

VEGYTANI LAPOK.

SZERKESZTI ÉS KIADJA

FABINYI RUDOLF.

IV. KÖTET.

1886.

5—6. SZÁM.

(ELSŐ SOROZAT 38. 39. SZÁMA.)

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

A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

I. Közlemények a kolozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.

29. FABINYI RUDOLF és GÁSPÁR JÁNOS. Az Asaronról.

II.

E nyár folyamán, Junius-Augusztus hónapokban 174 kgr. *Asarum Europaeum* gyökér lett feldolgozva. A lepárlás egyidejűleg két 5 literes lombikból folyt, melyekbe a gőz egy Landolt-féle kis gőzkazánból vezetett. A gyökerek finoman felszedelt állapotban tétettek a lombikokba. Kitént, hogy az Asaron mennyisége a gyökerekben változó, és pedig tavaszkor a legkisebb, s innen növekszik az őszfelé. Összesen 1191 gr. nyers Asaron lőn nyerve. Megtisztítása végett vízfürdőn meg lett olasztva, forrón megszűrve s keskeny, magas üveghengerbe töltve. A kristályodás az Asaron lehülése után, csak későbbben kezdődött meg s a főtömeg csak néhány óra múlva szilárdult meg teljesen.

Az Asaron mellett a gyökérben egy illó olaj is fordul elő, melynek igen erős, kellemes szaga van; ezen olaj az Asaron lepárlásánál vízgőzökkel, a párlatból kikristályosodó Asaron által fölszívatik s annak zamatos szagát kölcsönzi. Midőn az Asaront megolvasztás után kihűlni hagytuk, az olaj nagyrésze különvált s kisebb fajsúlyánál fogva a henger tetejébe szállt, néhány nagyobb vízesepptől kisérve, melyet az Asaron szintén visszatartott volt. A víztől különválasztott nyers olaj 62 gr.-ot nyomott. Hogy az Asaronban még visszamaradt részét is lehetőleg eltávolítsuk, az Asaront sokrét szűrőpapírba csomagolva, igen erős sajtolásnak vettük alá; az olajos papír össze lett gyűjtve, hogy alkalmilag Aetherrel extraháltassék. Az *Asarum* olaja erősen illanó; a papírról, mely fölszívja, szinte szemlátomást eltávozik, s hogy mekkora mennyiségben tartalmazza a gyökér, azt egyelőre még hozzávetőleg sem mondhatjuk meg, mivel a vízgőzzel lepárlásnál, a lazán feltölt szedőből folyton eltávozik s illatával állandóan megtölti a lepárló helyiséget.

A kisajtolás által nyert Asaron hófehér, igen kemény, de még mindig bír az olaj szagával. Az 1191 gr. nyers Asaron, a tisztítási műveletek által 898.5 grammra reducálódott, ebből, az előbbi esetekben nyert tapasztalatok alapján, mintegy 850—860 gr. egészen tiszta termék lesz előállítható, a mi megfelel átlag 0.49—0.50% Asarontartalomnak a jól kinőtt gyökérben. A múlt nyáron 0.46% lett nyerve.

Megolvasztván az Asaront, midőn kristályosodása megkezdődött, a kristályok küllemében különbség volt látható. És pedig kétféléknek látszottak a kristályok. Mindkétféle megegyezett abban, hogy egy központból sugárszerűen kinövő és végül vaskos szemölcsökké összefolyó, hasábos tükörlől állott, de míg az egyik fajta hófehér, fénylő, atlaszszerűen csillogó, a másik homályos volt és színtelen üvegsalakhoz hasonló. Valjon e különböző küllemű kristályok különböző anyagot rejtenek-e magukban, vagy a különbözőség előidézése, a még jelenlevő olajra vezetendő vissza, egyelőre kérdéses maradt, mert a kristályok egy tömeggé nőttek össze, s elválasztásuk az Asaron pusztá megolvasztása által nem igen remélhető. Benzolból kristályosítván a múltkor az Asaront, csak egynemű kristályokat nyertünk. Mindamellett az Asaron magaviselete egyes, későbbben tárgyalandó esetekben, hajlandóvá tesz bennünket azon föltevésre, hogy az a mit Asaronnak tartunk, aligha egynemű anyag.

Asaron és Acetylchlorid.

Annak a megvizsgálására, valjon az Asaron nem-e hajlandó Acetylgyökök fölvételére, 7 gr. még kevésbé szagos Asaron 4.7 gr. Acetylchloriddal (1 tömecs Asaronra 3 tömecs Chlorid), 8 órán át vízfürdőben, függélyes hosszú hűtő használata mellett főzetett. Eleintén violaszínű az oldat, már köz. hőmérsékben is, később zöld lesz. Azután elhajtottuk a fölös Acetylchloridot s a visszamaradó gyantaszerű zöld anyagot Aetherrel főztük, melyben nagyján feloldódott. Az Aether elpárolgása után kristályos por maradt vissza, gyantás anyagba ágyazva. Alkohol a gyantát könnyen oldja, s így az utóbbit ellehetett távolítani; a port pedig Aetherben oldottuk föl újból s lefedvén az üveget, félretettük. Így kicsi rhomboederekben szilárdult ki az anyag, 1.8 gr. mennyiségben, tehát a vett Asaron 25.7 %-a. A rhomboederek 101—102° közt olvadnak s Benzol és Chloroformban is könnyen oldhatók. Nem tartalmaznak Chlórt. Alkoholos Pikrinsavval nem adnak csapadékot. A poláros fény síkjára nincsenek hatással.

Elemz. adatok:

- 1) 0.1020 gr. anyagból keletkezett 0.0863 gr. H₂O és 0.2531 gr. CO₂.
- 2) 0.1021 " " " " " " 0.0865 " " " 0.2533 " "

	I.	°/o	II.
C	67.65	67.67
H	9.38	9.43
O	22.97	22.90
	100.00		100.00

Meg lett kísértve az Acetyl bevitele nyomás alatt is, beforrasztott csőben hevítettén az Asaron a Chloriddal 6 óráig 150°C-nál. A végeredmény egy gyanta volt, melyből semmi jegezhethető nem volt nyerhető.

Sósav behatása az Asaronra.

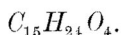
7 gr. Asaron aetheres óldatába száraz Sósavgázt vezetünk; az óldat erősen melegedvén, hideg vízzel hűtöttük. Midőn telítődött, két rétegre különült el; az alsó, csekélyebb mennyiségű, sűrű és barnászöld színű volt, a felső, az aetheres, színtelen. Az egymástól elválasztott folyadékokat légszivattyú burája alá tettük, s szilárd KOH darabokkal környeztük. Midőn az Aether elpárolgott, az egyik edényben, melyben a színes folyadék volt, barnás-zöld gyanta maradt vissza, a másikban ellenben gyönyörű, nagy, színtelen rhombok, melyek ugyanazonosak azonos kristályokkal, melyeket az Acetylchlorid behatásánál nyertünk volt, de sokkalta szebbek és teljesen tiszták. Olvadási pontjuk 102°C.

Elemzési adatok.

- 1) 0.1500 gr. anyag adott 0.1209 gr. H₂O-et és 0.3690 gr. CO₂-at;
- 2) 0.1187 " " " 0.0956 " " " 0.2930 " "

	%		
	I.	II.	Középérték.
C.	67.07	67.30	67.19
H.	8.95	9.00	8.98
O.	23.98	23.70	23.83
	100.00	100.00	100.00

A legegyszerűbb atomviszonyra számított képlet:



A Salétromsav és Salétromossav behatása.

7 gr. (1 mol.) Asaron 80 köbc. Chloroformban felóldatván, hozzá 2.28 gr. 53%-os Salétromsav (1 mol.) adatott. Az elegyet gyakran fölraztuk, arra ügyelettel, hogy hőmérséke 40°C-on felül ne emelkedjék. Sárga, habos válmány szállt a Chloroform tetejébe, melytől elválasztottuk a Chloroformot s vízzel sokszor mostuk, míg a sav fölőse el lett vonva. A Chloroform szabad elpárolgásával, nyúlós, vörös tömeg maradt, mely Aetherrel extraháltatott. Az aetheres extractumból hosszú, sárga tűk szilárdultak ki, melyekre itt-ott még kevés gyanta települt le, a melyet azonban kevés abs. Alkohollal róluk le lehetett mosni. A sárga kristályok igen könnyűk, megtöltöttek egy közepes óraüveget, súlyuk azonban mindössze csak 0.6 gr. volt. Aetherből még átjegeztítettük s igen szép selyemfényt nyertek. Olvadnak 128°C-nál. Oldódnak jól Chloroformban is, Alkoholban nehezebben; forró vízben is feloldhatók.

A Lassaigne-féle reakció positiv eredménye és a jegeczek intensív sárga színe után ítélve, nitrotesttel van dolgunk.

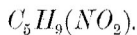
Elemz. adatok:

- 1) 0.1060 gr. sárga kristályból nyert. 0.0758 gr. H₂O et és 0.2007 gr. CO₂-at,
 2) 0.1083 " " " " " " 11.4 köbc. Nitrogént;
 a légnyomás a leolvasás alkalmával 731.5 mm. (corr.)
 a hőmérsék 19.6°C.
 a nyomásból levont gőzfeszély . . 16.35 mm.
 tehát a Nitrogén normál térfogata 10.28 köbc.
 és így a Nitrogén súlya 0.01292 gr.

Mely adatokból a százalékos összetétel:

	%		Legegyszerűbb számítva		atómviszony simán.
C	51.64	5.04	5
H	7.94	9.31	9
N	11.94	1.00	1
O	28.48	2.07	2
	100.00				

Tehát a legegyszerűbb képlet:



1 mol. súly Asaron alkoholos oldata Sósavval savítottván, 1 mol. súly KNO₂ vizes oldatával elegyítettett. Na₂CO₃-val közönyösítés után, a folyadék néhány óra múlva fehér, hosszú tűkkel telt meg. Időnk már nem volt átjegeczítésükre. Nyers állapotban 114°-C-nál olvadnak.

Be kell érnünk jelenleg a felsorolt pusztá adatokkal, de reméljük, hogy most, midőn elegendő anyag áll rendelkezésünkre, az Asaronról és érdekes derivatumairól nemsokára kielégítőbb eredményeket is közölhetünk.

Dr. KOCH FERENCZ. Tanulmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekről.

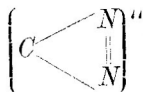
(III-ik közlemény.)

A Diazoborostyánkősvaetherek, illetőleg a Diazosuccinaminsavaetherek átalakulási terményei.

Dr. Th. Curtius¹⁾ egyetemi magántanár a Diazoecetsavaether átalakulási terményeinek beható tanulmányozásánál azon meggyőződéshez jutott, hogy feltűnő reakció képességgel bír. Nagy hajlanlóságot mutat ugyanis arra, hogy a legkülönbözőbb testek behatásánál Légenyét elbocsássa és az így szabaddá lett két affinitást más gyökök által helyettesítse. A Légeny leválasztása azonban két különböző úton történhetik, a szerint, a mint a reakciónál a Diazovegy csak egy vagy több tömece vesz részt. A két

1) Habilitationsschrift, München 1886.

vegyértékű gyök



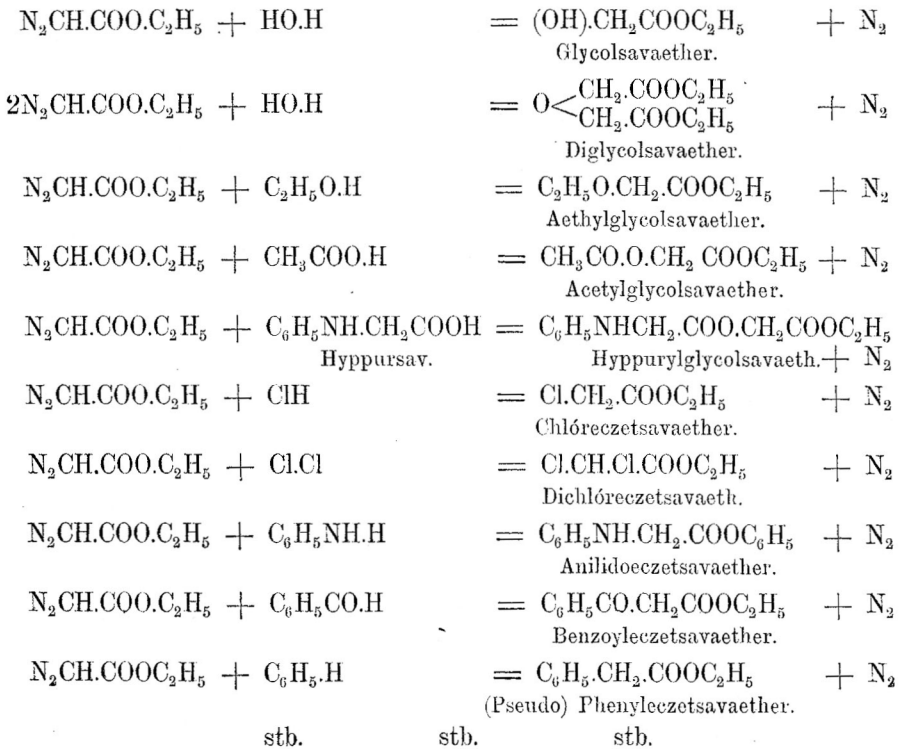
két Légeny atómja ugyanis a körülményekhez képest igen különbözőleg viselkedik. A egyik esetben különös hajlandóságot mutatnak, hogy együttesen lépjenek ki a közös tömecsből, míg a második esetben egymástól csak távolodni törekszenek és ilyenkor több tömecs közreműködésével a Légenynek csak egy része lép ki. Az első eset majdnem kivétel nélkül idegen anyagok, így: víz, halogenek, savak, aldehidek stb. behatásánál Diazoeczetsavaetherre szokott beállani, míg a második esetben maguk a Diazo-savaether egyes tömecsei hatnak egymásra. Megjegyzendő azonban, hogy említett két reakció ritkán lép föl egymástól teljesen elkülönítve és habár csak alárendelt mértékben, de a második rendszeren kíséri az elsőt. A második reakció csak akkor lép különösen előtérbe, ha a Diazovegy a reakcióba hozott test által csak nehezen támadtatik meg. Kévs test létezik, mely nem hatna a Diazoeczetsavaetherre Légenyfejlés mellett, kivált ha a reakció erőlyes főzéssel elősegittetik. Legerélyesebben hatnak ásványi savak, Halogenek és Halogensavak; leggyengébben Szénhydrogének, de hozszantartó főzésnél ezek mellett is teljes bomlás áll be. Couc. Kénsav Diazoeczetsavaetherre csepegtetve, heves detonatiót okoz.

Szintugy igen erőlyesen hatnak már hidegben is a többi ásványi savak és a Halogenek, mi mellett rendszeren tetemes fölmelegedés áll be. Víz, Alkohol és organikus savak hidegben ugyan nem, de hevítésnél szintén erőlyesen hatnak. Mindez esetekben az összes Légeny elimináltatva, a Diazoeczetsavaether Methylszényén két affinitás lesz szabaddá. Ez affinitások betöltésénél feltűnő módon lép előtérbe ama hajlandóság, ezek egyikét Köneny által lefoglaltatni. Oly vegyületek tehát, melyek egy disponibilis Köneny atómot vagy egy Carboxyl-csoportot tartalmaznak, ez okból könnyen hatnak a Diazoeczetsavra. A Köneny ilyenkor lefoglalja az egyik affinitást, míg a második a fennmaradó egyvegyértékű gyök által lesz kötve. Ily módon a Diazoeczetsavaether vízzel Glycolsavaethert, Alkoholal Aethylglycolsavaethert, Eczetsavval Acetylglycolsavaethert, Hippursavval Hippurylglycolsavaethert ad, sbt. De oly vegyületekből is, melyek nem bírnak könnyen elmozdítható Köneny-atómmal, ez a jelen esetben szintén elő lesz teremtve az egyik affinitás megkötésére. Az Aldehidek ily módon Diazoeczetsavaetherrel Ketonsavaethereket adnak. A mi a Halogensavak behatását illeti, arra nézve tapasztaltatott, hogy száraz állapotban hatva a Diazoeczetsavaetherre, az egyszer halogenizált Eczetsavaetherek állanak elő, míg vizes oldatban hatva, a halogenizált Eczetsavaether mellett, a víz együttes behatása folytán, Glycolsavaether is képződik. A szabad Halogenek behatásánál a kétszer halogenizált Eczetsavaetherek állanak elő.

Curtius az említettek alapján azt mondja, hogy a Diazoeczetsavaether és valószínűleg a többi zsírsorozatbeli Diazosavaetherék is feltűnő reactió-képességüknél fogva könnyen számos oly zsírsavderivátumhoz vezetnek, a melyek más úton vagy csak nehezen, vagy egyáltalában nem közelíthetők meg, és itt fölemlíti pl. az általam¹⁾ a múlt évben leirt assym. Dijódsuccinaminsavaethylaethert.

A következő táblázatban össze van állítva egy néhány vegyefolyamat, előtüntetve az említett reactiók egynehányát:

Diazoeczetsavaether.



A Diazoborostyánkósavaetherék, illetőleg a Diazosuccinaminsavaetherék átalakulási terményei közül általam²⁾ csak a Jód behatásánál Diazo-succinaminsavaethylaetherre keletkező assymetr. Dijódsuccinaminsavaethylaether iratott le, de már itt is kitűnt, hogy a Légenynek Jód általi helyettesítése teljesen analog módon történik, mint a Diazoeczetsavaethernél. Némi különbség mutatkozott a vegyület előállításí módjára nézve. Curtius ugyanis a Dijódacetamidhoz úgy is juthatott, hogy ő először a Di-

¹⁾ Vegytani Lapok III. köt. 1—6. füz.

