastag prismákban nyert átható, de nem kellemetlen szagú jegeczek Tetrachlorthiophentetrachloridból (Octochlortetramethylensulfid) C_4Cl_8S állottak. A jegeczek könnyen oldódnak Chloroform-, Aether-, Benzol-, Szénkéneg-, Jégezet- és Alkoholban, és 215° -nál olvadnak.

Szerkeszt. megjegyzés. A Dr. Koch F. közleménye: „Tanulmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekről“ véletlen tévedés folytán került a kolozsvári t. e. vegyt. int. közleményeinek rovatába.