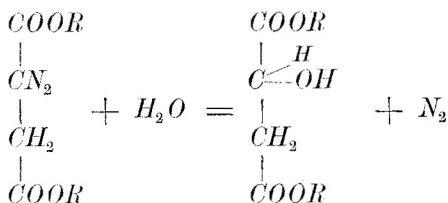
²⁾ Vegytani Lapok III. köt. 5—6. füz.

azoecezetsavaethert átvitte Jóddal Dijódeczetsavaetherbe, mely világossárga, igen sűrű folyadékot képezett és ez adta vizes Ammoniakkal a jegeczes Dijódecetamidet, míg én nem indulhattam ki a Diazoborostyánkősavaetherből, mert ezt csak nyers állapotban nyertem, hanem a tiszta Diazosuccinaminsavaethylaetherből indulva ki, directe jutottam a Jódvegyhez. Az átalakulási termények közül említve volt még a Diazoborostyánkősavaethernek azon bomlása, melyet vízzel való főzésnél szenved és bár itt a Glycolsavaethernek megfelelő Almasavaetherhez kellett volna jutnom, ennek izolálása még nem sikerült, pedig valószínűleg még benne foglaltatik a reakciónál előállott tömegben, habár kis mennyiségben is. E helyett azonban kaptam nagymennyiségű Fumarsavaethert, mint másodlagos átalakulási terményt és assym. Azinborostyánkősavaethert. Ez lévén az összes a Diazoborostyánkősavaetherék és Diazosuccinaminsavaetherék átalakulási terményeire vonatkozó adatom, szükségesnek találtam a Diazoborostyánkősav, illetőleg Diazosuccinaminsavaethereknél is, a mennyiben az a rendelkezésemre álló csekély mennyiségű anyag megengedte, a többi testek behatásánál végbenemő vegyfolyamatokat tanulmányozni és a nyert átalakulási folyamatokat a Diazoeczetsavaetherből nyertekkel összehasonlítani. Eltekintve attól, hogy a várt Borostyánkősavderivatum helyett vagy mellett több esetben másodlagos terményeül Fumársavderivatumot nyertem, a következőkben leírt vizsgálataim csak megerősítik a Diazoeczetsavaethernél a szabad affinitások betöltését illetőleg kifejtett nézeteket és így valószínűleg ez általános érvényű lesz a zsírsorozathoz tartozó Diazovegyületek átalakulási terményeire nézve.

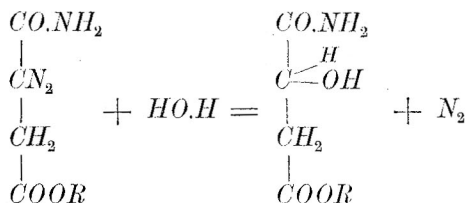
Vizsgálataimban több, eddig még elő nem állított Borostyánkősavderivátumhoz jutottam.

Diazosuccinaminsavaethylaether és víz.

Miután a Diazoborostyánkősavaetherék vízzel való főzésénél



egyenlet értelmében, Azinborostyánkősavaether mellett a várt Almasavaether helyett csak Fumáraether volt leválasztható, bár kétségtelen, hogy a reakciós tömegben Almasavaether is foglaltatik, a kísérletet oda módosítottam, hogy a Diazoborostyánkősavaetherék helyett a Diazosuccinaminsavaethereket vettem és ezekből



egyenlet értelmében egy könnyebben isolálható Malaminsav (Oxysuccinaminsav) aetherhez reménylettem jutni. A kísérlet valóban igazolta reményemet, a mennyiben a Diazosuccinaminsavaethylaetherből eljutottam, nem ugyan a Malaminsavaetherhez, de a mi egyre megy, a Malaminsavhoz, sőt a Diazosuccinaminsavmethylaetherből magához a Malaminsavmethylaetherhez.

Először a Diazosuccinaminsavaethylaethert bontottam el vízzel.

A kísérletnél következőleg jártam el: 4 gr. Diazosuccinaminsavaethylaethert körülbelül 15—20 c. c. vízzel leöntve, ehez a reactió megindítására egy néhány csepp hig. Kénsavat adtam. Rohamos Légenyfejlés mellett a tömeg erősen fölmelegedett, a miért is hűteni kellett. 10 percz lefolyása után a reactió be volt fejezve. A nyert oldatot a benne uszkáló csekély tisztátalanságokról leszűrve, a Kénsav leválasztására Ba(OH)₂ oldattal kezeltem. A BaSO₄ csapadékról leszürt oldat, mely még kevés fölös Ba(OH)₂ tartalmazott, vacuumban H₂SO₄ fölött hagyatott állani. Bár két hétig vártam, jegeczes testet nem nyertem. A szörpsűrűségű tömeget ismét kevés Kénsavval kezeltem, miután egy kis próbában tett kísérlet azt mutatta, hogy ily módon jegeczes lesz. Az így kezelt tömeg még 3 napig a vacuumban állva, teljesen jegeczes állapotba ment át. A jegeczekhez hozzá volt még keverve BaSO₄ is. Ennek eltávolítására az egészet abs. Alkoholal főztem, a visszamaradó BaSO₄ csapadékot leszűrtem és az oldatot ismét a jegeczedésig be hagytam párologni. A jegeczek erősen tisztátalanítva voltak még egy szörpsűrűségű sárga anyag által. Hogy ettől megszabadítsam a jegeczeket, az egészet mázolatlan porcellán tányérra kentem és ezen addig hagytam, míg az összes tisztátalanság beszivódott és a jegeczek majdnem fehéren visszamaradtak. Ezeket most még egyszer átjegeczítettem abs. Alkoholból és az Alkoholat nem hagytam teljesen bepárologni, hanem a kiváltott szép jegeczeket az anyalúgtól elválasztva, ezeket még hideg abs. Alkoholal mosva, vegytisztáknak bizonyítottak. Először azt hittem, hogy e jegeczek a Malaminsavaethylaether Kénsavsója, miután azonban egy próba a Kénsav nyomát sem mutatta és azonfelül a test mégis savanyúan reagált, gyanítottam, hogy itt a szabad Malaminsav képződött. Ez könnyen leli magyarázatát abban, hogy az eleinte képződött Aether annyi ideig állva, részint a hozzákevert Ba(OH)₂, részint a Kénsav által elszappanosított. Valószínű azonban az is, hogy maga az Aether szintén kezeim közt volt és pedig a porcz. tányér által fölszívott szörpsűrűségű anyag lehetett ez. Annál inkább vagyok hajlandó ezt hinni, mert

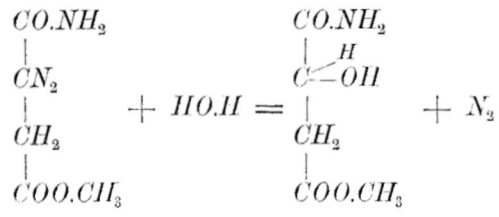
a Diazosuccinaminsavmethylaether majdnem hasonló kezelésnél szintén az Aethert adta és az jegezes voltánál fogva meg is volt határozható. Miután az anyag egy próbájából meggyőződtem, hogy Légenyt tartalmaz, meg-elemeztem és a Malaminsav képletéhez $C_4H_7O_4N$ jutottam.

Elemzési adatok. Első elégetés. Anyag = 0.2065 gr., CO_2 = 0.2740 gr., H_2O = 0.1040 gr. Második elégetés. Anyag = 0.1370 gr., CO_2 = 0.1815 gr., H_2O = 0.0675 gr. Légenymeghatározás. Anyag = 0.1515 gr., N = 14 c. c., $t^\circ = 14^\circ$, b = 734 mm., a megfelelő állandó = 1.1357.

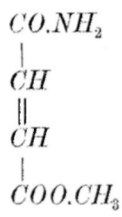
	Kiszámítva	$\begin{array}{c} CH(OH).CONH_2 \\ \\ CH_2-COOH \end{array}$ -ra	Talált		
			I.	II.	III.
C_4	36.08%	36.18	36.13	— —
H_7	5.26 „	5.59	5.48	— —
N	10.52 „	— —	— —	10.49

A Malaminsav könnyen oldódik már hideg vízben, meglehetősen könnyen forró abs. Alkoholban és ez utóbbi oldatból a hűlésnél szép, színtelen, kemény, könnyen porzítható jegezekben válik le. Olvadáspontja változatlanul 146° -nál fekszik.

Diazosuccinaminsavmethylaether és víz.



egyenlet értelmében itt a Malaminsavnak megfelelő Methylaethert vártam és ezt valóban szép jegezes állapotban nyertem is. Mellette azonban szintén jegezes állapotban még a Fumáraminsavmethylaethert



is nyertem, sőt ki volt mutatható még az előbbi fejezetben leirt szabad Malaminsav is.

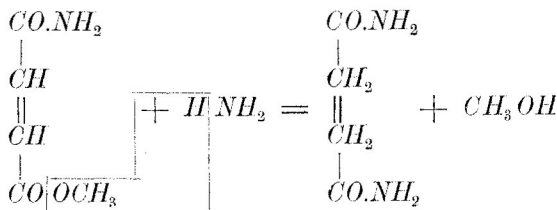
3 gr. Diazosuccinaminsavmethylaethert 10 c. c. vízzel hengerüvegben leöntve, ehhez a reakció megindítására egynehány csepp híg Kénsavat adtam és az egészet a műtét alatt hűtöttem. A reakció befejeztével szűrve,

az ódatból nemsokára jegeczek kezdettek kiválni. Ezt a megfelelő aethylvegynél nem észleltem. E jegeczeket leszűrve, hideg vízzel mostam és erre szárítva, meghatároztam az olvadáspontot. Ezt 160—162°-nál találtam. Hogy az elemzéshez elegendő mennyiséget kapjak e jegeczekből, a leirt módon feldolgoztam az utolsó mennyiséget (1 gr.) a Diazosuccinaminsavmethylaetherből. A másodsor nyert részletet egyesítve az elsővel, az egészet forró vízből még egyszer átjegeczíttem és az így nyert jegeczekből egy próba ismét 160—162° változatlan olvadáspontot mutatva, meggyőződtem, hogy egységes anyaggal van dolgom. Erre több kísérletet tettem a test viselkedését illetőleg. Meggyőződtem, hogy közönyösen reagál, hogy csőben hevítve, bomlás nélkül sublimálható. Egy próba határozottan N tartalomra mutatott. Gyanítottam, hogy a Fumaraminsavmethylaether fekszik előttem és az elégetés ezt valóban bebizonyítja, a mennyiben a kívánt összetételhez C₅H₇O₃ vezetett. Az elégetésre oly csekély mennyiségű anyag állott rendelkezésemre, hogy csakis a C-re lehettem tekintettel, míg a H-et, tekintve az ily kis mennyiségeknél fellépő hibaforrást, elhagytam.

Elemzési adatok. Anyag = 0.0495 gr., CO₂ = 0.084 gr.

	Kiszámítva $\left. \begin{array}{l} \text{CH.CONH}_2 \\ \text{CH.COOCH} \end{array} \right\} \text{-ra}$	Talált
C	46.51%	46.28%

Malaminsavmethylaether nem lehetett, mert a mint később ki fog tűnni, az 105°-nál olvad és azonfelül 40.81% C-et tartalmaz. Hogy azonban meggyőződjem, hogy az elemzett test csakugyan Fumaraminsavmethylaether volt, átalakítottam egy kis mennyiséget belőle



egyenlet értelmében Fumaramidba, a mi igen könnyen ment, ha a Fumaraminsavmethylaether vizes Ammoniakkal összehozott. A Fumaramid az ismert fehér, homokos kinézésű por alakjában váltott le, mely forró vízből egyszer átjegeczítve, összes tulajdonságaiban megegyezett a Fumaramid ismert tulajdonságaival. Egyre azonban ki kell terjeszkednem, a mely cleinte némi kételyt támasztott, hogy csakugyan Fumaramiddal van dolgom. A mult évben ugyanis a Diazosuccinaminsavaethereknél mellékterményül Fumaramidot nyertem és én ott fölelítettem, hogy 232°-nál olvad. A midőn a mostan nyert Fumaramidot vizsgáltam, azt találtam, hogy ez nem olvad, hanem 232°-nál megsárgul és 250—260° körül barnulás mellett bomlik.

Ez okból elővettem ismét a múlt évben előállított és még meglévő Fumáramidot és meggyőződtem, hogy a múlt évben észlelt adat tévedésen alapúlhat, mert ez is épen úgy, mint az előbbi 232°-nál sárgult és 250—260° körül, barnulás mellett bomlott. Ugyanezt mutatta még több átjegeresztettpróba is.

A Fumaraminsavmethylaetherből nyert Fumaramid egy Légenyemeghatározása a kivánt képlethez vezetett $C_4H_6O_2N_2$.

Elemzési adatok. Légenyemeghatározás. Anyag = 0.0425 gr
N = 9.3 c. c., $t^0 = 20^0$, b = 745 mm. Megfelelő állandó = 1.121.

	Kiszámítva $\begin{matrix} \text{CH.CO.NH}_2 \\ \\ \text{CH.CO.NH}_2 \end{matrix}$ -ra	Talált
N_2	24.56%	24.52%

Ki van tehát mutatva, hogy az eredeti test valóban Fumaraminsavmethylaether.

A Fumaraminsavmethylaether apró, színtelen, kemény lemezes jegeceket képez, hideg vízben nehezen, forróban könnyen. Alkoholban könnyen oldható; 160—162°-nál olvad, csőben hevítve, bomlás nélkül sublimálható.

A Fumaraminsavmethylaetherről leszűrt oldat $Ba(OH)_2$ -al kezelve, a $BaSO_4$ eltávolítottat és az oldat vacuumban H_2SO_4 fölött állani hagyatott. Ez sem merevedett meg hosszabb ideig tartó állás után, a miért ismét kevés Kénsavat adtam hozzá. Jegercedés azonban most sem mutatkozott, hanem az egész szörpsűrűségű tömeget képezett. Ezt most abs. Alkoholban fölvettem, a $BaSO_4$ csapadékot leszűrtem és az oldatot ismét vacuumba hoztam. 10 napi állás és többszöri dörzsölés után végre az egész jegercezen megmeredett. Ezt most mázolatlan porcellán tányérra hoztam és ezen hagytam addig, a míg a jegercek szárazon és majdnem fehéren maradtak vissza. Ezeket most megint feloldottam forró abs. Alkoholban és az Alkohol csak addig hagytam bepárolni, a míg elegendő, szép jegercz váltott ki. — Szűrve és porcz. tányérra hozva, e jegercek már külső kinézésük után ítélve is eltérőknek mutatkoztak a szabad Malaminsavtól. Nem reagáltak savanyuan, egy próba N-tartalmat mutatott. Kénsavat nem tartalmazott. Föltevésem, hogy itt a Malaminsavmethylaetherrel van dolgom, az elemzésnél valónak bizonyúlt, a mennyiben a kivánt $C_5H_9O_4N$ képlethez jutottam. Az elemzésre a jegerceket abs. Alkoholból még egyszer átjegeresztettem.

Elemzési adatok. Elégetés. Anyag = 0.1345 gr., $CO_2 = 0.2000$ gr., $H_2O = 0.0765$ gr. Légenyemeghatározás. Anyag = 0.0735 gr., N = 6.2 c. c., $t^0 = 16^0$, b = 747 mm. Megfelelő állandó 1.1456.

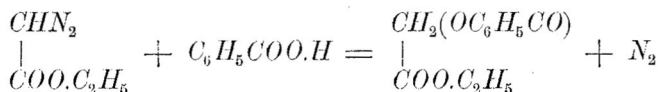
	Kiszámítva $\begin{matrix} \text{CH(OH)-CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO.CH}_3 \end{matrix}$ -ra		Talált
			I. II.
C_5	40.81%		40.55% — —
H_9	6.12 „		6.32 „ — —
N	9.52 „		— — 9.66

A Malaminsavmethylaether már hideg Alkoholban is könnyen oldódik, ugyszintén vízben is. Olvadáspontja változatlanul 105°-nál fekszik. Alkoholból gyöngyörű, selyemfényű pikkelyekben jéged.

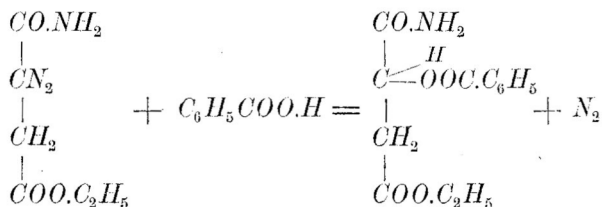
Az Alkoholos anyalúgból a bepárlásnál még sikerült egy kis mennyiséget nyernem e vegyületből, de bár nagyobbrészt szintén Malaminsavmethylaetherből állott, olvadáspontja még sem volt állandó. Bár 105° körül már olvadni kezdett, egy kis részlet csak 140° körül olvadt meg teljesen. Miután még meggyőződtem, hogy a test, daczára annak, hogy Kénsavat nyomokban sem tartalmaz, mégis savanyuan reagál, valószínűnek tartottam, hogy ezen második részlethez igen kis mennyiség van keverve a szabad Malaminsavból. Az elválasztást az anyag csekély voltánál fogya, nem kísérheltem meg.

Diazosuccinaminsavaethylaether és Benzoësav.

Curtius a Diazoeczetsavaetherből Benzoësavval



egyenlet értelmében Benzoylglycolsavaethylaethert nyert. Én kiindulási anyagúl a Diazosuccinaminsavaethylaethert véve, ebből Benzoësavval



egyenlet értelmében a megfelelő Benzoylmalaminsavaethylaetherhez jutottam.

Az előállításra nézve, több sikertelen próba után a következő eljárást találtam legcélszerűbbnek. Az alkatrészeket az egyenlet kívánta mennyiségekben véve, a Benzoësavat olajfürdőn előbb megolvasztottam és a hőfokot körülbelül 140°-ra engedtem emelkedni. Most apró részletekben hozzávittem a Diazosuccinaminsavaethylaethert és a következő részlet bevitelével mindig addig vártam, míg a N-fejlődés megszűnt. Miután az egész mennyiség be volt hozva, említett hőfokon még 10—15 perczig az olajfürdőben hagytam. A reactió s tömeg egy barna sűrű folyadékot képezett. Ezt most Aetherrel többször összehozva, a legnagyobb rész oldatba volt vihető. A visszamaradó kátrányos részlet, bár szintén Benzoylmalaminsavnak bizonyult, tisztátalan voltánál fogva nem dolgoztatott föl. Az aetheres kivonatok egyesítve, először Na₂CO₃ oldattal, aztán vízzel mosattak. Ha az Aether gyorsan elpároltatott, sűrű sárgás olaj nyeretett, mely csak úgy volt jegezedésre bírható, ha előbb Sósavval oldatba vitetett és az

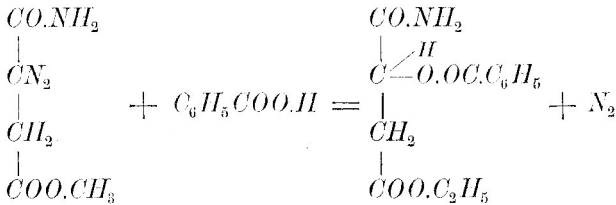
után vízzel ismét kicsapatott. Miután azonban ily módon a Benzoylmalaminsavaether sok Benzoësavat választott le, az aetheres oldatot lassan hagytam bepárolni, a midőn HCl alkalmazása nélkül is jegezes állapotban nyertem a vegyületet. Előbb mázolatlan porzellántányéron száradni hagytam és azután abs. Aetherből többször átjegecsiztettem és pedig a míg az olvadáspont változatlan maradt. Miután egy próbából kimutattam, hogy Légenyt tartalmaz, megelemeztem és a kívánt $C_{13}H_{15}O_5N$ képlethez jutottam.

Elemzési adatok. Első elégetés. Anyag = 0.207 gr., CO_2 = (?). H_2O = 0.1058 gr. Második elégetés. Anyag = 0.163 gr., CO_2 = 0.3496 gr., H_2O = 0.086 gr. Légenymeghatározás. Anyag = 0.4083 gr., N = 20 c. c., t^0 = 14°, b = 740 mm., megfelelő állandó 1.1452.

	$\begin{array}{c} CO.NH_2 \\ \\ C \begin{array}{l} \nearrow H \\ \searrow O.O.C.C_6H_5 \end{array} \\ \\ CH_2 \\ \\ COO.C_2H_5-1re \end{array}$	Talált			
	Kiszámítva		I.	II.	III.
C_{13}	58.86%		—	58.49	—
H_{15}	5.66 "		5.67	5.82	—
N	5.55 "		—	—	5.60

A Benzoylmalaminsavaethylaether nagy, színtelen, rhomb. prismákban jege, könnyen oldódik vízben, Alkoholban, Aetherben, olvadáspontja változatlanul 96°-nál fekszik. Közönyösen reagál, Sósavval gyenge melegítésnél könnyen bomlik, mi mellett Benzoësav lesz szabaddá.

Diazosuccinaminsavmethylaether és Benzoësav.

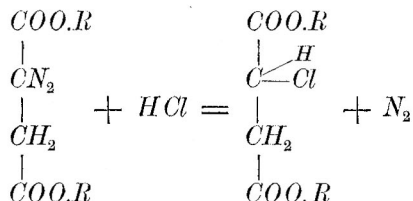


egyenlet értelmében Diazosuccinaminsavmethylaetherből és Benzoësavból Benzoylmalaminsavmethylaethernek kell képződnie. Az előállításnál egészen úgy jártam el, mint az Aethylvegynél leiratott. Miután azonban a Diazosuccinaminsavmethylaetherből igen kis mennyiség állott csak rendelkezésemre, nem nyerhettem a Benzoylmalaminsavmethylaetherből az elemzéshez elegendő mennyiséget. A nyert test különben egészen hasonlított a megfelelő Aethylvegyhez. Ugyanazon oldhatósági viszonyokat is mutatta. Egy próbából Légenyt kimutathattam. Az olvadáspont változatlanul 78—80°-nál feküdt.

Megvizsgáltam azután még az Eczetsav és Fahéjsav viselkedését Diazosuccinaminsavaethylaether iránt. Bár a reactió itt teljesen azonos értelemben folyt le, mint a Benzoësav alkalmazásánál, nem sikerült izolálható terményekhez, ugymint Acetylmalaminsavaethylaetherhez és Cinnamylmalaminsavaethylaetherhez jutnom. Ez azonban főleg annak tulajdonítandó, hogy nem dolgozhattam elegendő mennyiséggel. Szintugy meg kellett elégednem a Benzaldehyd behatásánál Diazosuccinaminsavaethylaetherre azon ténynyel, hogy itt is a reactió erélyesen folyt le, a nélkül azonban, hogy terményt leválaszthattam volna. E reactiók mindenesetre tanulmányozandók még, ha a Diazosuccinaminsavaetherekből nagyobb mennyiség álland rendelkezésre.

Diazoborostyánkősavaetherek és Sósav.

Curtius a Diazoeczetsavaetherből, ha azt abs. Aetherben Sósavgázzal kezelte, majdnem quantitativ mennyiségben Chlóreczetsavaethert nyert. Azon reményben, hogy analog módon a Diazoborostyánkősavaetherekből



egyenlet értelmében Monochlorborostyánkősavaetherhez fogok jutni, Diazoborostyánkősavaethylaethert felöldöttem abs. Aetherben és ebbe Sósavgázt vezettem. A reactió rohamos Légenyfejlés mellett folyt le. Az aetheres óldat bepárlásánál azonban egy meg nem meredő olajos terményt nyertem, mely nem tartalmazott Chlórt és mely valószínűleg Fumársavaethylaether volt. Ennek bebizonyítására összehoztam conc. vizes Ammoniakkal és nem-sokára egy fehér homokos por váltott le, mely minden tulajdonságában a jól jellegzett Fumaramidot árulta el. Szintugy nem nyertem a Diazoborostyánkősavmethylaetherből aetheres óldatban Sósavgázzal Monochlorborostyánkősavmethylaethert. Az aetheres óldat a bepárlásnál itt is egy sűrű olajat hagyott vissza, mely nem volt jegeczíthető és mely nem tartalmazott Chlórt. Ezt elszappanosítottam Ba(OH)₂-el és ekkor nagymennyiségű Azinborostyánkősavasbarium váltott le. Az erről leszűrt óldatot Sósavval savítva, Aetherrel kiráztam és az aetheres óldatból a bepárlásnál jegeczeket nyertem, melyek a Fumársav tulajdonságait mutatták. Miután egy elemzésre elegendő mennyiség rendelkezésemre állott, constatálhattam, hogy valóban Fumarsavval van dolgom és így bizonyos, hogy a Diazoborostyánkősavmethylaetherből (mely már hosszabb ideig áll és így Azinborostyánkősavaethert tartalmazott) aetheres óldatban Sósavgázzal Fumársavmethy-

aether képződik és e szerint valószínűleg a Diazoborostyánkősavaethyl-aetherből is Fumársavaethylaether a megfelelő Monochlorborostyánkősavaetherek helyett.

Elemzési adatok. Anyag = 0.0903 gr., CO₂ = 0.1365 gr., H₂O = 0.0315 gr.

	Kiszámítva	$\begin{array}{c} \text{CH.COOH} \\ \parallel \\ \text{CH.COOH} \end{array}$ -ra	Talált
C ₄	41.38%	41.21%
H ₄	3.44 „	3.87 „

Diazosuccinaminsavaetherek és Bróm.

Diazosuccinaminsavaethyl-ugyszintén methylaether, mindkettő aetheres oldatban, Brómmal összehozva, mint a Jód behatásánál, az összes Légenyt elbocsátják, mi mellett a Bróm színe eltűnik. Itt a megfelelő assym. Dibromsuccinaminsavaethereknek kell képződniök. Ezeket azonban nem választhattam le, mert az aetheres oldat bepárlásánál világos sárga olajok maradtak vissza, melyek —10^o-nál még nem voltak jegecedésre birhatók és így bár nagymennyiségű Brómot mutathattam ki, nem lehet határozottsággal mondani, hogy ezek az assym. Dijódsuccinaminsavaethyl-aethernek megfelelő Brómvegyek. Végül megjegyzem még, hogy a Diazosuccinaminsavmethylaether ellentétben az Aethylaetherrel, Jóddal szintén nem adott jegeces, hanem egy olajos, kevésbé állandó terményt.

Egyéb vizsgálataim, így a Dijódsuccinaminsavaetherrel, az Azinborostyánkősavaetherekkel még folyamatban vannak.

A jelen vizsgálataimat az 188⁵/₆ ik év téli semesterében a müncheni laboratoriumban kezdtem meg és az erlangeni laboratoriumban a nyári semesterben fejeztem be: kedves kötelességemnek tartom tehát Dr. B a e y e r Adolf és Dr. F i s c h e r O t t o tanár uraknak, valamint Dr. C u r t i u s T h. magántanár urnak hálás köszönetemet kifejezmem azon érdeklődésükért, a melyet vizsgálataim iránt tanusítottak.

B) IRODALMI SZEMLE.

I. Elméleti, physicali és anorganicus vegytan.

73. Electrochemiai tanulmányok.

W. Ostwald. Journ. f. prakt. Chem. 32. p.300 és 33. p.352.

A már régebben közlött értekezések folytatása képen (l. Vegytani Lapok IV. k. 3—4. sz. 61—62 l.) O s t w a l d ezen harmadik közleményében leírja azon eredményeket, melyeket a savak vezetőképességének tanulmányozásában nyert. Több mint 120 savat vizsgált meg, különböző hígítás mellett.

Már előbb kimutatta volt, hogy fokozatos hígítás mellett a vezetőképesség bizonyos határértékhez közeledik, s minél gyorsabban éri ezt el valamely sav, annál erősebb, így viselkednek p. a halogensavak HCl, HBr, HI. Érdekes, hogy a HFl nem sorakozik mindjárt melléjük, hanem aránylag gyenge sav, habár közönyösítési hőmérséke nagy; ez egyezik Thom-sen thermochemiai észleleteivel is. A Kéksav nagyon gyenge, ellenben a Rhodánsav igen erős savnak bizonyult. Szabályellenesen viselkedik a Silicofluorhydrogénsav H_2SiF_6 . A Zsirsavak középtagjainál rendszeren esik a vezetőképesség a széntartalom növekedésével. A zsírsorozathbeli savak nagyrészt és számos helyettesített termékeiket vizsgálta meg, de általánosabb szabályokat a helyettesítés befolyására még nem vonhatott le. A sok megvizsgált aromás sorozathbeli savak különösen érdekesek, nagyon változatos isomeriaiknál fogva.

Ugyane tárgyra vonatkozólag negyedik közleményében, az aljak vezetőképességéről szól. Ezekre nézve is azt találja, hogy a vezetőképesség közel rokonságban áll a vegyi összetétellel. Az erős aljak (K, Na, Li, Pb) vezetőképessége úgy nő a hígítással, mint az egyvegyértékű savaké, s nonsokára állandó maximumot ér el. De ezen határértékek az aljak természetétől függenek. A különbség a határértékekben a Kali- és Natronlúg közt körülbelül 7% ot tesz, míg a Kalium és Lithiumhydrat közt 10%-ot. A földes égvények (Ca, Ba, Sr) Hydratai úgy viselkednek, mint az előbbiek. Vezetőképességüknek maximumja, aequivalens mennyiségekre vonatkoztatva, közel egyenlő az előbbiekével, tehát molekular mennyiségek összehasonlításával, körülbelül kétszer oly nagy a vezetőképességük. Az erős aljak mellé sorakoznak a Tetraaethylammoniumhydroxyd, Phenyltriaethylammoniumhydroxyd és a Triethylsulfinhydroxyd. Végre idetartoznak még a Guanidin és Neurin. Analog a gyenge savakéhoz az Ammoniak és az Anilinaljak viselkedése. A vezetőképesség az erős aljakéhoz hasonlítva, nagyon csekély és erősen változik a hígítással, állandó határérték nem igen volt elérhető. De jellemző hogy a vezetőképesség növekedése ugyanazon törvényt látszik követni, mint a savaknál, ennek menete ugyanazon képlet segítségével, ugyanazon állandókkal, közel találóan fejezhető ki. A gyenge aljak között az Ammoniak, Alkoholgyökök belépése által erősebb alj tulajdonságú lesz. Egy második gyök belépése (Diamin) nem növeli arányosan az aljtulajdonságot, s a harmadik gyök (Triamin) már csökkenti ezt. Allyl nem hat oly erősen, mint Methyl vagy Aethyl. Kétaljú aljak közzül csak az Aethyléndiamin lett bővebben vizsgálva. Ez a kétaljú savakhoz hasonlóan viselkedik, melyeknek közönyös sói aljas hatásúak. Feltűnő, hogy az Aethylamin erősebb alj, mint az Aethyléndiamin. Az aromaticus aljaknál ép ellenkező a hatás; m-Phenyléndiamin erősebb mint az Anilin, hasonlóképp erősebb a Phenylhydrazin is. Általában véve egyeznek a talált eredmények a Reichler által az elszappanosítás gyorsaságára nézve talált értékekkel, s kimondható azon tétel, hogy az aljak hatása külön-külön (individualis) vegyrokonsági állandó értelmében nyilvánul, mely közel arányos a villanyvezetőképességgel.

J. K.

II. Szerves vegytan.

74. A Piperidin synthesise és a Penta- s tetramethylendiaminról.

A. Ladenburg. Ber. d. d. chem. Ges. 1883. XVI. p. 1149. 1885. XVIII. p. 2956. 1885. XVIII. p. 3100. 1886. XIX. p. 780.

Ladenburg már hosszabb idő óta foglalkozik a Piperidin vagy Pentamethylenimin egyenes synthesisével, s végre a múlt évben sikerült is azt nyernie, mi közben egyéb érdekes eredményekre is jött; különösen a di- és monocyanúrrök sima reductiójára alapított meg egy kényelmes és egyszerű eljárást.

A Trimethylenbromidból indult ki, ezt dicyanúrré alakította át, melyből hidrogénezés által nyerte a diamint, s ebből egy Ammoniak-csoport lehasítása által vált a megfelelő Imid-hoz juthatni. A nyers Trimethylencyanúr reductióját először aetheres oldatban, Zink és Sósav segítségével kísérlette meg, de csak igen kevés Diamint nyert sok Ammoniak mellett, melytől az nehezen volt elválasztható. A Cyanúr nagyobbára a megfelelő kétaljú savvá, azaz Glutársavvá alakult át, víz felvétele mellett.

Meglepően jobb s szinte quantitativ (80%) eredményt nyert, midőn a víz kizárása végett, absolut Alkohol és Natriummal fejlesztett Hydrogént, s magasabb hőmérséketet alkalmazott. Ezen eljárásnál, mely, a mint kitűnt, más esetekben jó sikerrel használható, az illető Cyanúrt feloldjuk fölös mennyiségű absolut Alkoholban s vízfürdőn forralva, a kellő mennyiségű fém Natriumot hozzá adjuk.

A képződött Diamin kiválasztása ilyenkor nem jár nehézségekkel. Jelen esetben, a Pentamethylendiamin nyerésénél, következőképen járt el. Víz hozzáadása után lepárolta a fölös Alkoholt, melylyel együtt Ammoniak s kevés mellékterményként képződött illó alj ment át. Erre túl hevített vízgőzzel áthajtotta a Pentamethylendiamint, s a párlatból azt Sósav hozzáadása után szárazra hozván, előállította a Diaminchlorhydrátot. Alkoholból átjegecztetés által a só tisztán volt nyerhető. Hogy belőle a szabad aljat előállítsa, feloldotta a sőt vízben s Kalihydrát hozzáadása után Aetherrel sokszor kirázta, szilárd Kalihydráttal megszáritotta és végre fractionálás útján tisztán nyerte. Mint később kiderült, a reductiónál mindig képződik mindjárt kevés Piperidin is, melynek sója a Diamin Chlorhydrátjához keverve, elősegíti a felbontásnál az Aetherrel való kirázathatást. Ha ellenben a Diaminchlorhydrát Piperidinsó mentes, akkor jobb eredményt érhetni el a szilárd sónak concentrált Kalilúggal leöntése s a képződött Kalichloridtól egyszerű leöntéssel való elválasztása által, mert a tiszta Pentamethylendiamin magára csak nehezen oldódik Aetherben. A szabad Pentamethylendiamin $C_5H_{14}N_2$ szintelen, szörpös Piperidin s Sperma-szaggal bíró folyadék. Fp. 178—179°. Fs. 0°-nál 0.9174. Lehűtve jegezzen megmerevedik. Platin- és Aranysója concentrált oldatból kiválik és jól jegeczíthető, az első vastag, narancs színű prismákat képez. A Pikrát s Higany kettős sók könnyen oldhatók. A Perjodid a Sósavas só oldatából rögtön kicsapható Jódkaliummal. Ecetsavanyhydriddal jegeces Diacetylpentamethylendiamint ad.

A Pentamethylendiaminból a Piperidin már az előbbi képződésénél előáll kis mennyiségekben, de a tiszta Diamin is átvihető egyenesen Piperidinné. A Pentamethylenchlorhydrátot, mely Alkoholal való mosás

által megszabadítható a Piperidinchlórhydrát nyomaitól is, kis portiókban szárazon lepároljuk s Piperidinchlórhydrátot tartalmazó párlatot nyerünk. A párlatot L a d e n b u r g vízben feloldotta, Kalihydráttal felbontotta s át-hajtotta a szabad aljat, mely aztán Aetherben oldatott s újból Sósavas sójává alakíttatott át. A száraz lepárlásnál azonban sok Ammoniak lépett föl, mely a párlat által részben elnyeletett s fölötte megnehezítette a Piperidinnak vegytiszta alakban való előállítását. Szükségessé vált azért a Piperidin átalakítása Nitroso-vegyületté, melynek alakjában az Ammoniak-tól való elválasztás könnyen keresztülvihető. A Nitrosopiperidin forrpoint-ját 214—216°-nál fekvőnek találta, az ismert Nitrosopiperidiné 214—217°. A Nitrosovegyből ismét a Chlórhydrát s ebből Kalival a szabad alj lett nyerve, mely minden tulajdonságában megegyezett az ismert Piperidinnal. Fp. 101—104°. — Sónak elemzése által is a megfelelő értékeket nyerte.

Az A e t h y l e n c y a n ú r ugyanezen úton reducáltatván, nem ad oly bőven Tetramethylendiamint, hanem mellette sok Ammoniak lép föl. Itt különösen nem szabad igen magas hőmérséket alkalmazni. A sósavas sóból, — melynek előállításánál a fölös savat kerülni kell, — az előbb leirt úton nyerhető a szabad alj. Színtelen folyadék, mely könnyen megszilárdul s 23—24°-nál olvad. Levegőn füstöl s Szénsavat vonz. Erős alj. Kénsavassója szép jegeczekben nyerhető, valamint Platin- és Aranysója is.

A vázolt eljárás a Benzylcyanidnak Phenyläethylamin-ná, s a Cyanaethylnek Propilaminná való reductiójánál is előnyösen alkalmazhatónak mutatkozott. J. K.

75. A vasvegyek, mint Bróm-átvivők.

Ad. Scheufelen. Annal. der Chem. 231. 152.

Miután a Vaschlorid jó Chlór-átvivőnek mutatkozott, közel feküdt azon gondolat, a Vasbromürt és Vasbromidot Brómátvivő képességeikre megvizsgálni.

E czélból legelőbb vízment Vasbromürt és Vasbromidot kellett előállítani. A Vasbromür előállítása könnyen sikerül, ha porcelláncsóbe elhelyezett izzó vasdrót felett Brómgőzőkkel telített Szénsaváramot vezetünk. Csillámszerű zöldes sárga lemezekben nyerhető, melyek csak magos hőben olvadnak. Levegőn barnúl s erősen nedvszívó.

A Vasbromidot nyerhetjük a Bromürből, ha az utóbbit fölös mennyiségű Brómmal beforsztott csövekben vacuumban 170—200° hevitjük 6 órán át. A Vasbromid barna, zöldesen csillámló, fémes kinézésű lemezeket képez. Aether- és Alkohol-, meg vízben könnyen oldható.

A Brómvasvegyek hatása először Nitrobenzolra lett kipróbálva, miután ez állott leginkább ellen a rendes úton való brómozásnak.

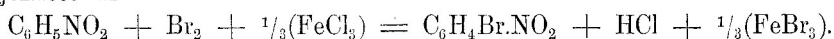
A Bróm leginkább lép be helyettesítőleg, ha a Nitrobenzolt fölös Brómmal Vasbromid jelenlétében csövekbe forrasztjuk és 30 órán keresztül 120°-ra hevitjük. A végbemenő vegyfolyam, több kísérlet után, következőnek bizonyult:



Ha a közben-közben képződő Brómhydrogénsavat kiengedjük, úgy reducáló hatása csekélyebb s így kevesebb Tetrabromamin képződik, hasonlóképen ha a substitutiót alacsonyabb hőmérséknél 60—70°-nál hajtjuk végre.

Miután a Bromid a Bromürből könnyen képződik beforrasztott csövekben, magát a Bromürt lehet Brómvivivónek használni, csak a substitutióhoz megkívántatát Brómon kívül még annyit kell hozzáadni, mennyi a Bromürnek Bromiddá való átalakítására szükséges.

De nemcsak a vasnak brómvegyei játszák ezen átvivő szerepet, hanem a Vaschlorid is használható Brómvivivónek. Beforrasztott csövekben való kezelésnél nem képződnek Chlórral helyettesített termények, hanem a Vaschloridból bromid lesz, és az összes Chlór, Sósav alakjában távozik el. Ez utóbbi pedig alacsonyabb hőmérséknél 70—120° nem gyakorol reducáló hatást a Nitrocsoporra úgy, hogy a hatás következő egyenletben fejezhető ki:



Víznek nem szabad jelen lennie, mert ez teljesen megakadályozhatja a Vaschlorid átvivő képességén alapuló substitutiót.

Szerző ezeken a leirt módokon több Brómmal helyettesített vegyett állított elő. Így Vaschloriddal nyerte a Monobromnitrobenzolt a Paradi brom nitro benzolt $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrNO}_2$ Br. Op. 85.5°.

Egyenes úton is nyerhető a Nitrobenzoltól ugyanezen a módon.

Vasbromür és Vasbromid jelenlétében megvizsgálta a Bróm hatását a három isomér Nitrotoluolra.

Paranitrotoluol ad O-bróm-p-nitrotoluolt $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{BrNO}_2$. Op. 77.5°.

A nyereség 94%-ot tett ki. Hogy alkotása csakugyan az, be lett bizonyítva az élenyítés által. Egy 163—164°-nál olvadó Brómnitrobenzoösavat nyert. Ennek reduciójánál Bromanilin képződött. Ez utóbbi Acetylvegyggyé lett átalakítva, mely szép fehér, 87.5°-nál olvadó tüket képez. E test Acetbromanilinnak bizonyult és pedig a Meta terméknek. Tehát úgy a Bróm-p-nitrobenzoösavban (Op. 163—164°) mint a Bróm-p-nitrotoluolban a Bróm a Nitrocsoporttal meta állásban van.

Ha nedves és már részben oxydált Vasbromür jelenlétében hat a Bróm Paranitrotoluolra 14 órán át 70—80°-nál, úgy a Paranitrobenzylbromid lesz nyerve, tehát ilyenkor a Bróm az oldallánczba lép be.

Ha Paranitrotoluolra két molekul Brómot hozunk hatásba, vagy pedig a Monobromparanitrotoluolt vesszük kiindulási anyagúl, úgy O-Dibrom-p-nitrotoluolt nyerünk.

Továbbá tanulmányozta a Bróm behatását Metanitrotoluolra. Itt két terményt nyert, s ezek alkotását meghatározandó, a megfelelő Benzoösavakká alakította át, így megtudván, hogy az egyik test, mely szilárd és 70°-nál olvad, A-o-brom m-nitrotoluol ($\text{CH}_3\text{:Br:NO}_2 = 1:2:5$), a másik pedig, mely cseppfolyó P-brom-m-nitrotoluol.

Az Orthonitrotoluolnál is észlelt brómozást a fennebbi módon, de elegendő anyag hiányában egyelőre közelebről nem tanulmányozhatta az előálló terményeket.

α -Nitronaphtalinra már közönséges hőmérséknél hat a Bróm Vasbromid jelenlétében és ép azon terményt adja, mintha csak pusztán hatna a Bróm.

Benzolra igen erős a hatás Vaschlorid jelenlétében és mindjárt a magasabban substituíált termékek képződnek. Elegendő Bróm jelenlétében előállítható a Perbrómbenzol C_6Br_6 .

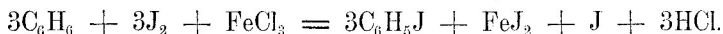
Ezek szerint tehát igen ajánlható a Vaschlorid és Bromid mint Bróm-átvivő, különösen, mert könnyen eltávolíthatók a reakciókeverékből. A reakció mechanizmusára vonatkozólag következőket mond: A Vaschlorid Chlorja egyesül a szervesvegy Hydrogénjével, Sósavat képezvén, miközben a brómmolekulák meghasadván, egy atóm a Hydrogén helyett belép, a másik pedig a fennmaradt vashoz fűződik. A Bróm belépése a Nitrotoluolnál a Nitrocsoporthoz a meta állásban történik és ortho állásban a Methyl-hez. További behatásnál a már jelenlevő Brómatóm az újat para állásba tereli, míg a Nitrocsoport meta állásba; rendszeren az utóbbi hatás a túlnyomó. Bróm tehát a Nitrocsoporthoz leginkább meta, vagy legfeljebb ortho állásba lép be; ha pedig még más csoportok vannak jelen, mint Methyl vagy Bróm, akkor ezen hatás meg lesz zavarva és túlnyomó esetben még para állásba is léphet be.

J. K.

76. Vaschlorid mint Jódátvivő.

Lothar Meyer. Annal. der Chem. 231. p.195.

Scheufelen kísérletei arra engednek következtetni, hogy a Vaschlorid valószínűleg Jódátvivőnek is használható. Ezt megtudandó, Benzolhoz lett Jód és Vaschlorid adva s azután csőbe forrasztva és vízfürdőn egy fél napig melegítve. A cső kinyitása után dúsan lépett fel Sósav, Jód-hydrogénsav mentesen, s a vegyfolyamat ép azon értelemben ment végbe, mint a chlór és bromozásnál:



Az eljárás a jódozásra még közelebbről lesz tanulmányozandó, de csaknem bizonyosra vehető, hogy a legkényelmesebb jódozási eljárást fogjuk benne birni.

J. K.

77. A Terpenek ismeretéhez. III.

O. Wallach. Annal. der Chemie 230. p.225.

I. Borneol. A Borneol leggyorsabban nyerhető, ha kámforra alkoholos oldatban fémnatriumot hagyunk behatni. A tiszta Borneol olvad 206—207°-nál. Brómmal közvetlenül egyesül, valamint a halogen savakkal is, azonban kevés állandósággal bíró kettős vegyekké. $C_{10}H_{18}O.Br_2$; $(C_{10}H_{18}O)_2BrH$; $(C_{10}H_{18}O)_2JH$. Általában úgy viselkedik, mint egy telített secundár Alkohol. Ezen halogensavakkal képezett kettős vegyek vízzel v. Alkohollal érintkezvén, ismét szétesnek alkatrészeire. Phosphorchlorid indifferentens anyagokban feloldott Borneolt simán Bornylchloriddá $C_{10}H_{17}Cl$ alakít át, mely isomer a Pinenchlorhydráttal. Ha pedig ez utóbbit Anilinnal hevítjük, a szilárd Camphen $C_{10}H_{16}$ nyerjük. Ugyanez utóbbit nyerhetjük egyenesen a Borneolból, ha Kaliumdisulfáttal — mint enyhén vízetvonó agenssel — hevítjük. A Camphen, Phosphorsavanhydrid, Chlorzink stb. vízetvonó anyagokkal melegítettvén. sőt már magában is 250—270°-nál elbomlik — folyó termények képződnek, melyek közt valószínűleg Cymol is van. A Camphen egyesül a Brómmal és egy Monobromderivátot át. Az úgynevezett Borneen, melyről az irodalomban több helyt szó van, nem egyéb, mint a Camphen bomlásából keletkező Szénhydrogénelegy.

II. Az orosz és svéd Terpentinolaj egyenlő összetételű. Főrészben tiszta Pinen, Sylvestren s Dipenténből állanak, kevés Terpinénnel.

Legjellemzőbb alkatrészek az Atterberg által felismert Sylvestren, mely aetheres oldatban Sósavval egy 72°-nál olvadó Chloridot $C_{10}H_{18}Cl_2$ -t ad. Ez utóbbi Anilinnal hevítve, egy 180°-nál forró Szénhydrogént ad, melyről még eldöntendő, hogy nem é csak kevésé tisztátlan Sylvestren, mert Sósavval kezeltetvén, ismét 72°-nál olvadó Chloriddá alakul át, brómozásnál a Sylvestren csak folyóterményeket ad.

A svédolaj fraktionált lepárlásánál 170—175°-nál megy át a főrész, mely leginkább Sylvestrenből áll, tetemes része átpárolog aztán 180° körül, ez a Dipenten, a mi 124°-nál olvadó Tetrabromidjának előállításá által lett bizonyítva. A legillékonyabb rész 159—161° közt megy át; és Sósavval az 50°-nál olvadó Chloridot adja, $C_{10}H_{18}Cl_2$.

Az orosz Terpentinolaj főrészben 168—180° közt forr, s egyenlő összetételű a svéddelel.

III. A Wiggers és List által a Terpinhydratból Jódhydrogénsav behatására állítólag nyert Terpinol $C_{20}H_{34}O$, Wallach szerint nem létezik.

A Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ igen szépen jegecedő vegy; olvad 116—117° nál. Ha vizet elvonó anyagokkal kezeljük, először mindig a 215—218° közt forró Terpeneolt $C_{10}H_{18}O$ nyerjük belőle. További vízlehasítás által a Terpeneolból Szénhydrogének állanak elő, s pedig három, egymástól jól megkülönböztethető és jellemzett Szénhydrogén: a Terpinen (179—182°) folyó brómderivátummal, a Terpinolén (185—190°) szilárd brómszármazékkal és a Dipentén. Hogy melyik áll elő a három közzül nagyobb mennyiségben, az a kísérlet körülményeitől függ. Híg Kénsav leginkább Terpinént ad és mint harmadik frációt 210—218° közt a Terpincolt $C_{10}H_{18}O$. Híg Phosphorsav főleg Terpeneolt ad, ép úgy jegecedet is

A Terpeneol telítetlen egy vegyértékű Alkohol. Forr 215—218° közt. Tiszta állapotban igen sűrű, vizen úszó s abban alig oldódó folyadékot képez. Szaga kellemes, vízgőzzel illó, de sokkal nehezebben, mint a vele egyidejűleg képződő Szénhydrogének. — Carbanillal egy 110° nál olvadó Urethant ad, miből következik, hogy az Oxygénatom mint hydroxyl van a Terpeneolban jelen. Brómot elszíntelenít. Fölös Bróm behatására nyerhető belőle a Dipententetrabromid.

Ugy a Terpeneol, mint a Terpinhydrat, Sósavval kezelve, az 50°-nál olvadó Chloridot $C_{10}H_{18}Cl_2$ -t adják. Jódhydrogénsav behatására ellenben a 77°-nál olvadó Jodidot $C_{10}H_{18}J_2$. Nagyon híg Sósavval vagy Kénsavval hosszabb ideig állván, a Terpeneol ismét Terpinhydrattá alakul át.

A Terpinen ugyanazon forrponttal bír, mint a Dipentén, de a brómozásnál folyékony terményeket ad, épúgy mint Sósav behatására aetheres oldatban. (A Dipentén ugyanazon körülmények közt 125°-nál olvadó Tetrabromidot és 50°-nál olvadó Dichloridot ad.) Terpinen nemcsak a Terpinhydrat híg Kénsavval való elbontásánál áll elő, hanem a Pinen (alkoholos Kénsavval) inversiója által is.

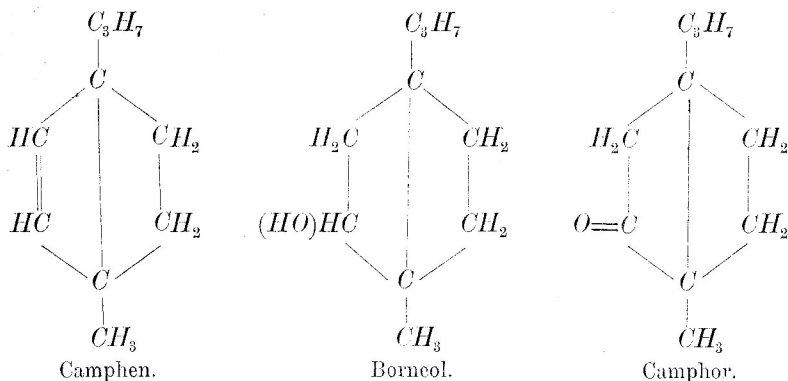
Dipenten előáll, ha Kaliumdisulfat hat Terpinhydrátra vagy Terpeneolra, és végre ha az 50°-nál olvadó Chloridot $C_{10}H_{18}Cl_2$ magában hevítjük.

A Terpinolen forr 185—190° közt és brómozásnál bomlékony, 112—113°-nál olvadó, szépen jegezedő Tetrabromidot ad.

A kölcsönös viszonyról, mely a tárgyalt fontosabb vegyek közt felforgog, legjobban nyerünk képet, ha a Terpént Glycolnak tekintjük $C_{10}H_{18}(OH)_2$, melyből Sósavval a Dichlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Op. 50°) áll elő. Egy tömecs víz elvonásával pedig a telítetlen Alkohol $C_{10}H_{17}OH$ a Terpineol. Ez utóbbi még egy tömecs vizet elveszíthet, és kettős kötés jön létre még egy szénatómpár közt s előáll a Dipenten, mely Sósavval ismét a Glycolchloridot adja.

A három isomér test a Terpeneol, Cineol és Borneol egymáshoz viszonyairól is a fennebbi dolgozat után lehet bizonyos képünk. A Terpeneol csupán egy kettős kötéssel bír, egy Glycolból (Terpin) keletkező Alkohol; a Cineol egy Glycoloxyd (oly viszonyban a Glycolhoz, mint az Aethylenoxyd az Aethylenalkoholhoz). A Borneol végre egy telített Alkohol, és oly viszonyban áll a Camphenhez, mint a Terpeneol a Dipentenhez. A Dipentenben pedig végre két kettős kapcsolat van, míg a Camphenben csak egy.

A struktur viszonyokat eddig a legmegfelelőbbben a következő képletekkel állíthatjuk előnkbe:



A Terpeneknek Wallach által kezdeményezett új általános osztályozásába következőkép oszthatók be a fennebbi Szénhydrogének:

I.	II.	
Pinen	159—160°	} Kristályos Tetrabromi- dokkal. J. K.
Sylvestren	173—175°	
Terpinen	179—182°	
		Camphen 160—161° szilárd. Limonen 175° Dipenten 180—182° Terpinolén 185—190°

78. Formose.

O. Löw. Journ. f. prakt. Ch. 1886. XXXIII. p.321.

O. Löw-nek sikerült egy új czukornemet synthetikus úton a Formaldehydből előállítani, mely a Glycose-hoz mutat rokonságot, s melyet „Formose“ névvel jelölt meg.

Kiindulási anyagul Formaldehydet használt, melyet úgy állított elő, hogy Methylalkohol és levegő elegyét, felületén oxydált s üvegsóban he-

vített izzó rézsodronyok felett vezetett el; így nyert 15—20% Aldehyd-tartalmú vizes oldatot. Az Aldehyd az oldat bepárolásánál polimér lesz, át megy a Triformaldehydbe. Az Aldehyd átalakítása Formose-zá pedig úgy sikerül, hogy előbb hígítatják 3—4%-ra s azután fölös Mészoxyd-hydráttal rázatik össze s félóra múlva megszüretik. 5—6 nap múlva az oldat a Fehling oldatot igen erősen redukálja s az Aldehyd szúrós szaga eltűnik. Az oldat erre a mész leválasztása céljából Oxálsavval kezelendő s a szűrletet vékony szörpsűrűségűre kell bepárolni. Erős Alkoholal lecsapható belőle a szintén mindig képződő Hangyasavcalcium. Az eről leszűrt és sűrű szörpállományra bepárolt anyag Alkoholban oldandó, mire Aether hozzáadása által kiválik az új cukor, a Formose, szivós tömeg alakjában; eddig kristályos állapotban még nem volt előállítható.

A Formose $C_6H_{12}O_6$ összetételűnek bizonyított s reducáló képessége a Fehling-féle oldat irányában kisebb, mint a Dextrose-é. Íze intenzív édes, de 120—150°-ra való hevítésnél édes ízét kesernyésre változtatja s valószínűleg Anhydridnemű terménnyé alakul át, hasonlóan, mint az a Glucose-nak Glucosanná való átváltozásánál történik.

A Formose opticailag inactív, vegyi hatása közönyös s mint minden Glycose, megakadályozza a Rézoxydnek alkali általi kicsapását. Sör-élesztővel a Formose nem hozható erjedésbe, míg ellenben hasadó gombákkal Borostyánsavat és Tejsavat ad.

G. J.

79. A Terephthaldehyd condensatioja Szénhydrogénekkal.

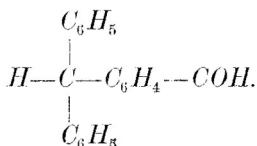
Hugo Oppenheimer. Ber. der deutschen chem. Ges. 1886. No 12. S. 2028.

Baeyer és tanítványai már régebben kimutatták, hogy a zsírsorozatbeli Aldehydekek a Benzol s vele isomér Szénhydrogénekkal Kénsav jelenlétében condensálhatók, s észlelték továbbá azt is, hogy ezen condensatio aromás Aldehydekekkel, pl. Benzaldehyddel, nem vihető keresztül. Griepentrog, e tárggyal foglalkozván, észrevette, hogy e condensatio magasabb hőmérséknél, Zinkchlorid alkalmazásba vételével végbe megy.

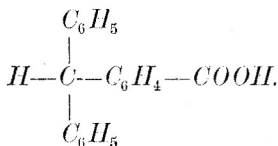
H. Oppenheimer most azt találta, hogy a helyettesített Benzaldehydekek, mint pl. a Terephthaldehyd Szénhydrogénekkal condensalódik Kénsavval is, s ennél fogva a kettős Aldehyd úgy viselkedik, mint a zsírsorozatbeli Aldehydekek.

Ő a Terephthaldehydet tiszta conc. H_2SO_4 -ban oldotta fel s a nyert oldatot fölös Benzollal beforsztott csövekben 8—10 óráig 110°C-ra hevítette, s a nyert reactióterményt 0° u vízbe öntvén, sárga piszkos csapadékot nyert, melyet Aetherrel oldatba hozott. Az aetheres oldat szép sárgavörös színt mutatott, s az Aether elpárolgása után egy sűrű olajat hagyott hátra, mely 46 mm. nyomásnál lepárolva, részleges bomlás mellett 190—195°-nál forrott s erős lehűtés mellett meg is szilárdult. Tulajdonságaiban mutatja azon reactiókat, melyek minden aromás Aldehydnál észlelhetők.

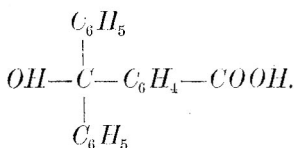
Alkotása $C_{20}H_{16}O$ képletnek felel meg s valószínűleg a Triphenylmethanaldehydje lesz, melyben az Aldehyd csoport és a Methanszénhydrogén para-állásban vannak s e vegyületet ezen alkat illeti meg:



Gyenge oxydációnál egy fehér küllemű sav áll elő, melynek olvadási pontja magasabban fekszik a Hígany forrpontjánál. Ezen sav isomér az E. és O. Fischer által előállított Triphenyleczetsavval a Bayer által nyert Triphenylmethanmonoorthocarbonsavval, s szerző által Triphenylmethanmonoparacarbonsavnak nevezetett el:



Erősebb oxydációnál a methanmaradék Hydrogénje is megtámadtatik, s előáll a Triphenylcarbinolparacarbonsav:

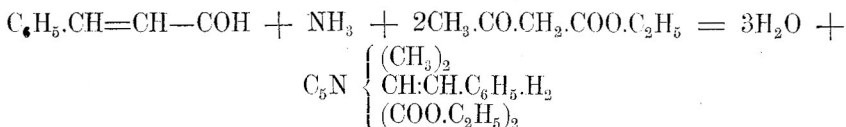


G. J.

80. A Fahéjsavaldehyd condensációja Aceteczetaether és Ammoniakkal.

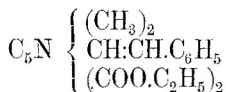
Wilh. Epstein. *Annal. der Chemie* 231. p.1—36.

Fahéjsavaldehyd Ammoniak concentrált, vizment, alkoholos oldatában össze lett hozva Aceteczetaetherrel az alábbi egyenletnek megfelelő mennyiségben. 2 órai elzárt állás után kiöntetvén, megszilárdult a keverék. Alkoholali kimosás után, 80.6% Benzylidendihydrocollidindicarbonsavas aethylaether nyeretett.



Ezen Aether fehér színű; Alkohol és Aetherben oldható. Forró Alkoholban jól oldódik és így könnyen kijegeczithető. Csillagos tüket képez. Olvad 148—149°-nál.

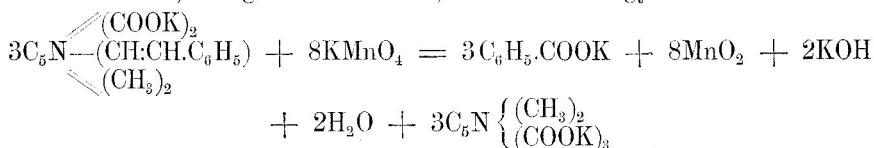
Légenyessav átalakítja Benzylidencollidindicarbonsavas aetherre



Ez könnyen oldható Alkohol és Aetherben, olvad 39°-nál. Savakkal jegeczes, vízzel elbontható vegyeket ad. Narancsszínű, 195°-nál olvadó Platin-kettőssöt képez. Alkoholos kalival elszappanositható. A Benzylidencollidindicarbonsavaskali 3 tömecs vízzel jegecedik. Sósavval a megfelelő Chlórhydrattá egyesül, de ez már vízzel elbomlik, a szabad savat adva. Ez utóbbi vízben nehezen oldható, de könnyen Alkoholban. Vízből kijegeczitve $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_1\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ képletű, 218—219°-nál olvadó jegeczeket képez.

Vízment állapotban 214^o-nál olvad. Erősen keserű ízzel bír. Fémsoi nem jegezesek. Platin kettőssója vörössárga, golyószerű csomókat képez.

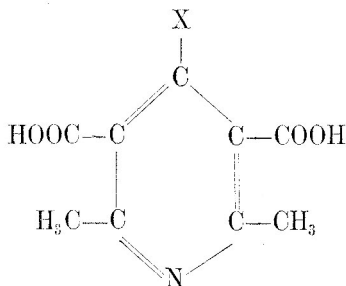
Ezen sav Kaliumsójának oxydatiója igen simán megyen Felmangansavaskaliummal, hideg vizes oldatban, a következő egyenlet szerint:



Lutidintricarbonsavat képezve. Aetherrel való főzés által elválasztható a mellette képződő Benzoesavtól. Nagyon nehezen oldható Alkoholban; Aether, Benzol és Chloroformban nem oldódik. Hasábokban kristályodik; a hevítésnél 220^o fölött elbomlik. Vízben oldható. Chlórhydrátja vízzel és Alkoholal elbontható. Sói jól jegecednek. C₁₀H₆Ag₃O₆N + 3H₂O, C₁₀H₆Pb₃O₆N + 3H₂O; C₁₀H₆(NH₄)CuO₆N + 4H₂O. Ezen sav különbözik az A. Hantzsch által a Collidincarbonsavból előállított Lutidintricarbonsavtól.

Háromszoros mennyiségű Mészoxyddal Hydrogénáramban hevítve, a Tricarbonsav átalakul a megfelelő Lutidinná C₅N $\begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ H_3 \end{array}$ (αα'-Dimeth. pyridin). Ez 145—146^o-nál forr, erősen csipős ízű. Hideg vízben jobban oldódik, mint melegben. Platin-kettőssója narancsvörös, 215—216^o-nál olvadó jegeczeket képez; a világosvörös aranysó pedig 122—123^o-nál. A Chlór-, Bróm- és Jódhydrat, meg a Nitrát szétfolyó tüket képez. A Pikrát 161^o-nál olvadó jegeczeket. A Dichromát 92^o-nál olvad (C₉H₇N)₂H₂Cr₂O₇, ellenben (C₉H₇N.NH₃)₂H₂Cr₂O₇ chrómsója 160^o-nál olvadó hasábokat képez. Vizes oldata a legtöbb fémsó-oldatokban csapadékot idéz elő.

Felmangansavaskalival melegítés közben oxydálva, a megfelelő Pyridindicarbonsavat adja. Op. 236—237^o. Minden tulajdonságban meg egyezik ezen sav a Ramsay által nyert α-Pyridindicarbonsavval, mely nem más, mint az Isocinchomeronsav. Tehát a nyert Lutidinban a két Methylsoport αα' állásban van s így a condensatiók általános képlete a következő, hol X fejezi ki az actióba vett Aldehydmaradékot:



J. K.

81. Az Acetaldehyd homologjainak condensatiója Ammoniak és Aceteczetatherrel.

Fr. Engelmann. Annal. der Chemie 231. p.37—71.

A. Hantzsch megmutatta, hogy a condensatió Acetaldehyd, Ammoniak és Aceteczetatherrel csaknem quantitative megyen végbe. Az így

nyert termények Collidin származékok, melyekből magát a szabad Collidint is nyerte.

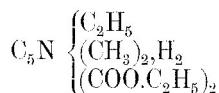
Engelmann kiterjesztette vizsgálatait a homolog Aldehydekre, úgymint a Propyl-, Isobutyl és Valeraldehydre. Minden esetben igazoltak taláta, hogy ezen általános egyenlet értelmében megyen végbe a vegyfolyamat:



A nyert származékok a Hydrocollidindicarbonsavasaether analog Pyridin származékai s Hydrolutidindicarbonsavasaethereknek foghatók fel, melyek a Pyridin magban még X Alkylgyököt tartalmaznak. (Lásd az előbbi referatutumot.)

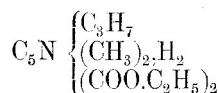
Engelmann vizsgálatai körébe vonta még az Acroleint és a Benzoylleczaether, de itt nem nyert Nitrogéntartalmú aljakat.

I. Propylaldehyd alkalmazása mellett nyerte a Hydroparvolindicarbonsavasaether-t:

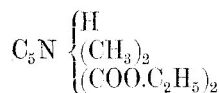


110°-nál olvadó kék prismákban. Légenyessav átalakítja Parvolindicarbonsavasaetherre $C_5N(C_2H_5)(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ 305—308° forró olaj. Elszappanosítás által nyerhetők a megfelelő fémsók. Kalisója 2 rész mézszel lepárolva, a megfelelő Parvolint adja $C_5H_2N(C_2H_5)(CH_3)_2$ (γ, α, α'), mely víztiszta, 186°-nál forró folyadékot képez. Fajsúlya 14°-nál 0.916. Dichromátja és Platin kettős sói jegezesek.

II. Isobutylaldehydet használva, a Hydroisopropyllutidindicarbonsavasaetherhez

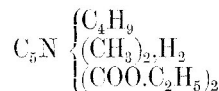


jutott, mely gyengén kékes, 97°-nál olvadó prizmákat képez. Ez Légenyessavval kezeltetvén, a szabálytól eltérőleg, Lutidindicarbonsavasaether-t



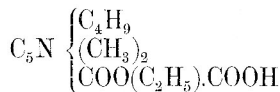
adott, mely nagy, 73°-nál olvadó prizmákat képez, és 301—302°-nál bomlás nélkül forr. Elszappanosítással nyerhetők a megfelelő sók és híg savakkal belőlük a szabad Lutidindicarbonsav $C_9H_9O_4N + 1/2 H_2O$. Mézszel destilláltatván, az Epstein-féle $\alpha\alpha_1$ -Lutidint adja.

III. Valeraldehydet hozva reactióba, a nyert termény Hydroisobutyllutidindicarbonsavasaether:

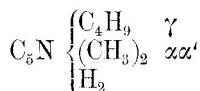


hosszú, 100°-nál olvadó tűkben. Légenyessav képezi belőle az Isobutyllutidindicarbonsavasaether-t, mely 312—318°-nál forr. Ennek Clór-

hydratja és Platina kettős sója jegeces. Alkoholos kalival főzve, Isobutyllutidindicarbonaethersavat



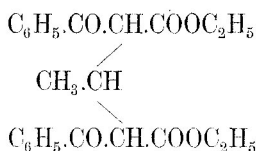
ád. Ezen sav Higanyoxydsójából, Kénhydrogén segítségével, szabadon is előállítható és 135°-nál olvad. Különböző sói jegeces állapotban nyerhetők. Concentrált Kalilúggal nyerhető a kettős kalisó, melyből a higanysó közvetítésével a szabad Isobutyllutidindicarbonsav $C_{13}H_{17}O_4N + 2H_2O$ nyerhető; ez bomlás közben 273°-nál olvad. Több sóját is állította elő. Mészsojából nyerte az Isobutyllutidint:



Ezen alj forr 210—213°-nál. Fajsúlya 18°-nál 0.8961. Platin kettős sója olvad 208—209°-nál. Chromsója jegeces.

IV. Acroleínnel nem volt szilárd termény nyerhető.

V. Benzoylecetaetherrel pedig csak a 82°-nál olvadó Aethy- lidendibenzoylecetaether:



J. K.

82. A Papaverin.

Goldschmiedt G. Monatsh. f. Chemie VI. p. 372. 667. 954.

A Merck által az Opiumban 1848-ban felfedezett Papaverin structur viszonyainak s helyes képletének megalapítása végett bővebb vizsgálatához fogott Goldschmiedt G. bécsi egyet. m. tanár. A 147°-nál olvadó Papaverint először Felmangansavaskalival való oxydationak vetette alá. 30 gr. poralakú Papaverin 1 liter vízben lassanként 200 gr. Felmangansavaskaliummal, mely 4 liter vízben volt föloldva, elegyítettett és főzetett és pedig utóbb Szénsav bevezetése mellett a teljes elszíntelenedésig. A nyert csapadék forró vízzel lett extrahálva, a képezett savak nyerésére, és azután forró Alkoholal, a változatlanul maradt Papaverin visszanyerése végett. A mosóvizek bepárlásánál hátramaradó rész Alkoholal kifőzetett, a kinyomat be lett párolva, vízben feloldva és Sósavval kicsapva. Ezen (a) csapadéknak vízből, híg Alkohol és végre absolut Alkohol és Aetherből való többszörös átjegecsítése által két sav volt nyerhető, melyek közül az egyik 180°-nál olvad (A), míg a másik, föllabzás közben, 233°-nál (B).

Az (a) csapadékról leszűrt folyadék be lett sűrítve és Aetherrel extrahálva, utóbb, a besűrítés után még Alkoholal is, mely egy 180°-nál habzás közben olvadó, tehát A-tól különböző (C) anyagot vesz fel. [Az aetheres extractumban mind a három A. B. C. test, (főleg C) kicsi mennyiségben van jelen.] Az Alkoholal kivonás után visszamaradó sötömeg

(főleg K_2CO_3) el lett bontva Kénsavval s melegítve, miáltal a 233° -nál olvadó (*B*) savból nyeretett még egy részlet. Az ezen savról lefolyó, erősen besűrített óldatból a Kénsavaskalium Alkohollal ki lett csapva s ennek eltávolítása után Kénsavasrézzel egy világoskék csapadék nyerve, mely forró vízben suspendálva, Kénhydrogénnel elbontatott s a Rézsulfür eltávolítása után kristályosodásig besűrítettett. Megszakított kristályosítással két sav volt nyerhető és pedig Oxálsav és egy 249° -nál olvadó (*D*) sav. Ezen savakon kívül a Papaverin oxydálásánál még Ammoniak és Szénsav képződése is volt constatálható.

Először a 180° -nál olvadó *A* sav lett megvizsgálva. Elemzése s egyéb tulajdonságai alapján $C_9H_{10}O_4$ Veratrum-sav-nak (Protocatechuidimethylaethersav) lett felismerve. Erre a 180° -nál pezsgés közben olvadó *C* sav vétetett elő. Ez Hemipinsav-nak ($C_6H_2(CO_2H)_2(OCH_3)_2$) bizonyult. A *D*-sav pedig α -Pyridintrinsicarbonsav-nak. Az oxydatió főterméke a *B*-sav, ketaljú és egy új savat képez: $C_{16}H_{13}NO_7$, melynek Goldschmiedt Papaverinsav nevet adott. Kristályos porból áll, mely a rendes óldszerekben csak kevésé oldódik. Nehéz fémsókkal szintén nehezen oldható csapadékokat ad. Sósavhydrátja előállítható.

Légenyessavat tartalmazó jegeczettel főzve, Mononitropapaverinsavvá alakul át; ez 215° -nál olvadó sárgás jegeczeket képez $C_{16}H_{12}(NO_2)NO_7 + H_2O$. Ezüstsója fehérpor. Képződésénél még két melléktermény, szintén sav, föllépése volt észlelhető, de közelebbről nem tanulmányoztattak.

A Papaverinsav 235° -nál egy tömecs Szénsavat veszít s Pyropapaverinsavvá alakul át. $C_{15}H_{13}NO_5$. Ez új sav olvad 230° -nál. Ezüstsója fehér és szintén nehezen oldható.

A Papaverinsav Kalihydráttal megömlesztve Protocatechusavvá alakul át.

A Papaverin oxydatiójánál összesen körülbelül 50% -nyi kristályos termény nyeretett. Az egész folyamatról következő közép számértékek adhatnak képet:

Alkalmazott Papaverin	232 gr.	változatlanul maradt	27.5 gr.
nyeretett tiszta Papaverinsav	40.2 gr.		
Veratrum-sav	9.9	"	
Hemipinsav	6.8	"	
α Pyridintrinsicarbonsav	12.0	"	
Oxálsav	12.4	"	

Ezeneken kívül még 5.5 gr. Papaverinsav elegye Veratrum-savval, 13.5 gr. α Pyridintrinsicarbonsav keveréke Oxálsavval.

Goldschmiedt egy második értekezésben a Papaverin empiricus összetételével foglalkozik, mely Merck szerint $C_{20}H_{21}NO_4$ és Hesse szerint $C_{21}H_{21}NO_4$. A tiszta Alkaloid $147-148^\circ$ -nál olvad és a rhomb-rendszerben jegeczedik. A Papaverin és derivatjai számos elemzésének eredményei a Merck által adott összetételt igazolják. A Monobrompapaverin $144-145^\circ$ -nál olvad (egyhajlású). Magának a Papaverinnek Sósavas sója olvad $220-221^\circ$ -nál, HBr-sója 213° -nál, JH-sója 200° -nál. Légeny-savas sója egyhajlású, a Kénsavas is. Eczetsavas és Brómsavas sója sárga színű. Pikrinsavas sója 198° nál olvad, Platin kettős sója 198° -nál. Alkylhaloidekkel képezett kettős sói közzül a $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J + 4H_2O$ olvad $55-60^\circ$ -

nál, vízvesztés után 195°-nál. $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Br + 2\frac{1}{2}H_2O(?)$ 98—112°-nál s rhomb-rendszerben jegecedik. $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2Cl + xH_2O$ úgy viselkedik, mint az előbbi; 100°-nál átlátszó lesz s lassanként megolvad egész folyóvá. $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_7Cl)_2PtCl_4$ szinte egészen fehér, jegeces só.

Egy harmadik értekezésben egy új aljál foglalkozik, mely közel áll még a Papaverinhoz, s mely az utóbbinak Felmangansavaskalival való oxydációjánál képződik szintén csekély mennyiségben a leirt savak mellett, s az oxydációt elkerült Papaverinhoz keverten marad vissza. Miután ezen alj az Aldehyd



csoportot tartalmazza, Papaveraldin-nak nevezte el. Jelentékenyebb mennyiségben is nyerhető következő eljárással: 25 gr. tiszta Papaverin fel lesz oldva annyi Kénsavban, hogy savanyú sója előálljon. Felhigitván az oldatot 1 literre, annyi 2%-os Felmangansavaskali oldatot adunk hozzá, míg hidegben a színe eltűnik, mi körülbelül 50 gr. hozzáadását igényli. Az utolsó $KMnO_4$ részletet ezután Kénessavval elszíntelenítjük, a nyert csapadékot leszűrjük és Alkoholal extraháljuk. Az Alkohol elpárolgása után körülbelül 13 gr. Papaveraldin válik le, sárga jegeces por alakjában. Ezen oxydációnál a Papaveraldinon kívül még föllép: Dimethoxylicinchoninsav $C_{12}H_{11}NO_4$, α -Pyridintricarbonsav $C_8H_5NO_6$, Veratrum-sav $C_9H_{10}O_4$, Meconin (?) $C_{10}H_{10}O_4$, Hemipinsav $C_{10}H_{10}O_6$ és Oxálsav.

A Papaveraldin ($C_{20}H_{19}NO_5$) Alkoholból 210°-nál olvadó jegecekben nyerhető. Vízben nem oldódik, de igenis, sárga szímmel, ásványi aljak és savakban, mely oldatok felhigitásánál ismét kiválik. Alkohol, Aether, Ligroin nehezen oldják, jobban Benzol s legjobban Chloroform. Centrál Kénsavban tüzes vörös szímmel oldódik, mely oldat később sötétebb ibolyaszínné lesz. A Papaveraldin isomér a Hesse-féle Protopin-nal ($C_{20}H_{19}NO_5$) Op. 202°. Számos sója lett előállitva, így Sósavas, Kénsavas, narancsvörös Platin kettős sója, mely 200°-nál mutat bomlást, végre Phenylhydrazinnal képezett vegye $C_{20}H_{19}NO_4 : C_6H_5N_2$. Ez utóbbi jegezetes oldatából vízzel kicsapható sárga pelyhekben, Alkoholból pedig vörös kerekded jegeccsomókban, melyek 80—81°-nál olvadnak. A Phenylhydrazines vegy erősen szól egy Aldehydcsoport léte mellett a Papaveraldinban. A Dimethoxylicinchoninsav a Papaverin egy alkalommal való élenyítésénél nyeretett nagyobb mennyiségben, midőn csak 5%-os Chamaleonoldat lett alkalmazva, s Kénsav időről-időre csak oly mértékben hozzáadva, hogy az oldat nem lett savanyú hatású. Szép, 200—205°-nál olvadó túalakú jegeceket képez. Több sóját állította elő. Két Methoxyl-csoportot tartalmaz és Chinolinba vihető át. A Methoxyl-csoportok Zeisel szép eljárása által lettek kimutatva.

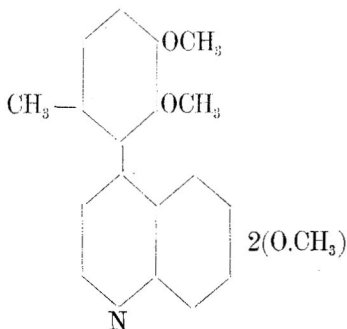
Ugyanezen módszer alkalmazásával kitént, hogy a Papaverin maga 4 Methoxylcsoportot tartalmaz. A Zeisel-féle reakció keresztülvitelénél előáll a tetrahydroxyles alj Jódhydrátja. $C_{16}H_{13}NO_4 \cdot HJ + 2H_2O$ a Papaverin. Ez fehér tüket képez, Alkali és Ammoniakkal sötétzöld csapadékot ad s oldataiban mindig erősen színes.

Goldschmiedt az olvadó Kalihydrát behatását a Papaverinra is megvizsgálta. Az összeolvasztást ezüst görebben hajtotta végre. A szedőbe Dimethylhomobrenzcatechin $C_9H_{12}O_2$ és Methylamin

(kevés Ammoniakkal) párologtatót át. Az összeolvadt tömeg aetheres kivonataiban sok Protocatechusav volt jelen.

Még utólag a Papaverinsavat is megvizsgálta a Zeisel-féle eljárással s ebben, mint előrelátható volt, két Methoxycsoportot kapott. Továbbá előállította Phenylhydrazinvegyét, a melynek képződéséből folyik, hogy e savban is Aldehydcsoport van jelen.

Tanulmányai alapján a Papaverin alkotását a következő képlettel fejezi ki:



J. K.

III. Analytikai vegytan.

107. Új eljárás a réznek a Cadmiumtól való elválasztására.

Leo Backelandt. Bull. Acad. Belg. X. 756—759.

Az elválasztás azon alapszik, hogy a két fém Glycerinnel elegyített oldatából, Kalihydráttal csak a Cadmium csapódik le, mint Hydroxyd; míg a réz oldatban marad. Mennyileges meghatározásnál a Cadmiumoxydhydrát csapadéka Glycerintartalmú Kalihydráttal mosandó, a hozzá tapadt rézsó eltávolítása céljából, később pedig a csapadék forró vízzeli mosással megtisztítandó a Kalihydráttól. A Cadmiumhydroxydról leszűrt folyadékából Szőlőcukorrali főzés által a Réz leválasztható, mint Rézélecs s az ismert módon meghatározható.

G. J.

V. Vegytani technologia.

74. Kísérleti tanulmány a Petroleumról.

Dr. W. Thörner. Chem. Zeitz. 1886. 10. 528. 553. 573. 582. 601.

A Petroleum lepárlásánál három fractió lesz elkülönítve. I. A 150°C-ig forró részlet, a Petroleum-essenciák, II. 150—300° az értékes világító Petroleum. III. a 300° fölött forró, az úgynevezett kenőcsolajok. Az értékes részlet a nyers olaj természete szerint különböző mennyiségben nyerhető, s minden gyárosnak érdekében áll, ezen mennyiséget lehetőleg nagyobbítani. Ezt három úton teheti: 1) már 150° alatt fog fel világító olajat; 2) vagy a 300° feletti részből is ad hozzá, végre 3) az 1. és 2-t egyesíti.

Az 1. mód szerint nagyobbított részlet erősen világító, de gyorsan égő Petroleumot ad, mely gyakran alacsony gyúlési hőmérsékkel bír s így tűzveszélyesnek tekintendő. A 2. mód szerinti, mely ritkábban fordul elő,

nehezen égő, a rendes lámpákban füstölő s a belet elszenesítő, de nem tűzveszélyes. Végre a 3. mód a gyáros kezébe adja tetszés szerinti, határozott gyúlási hőmérsékkel bíró, s kezdetben határozott világító képességű Petroleumot előállítani.

A Petroleumnak ipari szempontból való megvizsgálására sok mód lett ajánlva. A vizsgálatok rendszerint a Petroleum következő tulajdonságainak megvizsgálására terjednek ki: 1) A fajsúly. Normal Petroleumé 15°C -nál 0.7800—0.8090 közt fekszik. 2) Gőzveszély. A 150° — 250° közt forró részlet 15°C -nál 30 mm. víznyomást mutat, a Petroleum-essenciák 97 mm.-nyit, a kereskedésbeli Petroleumok átlag 36—47 mm.-t. 3) Fénytörés. Skalvert, Engler és Haass vizsgálatai szerint, a törésmutató arányosan emelkedik a Petroleumban előjövő Szénhidrogének forrójával. 4) A gyúlási hőmérsék. Ezen fontos tulajdonság meghatározására nagyon sok eszköz jött javaslatba. Németországban hivatalos az Abel-féle; világításra szolgáló Petroleumnak nem szabad 21°C . alatt gyúlékony gőzöket adnia. Jelenleg a kereskedésbeli Petroleumok közép gyúlási hőmérséke 24°C . s a gyárosok az engedélyezett alsó határt igyekeznek mindinkább elérni. 5) Kifolyási gyorsaság. Ez először szerző által kísérletileg tanulmányozva, s alkalmas lenne arra, hogy ez eljárással a Petroleum hamisítását essenciákkal vagy kenőcsolajokkal kimutathassuk, ha a Petroleum nem kevertetnék egyidejűleg mindkétfélével. 6) Világító képesség. Itt tekintetbe jön a különböző fajú Petroleumok világító ereje, a lámpák szerkezetétől függő fényhatás, s végre az olaj fölémésztése. Igen becses támpontokat szolgáltatnak ezek a Petroleum megítélésére, különösen ha több égési órán keresztül észleltetik ugyanazon egy olajrészlet. 7) Fractionált lepárlás. Ezen eljárás a legfontosabb s leginkább nyújt támpontokat a Petroleumnak, mint kereskedelmi cikknek megítélésére. A gyúlásponthoz meghatározása által csak azt lehet megítélni, vajlon a Petroleum nem tűzveszélyes-e; de vajlon mennyire alkalmas az olaj az égetésre (világításra), az ezen meghatározásból még le nem következtethető. A megszakított lepárlásra legalkalmasabb egy rézlombik s egy térfogatos osztályzattal bíró, meghatározott hőmérséken tartható szedő s hűtőedény.

A vevőre nézve legfontosabb kérdés, hogy mennyiben felel meg a Petroleum a rendes lámpában való égetésre? Hogy erre kielégítő feleletet adhassunk, előbb négy kérdésre kell tájékozást nyernünk. I. Mily arányban növekedik a lámpa tartójában az olaj hőmérséke? II. Mily körülmények közt s mily hőmérsék mellett adhatja elő magát a Petroleumgőzöknek explosiója az olajtartóban? III. Változik-e az olaj összetétele égés alatt a tartóban, s ha igen, milyenkép s mily arányban? IV. Mily mértékben fogy valamely olaj világító képessége az égés alatt, s mi okozza ezen csökkenést?

Ezen kérdésekre Thörner kísérleti alapon nyert választ. Oly lámpát használt, melyben a tartó olajának hőmérsékét összehasonlithatta a levegőével, minden időben próbákat vehetett ki belőle s végre villanzsikra segítségével elgújthatta a tartóban az olaj felett összegyűlő gázokat.

Eredményeit következő 12 pontban foglalja össze.

1. A Petroleum megvizsgálására vonatkozó módszerek közül legfontosabbak az Abeltest (lobbanási pont) meghatározása, a fractionált lepárlás s végre a photometricus vizsgálat.

2. Ismerve valamely Petroleumnak lobbanási pontját és a fractionált lepárlás által meghatározott chemiai összetételt, határozott ítéletet mondhatunk ennek értéke felől, tekintettel a háztartásban való alkalmazására.

3. A fractionált lepárlás által nyert értékek megítélésére szükséges bizonyos határértékek felállítása. Ezeket a különböző buvárok különböző fokban állapították meg; Thörner a következőket adja: a 140—310°C. között forró részlet a „Normálpetroleum“. Ennek lobbanási pontja (Abeltest) körülbelül 24.5°C-nál fekszik és világító képessége kb. 20 gr. óránkénti olajfogyasztás mellett 6.4—7.0 gyertyával egyenlő. Oly termék, mely több mint 6 térfogat százalék 140°C. alól forró s több mint 8 térfogat százalék 310°C. felett forró párlatot tartalmaz, az áru piacról el lenne tiltandó.

4. Égés alatt, kedvező körülmények közt, sugárzási hővezetés által a tartó olaja 5—8°C-kal nagyobb hőmérséketet érhet el, mint a környező levegőé.

5. A rendes lámpák olajtartójában a lobbanási pont circa 0.65°C-kal feljebb fekszik, mint az Abel féle petroleumpróbálóban. Nem mindig arányos a 150°-on alól forró Petroleum esszenciák mennyiségével, hanem leginkább ezeknek természetétől s gőzfeszélyétől függ.

6. Az explóziók leginkább csak csekélyfokúak s ha gondoskodunk kis nyílásról, melyen a gázok eltávozhatnak, veszélytelenek is. Az explodáló gázkeverék legalább 1.9—3.2 tf. % Petroleum-Szénhidrogénekből s 98—96.8 tf. % levegőből áll, s így közel ugyanazon összetétellel bír, mint a gasmotorokban használt robbanó gázelegy.

7. Nem ütközik nagy nehézségekbe s a gyárosoknak különösen ajánlható lenne oly lámpák készítése, melyekben könnyen illó Petroleumfajok is veszélytelenül elégethetők lennének.

8. A rendes, kereskedésbeli Petroleumoknál lámpában való égetéskor a könnyebben illó részletek nem égneek észrevehetőleg gyorsabban el. Csak ha a Petroleum esszenciák tartalma nagy (20—30 tf. %), úgy erősebb világítás mellett ezen anyagok gyorsabb elégeése constatálható.

9. Nagyobb mennyiségű illó esszenciák jelenléte jelentékenyen fokozza a világító képességet, míg másrésről kenőcsolajok nagyobb mérvű jelenléte tetemesen leszállítja ezt.

10. Valamely Petroleum világító-képessége az égés alatt kisebb-nagyobb mértékben fogy, s pedig annál gyorsabban, minél gyorsabban esik az olaj felszíne a tartóban s minél több nehezen illó alkatrész foglaltatik benne. Az illó alkatrészek nagyobb mennyisége, nemcsak hogy fokozza a világító-képességet, hanem mivel ezek gyorsabban fogyasztatnak, — a világító-képesség is sokkal lassabban csökken mint különben, legalább az első égetési órák alatt.

11. Minél alacsonyabban áll az olaj a tartóban, s minél nagyobb ennek kenőcsolajokban való tartalma, annál nehezebben búzhatja fel a bél a lánghoz s így annál nagyobb fokú a bél elszenesedése. A könnyebben illó részek gyorsabban égneek el, mert könnyebben szíhatók fel a bél által, az elégeés is tökéletesebb, s így a világító képesség is nagyobb s állandóbb.

12. Hogy állandó világító képességű lámpákat nyerjünk, a gyárosok

figyelmébe ajánlható, hogy állandó felszínű olajtartókat készítsenek, vagy legalább a tartóknak igen alacsony és széles alakot adjanak. J. K.

75. A spiritusgyártásnál fellépő Szénsavnak értékesítése.

C. A. Fawsitt. Journ. of the Society Chem. Industry 1886. S. 92. Dinglers Journal 1886. Bd. 260. Heft I. S. 46.

C. A. Fawsitt a spiritusgyártásnál veszendőbe menő Szénsavnak sokféle ipari célokra előnnyel való felhasználhatására teszi figyelmessé a szeszgyárosokat.

Igy felemlíti a Szénsavnak az Ammoniakszoda, Natriumbicarbonat, Siphonok, cseppfolyó Szénsav előállítására, valamint a G o s s a g e és S c h a f f n e r -féle eljárásban a szódamaradék felbontására, melyeknél az olcsó és tiszta Szénsav az első kellék.

Fawsitt szerint ezen Szénsav összegyűjtésére egyszerűen a mostani nyílt erjesztőkádak helyett zárt s elvezető csővel ellátott kádakat kellene használni. Érdekesekek azon számítások, melyeket a Szénsav értékesítésére vonatkozólag tesz. Így pl. egy glasgowi gyár, mely hetenkint 225,000 liter Alkoholt termel, legkevesebb 96 tonna Szénsavat veszít el, melyből hetenkint 368 tonna N a t r i u m b i c a r b o n i c u m o t lehetne előállítani, vagy a melylyel 158 tonna C a l c i u m s u l f i d lenne elbontható.

Nagy-Britannia és Irlandban 1883-ban az évi spiritustermelés 112 millió liter volt, oly mennyiség, melynek erjedésénél 48,000 tonna Szénsav veszett kárba, melyből 184,000 tonna K e t t e d s z é n s a v a s n a t r i u m o t lehetett volna nyerni.

Ha a például vett glasgowi gyárban, hetenkint a levegőbe bocsátott 96 tonna Szénsavat mészkőből és Sósavból kellene előállítani, az előállítási költség 22,600 márkát tesz, míg a Szénsav felfogása mellett, az az illető gyárnak csaknem ingyenbe jönne. G. J.

VI. Gyógyszerészeti vegytan.

58. A Cocalevelek értékének meghatározása.

Squibb. Archiv d. Pharmacie. Bd. 223. S. 858.

Squibb szerint 50 gr. finom porrátört Cocalevelet 40 gr. Alkoholal és 0.08 gr. Kénsavval megnedvesítve, 12 óráig állni hagyunk, s ez idő leteltével absolut Alkoholal addig kezeljük, a míg ez valamit kivon. Az alkoholos extractumból az Alkoholal enyhe hőben elpárologtatjuk s a maradékot 25—30 cc. vízzel és 1—2 ccm. 10%-os Kénsavval elegyítvén, Aetherrel kirázzuk, mindaddig, míg az Aether színeződik.

A vizes oldatból, melyben a C o c a i n visszamarad, a Szénsavasnatriummal szabaddá tett alkaloidot Aetherrel kivonhatjuk. Az aetheres oldatot ismert súlyú csészébe öntjük s az Aether elpárolgása után lemérjük; a súlynövekedés adja az elemzés alá vett anyagban jelenlevő C o c a i n mennyiségét. A bolíviai coca 0.55% Cocaínt tartalmaz.

G. J.

Tárcaza.

A növényi aljak meghódolása.

I. A *Papaverin*.

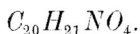
Ötvennyolcz esztendeje, hogy az *Ureum* műúton való előállításával, a szerves vegyületek mesterséges előállíthatásának reménye legelső gyökeret vert. A korlát az ásványi és szerves vegyek között azóta teljesen ledűlt, s közel harmincz éve annak, hogy a vegyészek figyelme kiválóan a szerves vegytan felé irányult. Ma a műúton nyert szerves vegyeknek ezrei fölött rendelkezünk már s a lehetséges és előállítható testeknek számát, még hozzávetőleg sem vagyunk képesek megbecsülni. A gyógyászatban, az iparban, a közéletben, s nem pusztán a tudományos kutatás terén vívtak ki nagy jelentőséget maguknak, s a kormányok számolnak az általuk előidézett nemzetgazdászati mozgalmakkal.

Aránylag rendkívül rövid idő alatt, a tőkély oly magas fokát érte el a szerves vegytani buvárlat, hogy a legnehezebb feladatok megoldhatása iránt, sem támasztunk kételyt többé. Az eszközök, melyeket a buvár mérész, vállalkozó szelleme, az ismeretlen ellen, a jelenleg többnyire győzelmes harcza vezet, a véletlen esély szeszélyeitől mind függetlenebbekké válnak. Meglevő tények ügyes combinálásából kifolyó, rationalis terven indul meg a buvárlat, melynek sikerét a kísérlettevő ügyessége és kitartása, kipróbált módszereknek helyes értékesítése és szellemének leleményessége határozza meg.

Ma bizonyossággal állíthatjuk, hogy a növényi aljak — Alkaloidvegyek — *synthesise*, csak idő, és pedig rövid idő kérdése, s hogy a sok ezernyi szenvedő enyhítő malasztja, a Chinin és Morphin is nemsokára, ép úgy, valamint az Anilin felséges festőanyagai, a növényországnak nem élő, hanem holt, régi birodalmából, a kőszénből fognak gyártatni. Az alkaloidek szerkezetének titkos zárjába illő kulcs, a Chinolin és Pyridin aljakban már megvan, talál, de még meg nem fordítható teljesen, még néhány csiszolatra vár.

Igen tanulságos és érdekes buvárlat az, melyet a következő sorokban ismertetni akarok, egyike az első sikeres kísérleteknek, egy növényi alj tömecszerkezetének meghatározására. A *Papaverin*-ra vonatkozik, mely az Opium egyik hatásos alkatrészét képezi s a kisázsiai jó mákonyban 1%-ig menő mennyiségben előfordúl. Élettani szerepét illetőleg az Opium-aljnak második csoportjába tartozik, melyek az átterjedő (*reflectoricus*) mozgásokat megkönnyítik és tetanus előidézésére hatnak, mint a Strychnin, noha ennél jóval gyengébben. Merck, a *Papaverin* felfedezője, $C_{20}H_{21}NO_4$ képlettel fejezte ki az alj összetételét. Andersen, Jørgensen és How

későbbi dolgozatai megerősíték Merck képletét, míg újabban Hesse és utána Beckett és Wright, egy szénatómmal dúsabbnak találták, tehát $C_{21}H_{21}NO_4$ összetételűnek. Az újabb tankönyvekbe ez utóbbi képlet ment át. Goldschmiedt Guido, bécsi egyetemi magántanár, ki nem egy érdekes buvárlattal gazdagította már a tudományt, a legterjedelmesebb alapon fogott a múlt év elején a controvers ügy megvilágításához és minden kételyt kizáró bizonyítékokkal Merck részére döntötte el a kérdést,*) s kimutatta, hogy az anyag, melyre Hesse stb. meghatározásai vonatkoznak, nem lehetett tiszta Papaverin. A Papaverin empirikus képlete tehát végérvényesen:



A Papaverin Fölmangansavaskalival közönyös oldatban (Szénsav bevezetése mellett) vagy Kénsav jelenlétében oxydálható. Az oxydálásnál a szerint a mint az oldat közönyös vagy savas, továbbá az oxydáló anyag és Kénsav mennyiségének, valamint a hőmérsék és hígításnak változásával, megváltozik a képződő termények relativ mennyisége, sőt bizonyos számban a kvalitása is. Az összes termények, a melyeknek képződése a Papaverin oxydálásánál biztosan ki lett mutatva, a következők:

Papaverinsav	$C_{16}H_{13}NO_7$ (új)
Veratrinsav	$C_9H_{10}O_4$
Hemipinsav	$C_{10}H_{10}O_6$
α -Pyridintricarbonsav . . .	$C_8H_5NO_6$
Dimethoxyleinchoninsav.	$C_{12}H_{11}NO_4$ (új)
Oxálsav	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$
Szénsav	CO_2
Papaveraldin	$C_{20}H_{19}NO_5$ (új)
Ammoniak	NH_3

Sok Fölmangansavaskali, közönyös oldatban és forró oxydálásnál, különösen sok Papaverinsavat képez (a Papaverin mintegy 20%-ának felel meg a nyert sav mennyisége), mellette mintegy harmadrésznyi mennyiségben α -Pyridintricarbonsav és Oxálsav áll elő, negyedannyi Veratrinsav és még kevesebb Hemipinsav, míg Papaveraldin csak jelentéktelen mennyiségben lép föl s Dimethoxyleinchoninsav nem is keletkezik.

Legtöbb Papaveraldin (a Papaverinnek több mint 50%-a) nyerhető, ha a Papaverin savas sójának képezéséhez épen szükséges Kénsav adatik a folyadékhoz s az oxydatió köz. hőmérséknél s kevesebb oxydáló jelenlétében (25 gr. Papaverinra, mely 1 liter vízben oldatott, 50 gr.

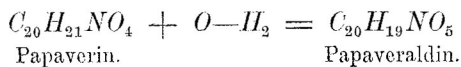
*) Részletesebb adatok Goldschmiedt-nak e tárgyra s az alább következőkre vonatkozó buvárlatairól, a jelen füzet 123—126 lapjain foglaltatnak.

KMnO₄ 2%-os oldatban) hajtatik végre. Ilyen körülmények között a Papaveraldin mellett, csekély mennyiségben föltalálható még az oxydált folyadékban: Dimethoxyleinchoninsav, α-Pyridinricarbonsav, Veratrinsav, Hemipin és Oxálsav, és még egy anyag, mely alkalmasint Meconin (C₁₀H₁₀O₄).

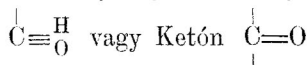
Ha pedig szintén melegítés elkerülésével és híg Kénsav óvatos hozzáadása mellett, úgy hogy a folyadék sohase legyen savas vegyhatású, töményebb KMnO₄ oldattal történik az oxydáció (10 gr. Papaverinra 50 gr. KMnO₄ 5%-os oldatban), Hemipin, Oxál és Hangyasav mellett, főtermékül a Dimethoxyleinchoninsav áll elő.

Hogy a Papaverin oxydálása által nyert terményekből, magának a Papaverinnak alkotására nézt, mely következtetések vonhatók le, szükséges, hogy az oxydálás egyes terményeit, tüzetesebb szemle alá vegyük.

1. Papaveraldin. E test legközelebb áll még az anyavegyülethez; abban különbözik, hogy tömeceében 1 Oxygénatómmal több és 2 Hydrogénatómmal kevesebb van, mint a Papaverinban:



Oly viszonyban áll tehát a Papaverinhoz, mint az Aethylaldehyd az Aethanhoz, vagy a Benzaldehyd a Toluolhoz. A belépett Oxygénatóm, a Papaverin tömeceéből kivált 2 Hydrogénatóm helyét foglalta el, egy Aldehyd



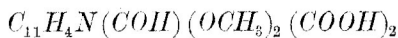
csoport létrejöttét előidézve, mert a Papaveraldin 1 tömecs Phenylhydrazinnal, az Aldehydekek és Ketónok módjára könnyen egyesül. Ki fog tűnni az alábbiakból, hogy az Oxygén belépése által Aldehydcsoport jött létre, minek folytán a Papaverinban 1, közvetlenül valamely tömecebeli szénatómhoz fűzött Alkyl, és pedig, miként majd kitetszik, Methyl-csoportnak kell lennie.

2. Papaverinsav. A Papaverinsav — C₁₆H₁₃NO₇ — sóinak összetétele alapján kétaljú, tehát két Carboxyl-csoportot tartalmaz: C₁₄H₁₁NO₅ (COOH)₂. A sav tömeceében további 2 Oxygénatóm, 2 Methylcsoporttal Oxy-methylek alakjában van jelen; mert a Papaverinsav, a Zeisel által¹⁾ a Methoxy-lek —O—CH₃ jelenlétének és számának meghatározására megállapított, felette ügyes eljárással megvizsgáltatván, kétségtelenül 2 Oxy-methylcsoportot tartalmazónak bizonyult. Tehát így írható:

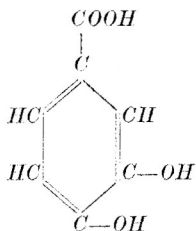


Miután a Papaverinsav 1 tömecs Phenylhydrazinnal, víz kilépése mellett, szintén egyesül, benne is 1 szénatóm Aldehyd vagy Ketón-csoport alapját képezi; föltéve az első jelenlétét, képlete még tovább felbontható:

¹⁾ Monatshefte f. Chemie. VI. Bd. X. Heft (1885. Decemb.) p. 989.

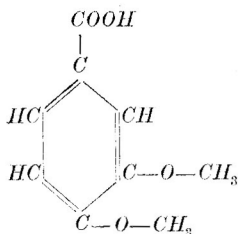


A Papaverinsav megömllesztésénél Kalihydráttal, nagy mennyiségben Protocatechusav képződik. A Protocatechusav alkotása:



és képződésének ismert föltételeinél fogva, bizonyossá válik, hogy a Papaverinsav is az aromás sorozatba tartozik, hogy vázában a Benzolgyűrű szerepel.

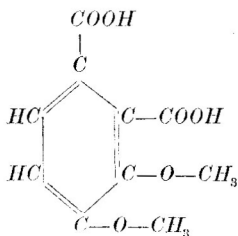
Ha a Protocatechusav Kalihydráttal és Methylalkoholban oldott Jód-methyllel főzetik, a hydroxylekhez kötött 2 Hydrogénjét, Methylcsoportokkal cseréli el, az előálló Dimethylprotocatechusav pedig nem egyéb, a Veratrum Sabadilla magjában előforduló Veratrin (vagy Veratrum) savnál:



Dimethylprotocatechu vagy Veratrin-sav.

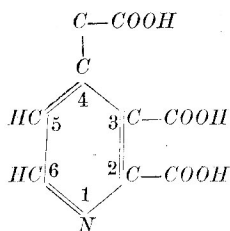
Ámde a Papaverin oxydálásánál, a Papaverinsav mellett, és csaknem bizonyosan, ennek messzebbre menő oxydációjá folytán, Veratrum-sav is keletkezik, miből, kapcsolatosan a fönnebbiekkal, joggal következtethető, hogy a Papaverinsav 2 Methoxyl-csoportja, a Papaverinsav vázában szereplő Benzolgyűrűn van és egymással ortho-állásban.

Az oxydációnál képződő Hemipinsav is rokonságban áll a Veratrum-savval; mint Wegscheider kimutatta, ezen összetétel illeti:



Hemipinsav.

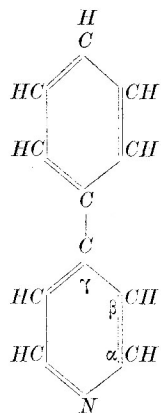
Ha a Papaverinsavban ekként kimutatott Benzol vázát képező 6 szénatómot, a Papaverinsav főnnebb felbontott képletében még ismeretlen alkotásúnak írt: $C_{11}H_4N$ -ből levonásba hozzuk, fölmarad: C_6H_4N azaz 5 szén és 1 Nitrogénatom (egyelőre a H. atomoktól eltekintve), a mennyi épen egy Pyridingyűrű képezéséhez szükséges. Pyridin-gyűrű fölvétele a Papaverinsavban, a szükséges szén és Nitrogénatomok számának pusztá fönnforgása miatt, természetesen, hogy nagyon is ingatag alapon állana; a föltevés helyessége azonban jelen esetünkben, azon tény által nyer azonnal megerősítést, hogy a Papaverin oxydálásánál valóban egy Pyridinderivatium is keletkezik, az α -Pyridintricarbonsav. Ezen savval Skraup foglalkozott behatóan és sikerült bebizonyítania, hogy tömegecsében a Pyridin Hydrogénéit helyettesítő 3 Carboxylesoport 2:3:4 állásban van, ha a Nitrogénatómtól kezdjük a számozást. Képlete tehát:



α -Pyridintricarbonsav.

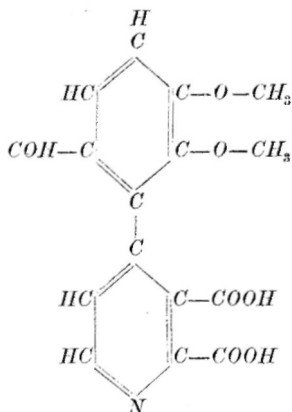
A már meglevő és az általa megszerzett tények egybevetése alapján immár Goldschmiedt, azon mindenképen indokolt fölvételhez jut, hogy a Papaverinsav vázát egy egymáshoz kapcsolt Benzol és Pyridin gyűrű alkotja, hogy az tehát valamelyik Phenylpyridin (mert 3: α , β és γ lehetséges) derivatuma.

Tekintettel egyrészeről a Protocatechusavnak a Papaverinsavból, valamint a Veratrum és Hemipinsavnak, és másrészeről az α -Pyridintricarbonsavnak képződésére, a Papaverinsavnak az eddigelé ismeretlen γ -Phenylpyridin származékának kell lennie:



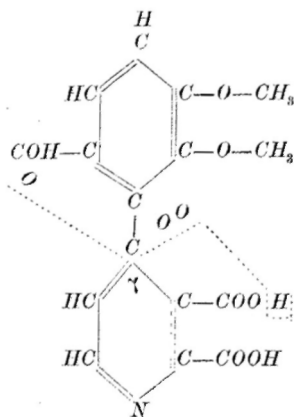
γ -Phenylpyridin.

Ezen az alapvázon, a Hydrogéneket helyettesítő csoportok következő állást foglalnak el:

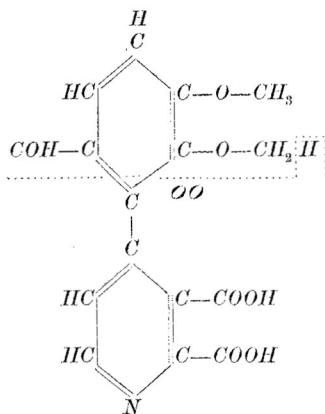


Papaverinsav = $C_{15}H_{15}NO_7$.

A Veratrum, a Hemipin és az α -Pyridintricarbonsavnak, a Papaverinből keletkező Papaverinsavnak oxydatiója folytán kell előállnia, akként, hogy egyszer a Pyridin-gyűrű bontatik el, (Hemipinsav és Veratrum-sav áll elő), máskor a Benzolgyűrű (α -Pyridintricarbonsav képződése). Ezen folyamatokról az alábbi képletek, — hol a ferde állású O. symbolumok, a belépő Oxygénatómokat jelölik, — adnak felvilágosítást:



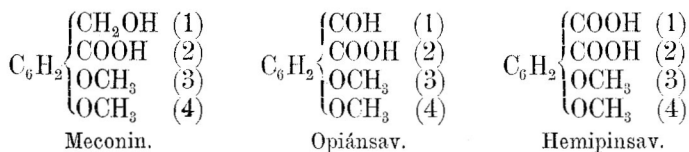
Hemipinsav, és a belőle, a γ helyzetű Carboxylból CO_2 veszése következtében előálló Veratrum-sav képződése. (A Hemipinsav és származékai, mint közvetlen kísérletek bizonyítják, 1 töm. CO_2 -at könnyen veszítenek, s átalakúlnak a Veratrin, illetve Protocatechusav megfelelő derivatjaivá.)



az α -Pyridinetricarbonsav képződése.

Hogy Phenylpyridinderivátumok oxydálás által ilyféle megbontást szenvedhetnek, már régebben Skraup és Cobenzl által lón hangsúlyozva, a kik kimutatták, hogy a β -Phenylpyridin oxydálásánál egyidejűleg Benzoësav és Nicotinsav (β -Pyridinmonocarbonsav) keletkezik. Tehát két reakció párhuzamban egymás mellett halad, melyeknek elsőjében a Pyridingyűrű, másodikában pedig a Benzolgyűrű esik analog teljes elégetésnek áldozatául.

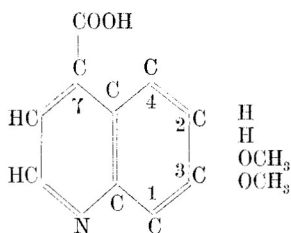
A Papaverinsav structur képletében a priori feltűnő, az Aldehyd csoport létele. Hogyan van az, hogy az oxydáció folyamata alatt ez Carboxyllá nem ég el? Erre nehéz a felelet, azonban egészen analog eseteket már ismerünk, sőt ennél még feltűnőbbeket. Így a Narcotin oxydálásánál, a nyert termények között Wegscheider Meconint is talált; ez pedig nem más, mint a Hemipinsavnak megfelelő monohydroxy-lesalkohol, továbbá Opiánsavat, mely az ezen Alkoholnak megfelelő Aldehyd. — Mindkettő igen állandó és csak igen erős oxydálásnál ég el Hemipinsavvá:



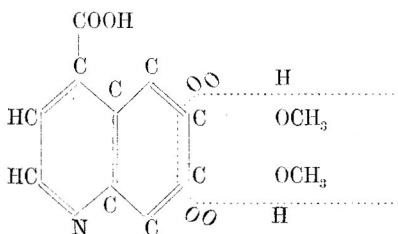
3. α -Pyridinetricarbonsav. E sav Weidel, Skraup, Hoogewerf és van Dorp, továbbá Ramsay és Dobbie által, a különböző Chinaaljak oxydálásánál előálló anyagok között fedeztetett föl, s annyi bizonyos, hogy mindez esetekben a Chinaaljak vázában előforduló Chinolingyűrű részleges elbontása és elégetése által keletkezett. Főlépése a Papaverin oxydálásánál, méltó gyanut ébresztett föl Goldschmidt-ban az iránt, hogy a Papaverinből is analog módon képződik, azaz, hogy a Chinolinnak, a Papaverin vázában megalkotásában is sze-

rep jutott. Sejtelve bizonyossággá lön, midön az oxydált Papaverin termékei között, egy kétségbevonhatlan Chinolintestet is talált, a:

4. Dimethoxyleinchoninsavat $C_{12}H_{11}NO_4$. Ez új sav egyaljú és 2 Methoxyl-csoporttal bír, mint az a Zeisel-féle eljárással ki lön mutatva. Jódhydrogénsavval főzve, 2 Methylcsoportját Hydrogénnel cseréli el s Dioxyinchoninsavat ad, mely Zinkporral lepároltatván, megfosztatik Oxygénjétől s a párlatban a jól ismert Chinolin jelenik meg. Hogy a Dimethoxyleinchoninsavnak melyik helyén van a 2 Methoxylcsoport, azt egyelőre még nem tudni, csak annyi bizonyos, hogy a sav vázát képező Chinolingyűrűnek, Benzolcomplexusában kell lenniök. Ez világos, mert ellenkező esetben Methoxylezett Pyridincarbonsavnak kellene a Papaverin oxydálásánál képződnie, holott mint láttuk, Methoxyl nélküli sav (az α -Pyridinetricarbonsav) áll elő. A Carboxyl helye azonban a Dimethoxyleinchoninsavban adva van, a mennyiben épen az α -Pyridinetricarbonsavnak képződése folytán, a Carboxyl csak a Pyridingyűrűn, és pedig csakis γ helyzetben lehet. Az új sav alkotását e szerint a következő képlet adja, melyben az 1, 2, 3, 4-el jelölt szénatomokhoz fűzött s a képlettől jobbra írt, 2 Hydrogen és 2 Methoxylcsoport relativ elhelyeződése, egyelőre még kérdéses:

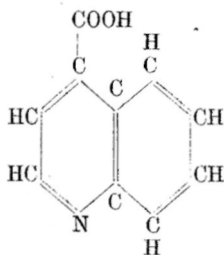


Dimethoxyleinchoninsav.



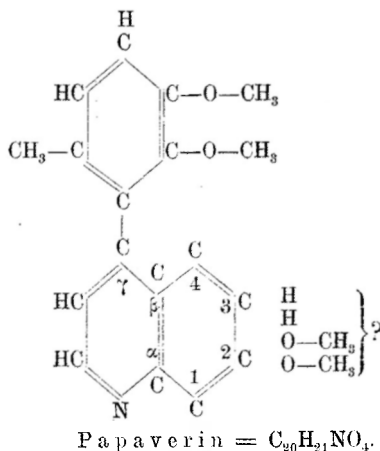
az α -Pyridinetricarbonsav képződése, a Dimethoxyleinchoninsavból.

[Magának a jól ismert Cinchoninsavnak képlete pedig:



A Papaverin alkotása.

Az előre ment levezetésekből kifolyólag, a Papaverin vázát, az eddig még elő nem állított γ -Phenylchinolin kell hogy alkossa. A Papaverinsav és a Papaveraldin Aldehyd-csoportjának a Papaverinban ismert helyen jelenlevő egy Methyl-csoportból kell származnia. E Methyl-csoporton kívül a Papaverinben még 4 Methoxylesoport van; kettő közzülök ismert helyzetben, a különálló Benzolgyűrűben, kettő pedig a Chinolinnak Benzolfelében, ismeretlen helyen. (A 4 Methoxyl jelenvoltát a Papaverinben Goldschmiedt különben még közvetlenül külön is megállapította, a Zeisel-féle eljárás segélyével.) Tehát a Papaverin alkotását, a 2 Methoxyl helyének kivételével, földerítettnek tekinthetjük s azt az alábbi képlettel fejezhetjük ki:



A Methoxylek helyét nem lesz nehéz meghatározni. Értésülésem alapján igen valószínű, hogy már e lap jövő füzetében, a Papaverin teljes képletét adni foghatjuk.

F. R.

Az erjedés elmélete.

BÉKÉSY SÁNDOR.

Az erjedési chemia ama tágabb értelemben, mely az összes mikroorganizmusok által előidézhető vegyi változások tanát magába zárja, napról-napra nagyobb tért hódít magának a tudományban. Tanulmányozása által az orvos a vegyészszel karöltve egy nagy világproblema megoldásához közeledik. Míg ezelőtt egynehány évtizzel a természetvizsgálók egyrésze a mikroorganizmusok tanulmányozására azért fordított figyelmet, hogy megczáfolja, esetleg bebizonyítsa az alaposságát azon hitnek, hogy a vegyész teremteni, életet adni képes; ma a bacterologia a természettudományok legfontosabbikává vált az által, hogy az élet megvédését, megtartását tűzte ki feladatául. Ez a világproblema. Ki megoldását egy parányynal is elősegíti, nemcsak a tudománynak, hanem az egész emberiségnek tesz szolgálatot. Életünk ellen ezer és ezer apró szerves lény tör, testünkön keresvén magának életet. Küzdenünk kell ellenük a tudomány fegyverével. És e küzdelemben a vegyészre nagy feladat vár. A bacterologia, bár sokan lehetnek még, kik vívmányaiban kételkednek, bebizonyította megdönthetetlenül, hogy betegségeink nagy részének okai alsóbbrendű szervezetek, melyek életök közben testünkől testünk ellen halálos mérget gyártanak. E mérgezésekkel szemben az ellenszer sok esetben épen az anyag lehet, melyet ez apró szerves lények előállítanak. E mérgekhez hozzá kell szoktatnunk magunkat; de mindenekeelőtt ismerni, előállítani kell őket. Lehet-e magasztosabb feladata a synthetikának? Másfelől azonban az erjedési chemia több fontos iparágnak képezi alapját. Ez iparágak tökéletesbitésüket szintén a vegyészről várják.

E tényekkel szemben nem állitunk e téren elég embert sorompóba. Tankönyveink az erjedési chemiát csak futólag érintik. A fiatalság nem nyer elegendő impulsust arra, hogy e tudományt specialiter cultiválja. Ezért azt hiszem, hogy valami kis részben hézagot pótlók, ha e helyen az erjedési elméletekről egy és mást elmondok.

Az erjedési vegyfolyamatok már a rég elmúlt időkben magokra vonták a természetvizsgálók figyelmét. A vegytan történetének mindenik korszakában találhatunk följegyzéseket, melyek a mellett tesznek tanuságot, hogy alig volt nevesebb természetvizsgáló, ki e titokzatos tüneményeknek magyarázatát adni ne igyekezett volna. Ez természetes is. Az erjedési vegyfolyamatok az ember háztartásában szerepet játszanak már az idő óta, melyre a történelem még valami kis világot tud vetni.

Hogy az alchimisták korszakában az erjedési tünemények már behatóbb vizsgálatok tárgyát képezték, bizonyítja az a körülmény, hogy a „fermentum“ kifejezést ez időnek köszönhetjük. Az e tekintetben fönnmaradt följegyzések azonban annyira hiányosak, hogy tisztább fogalmat az alchi-

misták nézeteiről egyáltalán nem alkothatunk. Az erjedési processust „megtisztulási“ folyamatnak tekintették, miközben az Alkohol az anyagból tisztátalanságait hátrahagyva, kiválik.

A jatrochemia idejében az erjedést illetőleg már jóval tisztultabb nézetek kerülnek a fölszínre. Libavius az erjedést és rothadást rokon vegyfolyamatnak tekinti. Oly állítás, mely csak a mai időben emelkedett teljesen érvényre. Becher szerint az erjedés által a testek megjavulnak, a rothadás által megrosszabbulnak. Ez időszakból a legtöbb figyelmet Willis angol orvos nézetei érdemelnek. Willis minden életfolyamatot fermentumhatás eredményének tartott. Szerinte a betegségek sem egyebek, mint rendellenes erjedési tünetmények. E nézet helyessége mellett csak a mai tudomány tesz tanúságot, bár Willis 1659-ben „Diatrise de Fermentatione“ című értekezésében megörökítette e mély belátásról tanuskodó elméletét.

Valamint az összes chemiai ismereteknek a phlogiston-elmélet adja meg az impulsust arra, hogy tudományyá tömörüljenek, úgy az erjedési tünetmények is a phlogiston-elmélet genialis megalapítója, Stahl által foglaltatnak össze egy oly egészszé, minek szétदारabolására, megsemmisítésére idő és e téren való kutatás, vizsgálódás volt szükséges. Stahl „Zymotechnica fundamentalis“ című munkájában írta meg az erjedési tünetnyekről szóló nézeteit. Stahl szerint az erjedés benső mozgása a testeknek, minek hatása következtében ezek alaprészeikre esnek szét és az elvált részek új vegyületekké alakulnak át. A mozgás közvetítője a víz. Stahl szerint egy rothadásban levő anyag egy más testben, mivel a benső mozgás már sajátja, mozgását átszármasztatva, igen könnyen impulsust adhat a romlásra. Mint később látni fogjuk, ez elmélet új életet nyert a Liebig-féle hypothesisben.

Az új chemia korszakában Lavoisier alkotásai az erjedési chemiát sem hagyják érintetlenül. Liebig föllépéseig különösen Fabroni és Schwann igyekeznek kísérleteik és ezek alapján föllállított elméleteik által fényt vetni az erjedési tünetnyekre. 1787-ben a florenczi akademia Fabroninak az erjedésről szóló munkáját pályadíjjal jutalmazza. E munka valóban éles elméjű, mély belátással bíró természetvizsgálónak a műve. A benne kifejezést nyert nézetek egy része még ma is érvényben van, vagy legalább is a tudomáynak, bár kétely fér hozzá, még nem sikerült megdöntenie. Fabroni az erjedési vegyfolyamatokat tisztán a vegytan körébe tartozóknak tekinti. Elméletének basisát egy kísérlet képezi, mely szerint sikerült neki sikerrel czukoroldatokban az erjedést megindítani. A sör élesztőjét azonosnak tartja a gabona fehérynyszerével, a sikkérel. Magától értetődik, hogy Fabroni még sejtelmével sem bírt annak, hogy az erjedési kísérletek mily elővigyázatot igényelnek. A Szénsav szerinte nem az erjedő anyagból áll elő, hanem a fermentumból, mi az erjedés oka. Az Alkohol a lepárlás közben áll elő az elejedd anyagból.

Lavoisier ama korszakot alkotó fölfedezése következtében, hogy az égésnek az Éleny az oka, a természetvizsgálók sok tünemény előállítását az Élenynyel igyekeznek kapcsolatba hozni. Thénard, Gay-Lussac a képviselői ez iránynak. Különösen Gay-Lussac-nak sikerül több olyan kísérletet tennie, melyek a tudomány akkori állása szerint igen nyomós érvet szolgáltatnak azon állításához, hogy az erjedésnek Éleny az oka. Gay-Lussac e nézetét támogatja Appert ama fölfedezése, hogy különben könnyen rothadásnak induló anyagok légmentesen elzárva, a romlástól megmenthetők. Imeretes volt továbbá az a tény, hogy a Kénessav az erjedést meggátolja. Tudva volt az is, hogy a Kénessav az Élenynyel erélylyel egyesül. E két tényből Gay-Lussac elméletének hívei azt a következtetést vonták, hogy csakis az Éleny lehet az erjedés okozója. A Kénessav azért gátolja az erjedést, mivel az anyag környezetéből az Élenyt elvonja.

Fourcroy szerint az erjedés megindítására elégséges a vegyületekben az egyensúlyt megbontanunk. Az élesztő bomlásnak indult anyag és oly testekkel összehozva, melyek a szétesésre hajlandósággal bírnak, az erjedés rugójául szolgálnak.

Ez állítással szemben Gay-Lussac elmélete általános fölkarolásra talál. Csakis Schwann kísérletei okozhatták volna romlását ez elméletnek, ha egyáltalán azok azon elismerésben részesülnek, mint a milyenre méltán igényt tarthattak volna. Schwann fontos kísérleti eredményei mellőztettek azonban a tudós világ részéről, mint figyelmen kívül hagyattak Erxleben, Cagniard de Latour, később Turpin azon nézetei, hogy az élesztő növényi organismus és az erjedésnek egyedüli oka.

Leuwenhoek már 1680-ban teszi azon észleletet, hogy a sörélesztő gömbalakú test és másfél századnak kellett elmulnia, míg a természetvizsgálók az élesztőre ujjalag figyelmet fordítanak. Schwann sem azon célból tanulmányozza az élesztő tulajdonságait, hogy az erjedési tünetmények titkait föltárja. Nagyfontosságú kísérleteihez a rugót az a gondolat adja, hogy bizonyítsa, vagy megczáfolja azt a sokat vitatott kérdést, mely kora tudósait két nagy pártra szakította és a mi abban állott, hogy lehetséges-e teremteni? Az élet legegyszerűbb alakjában, a mikroorganismuszokban nyer kifejezést, mi sem természetesebb tehát, hogy tudósaink a teremtés munkáját ezeken akarták megkezdeni. Schwannnak sikerült kimutatnia, hogy tiszta Élenyben vagy levegőben az erjedésre képes anyagok semmi változást sem szenvednek; megváltoznak azonban, ha a levegő izzítás által meg nem tisztítatik. Schwann e kísérleteiből azt következtette, hogy az erjedésnek oka azon szabad szemmel nem látható apró testekben keresendő, melyeknek a közönséges levegő mindig hordozója. Megvizsgálja az erjedésben levő bort és abban a sörélesztővel hasonló organismusokat fedez föl és végül kimondja, hogy az erjedés oka e parányi növényi

szervezetekben keresendő. E nagy horderővel bíró fölfedezések azonban a helyett, hogy a további kutatásra ösztönözték volna a természetvizsgálókat, gúnytárgyaivá váltak. Egyesek nem is tartózkodtak a kor, S c h w a n n fölfedezéseivel szemben foglalt álláspontjának kifejezést adni és egy gúnyirat S c h w a n n mikroszkopiai szervezeteit állatoknak nevezi, melyek a cukrot megeszik és helyette Szénsavat tesznek szabaddá és annyira falánkok, hogy miután a cukrot mind elfogyasztották, egymást falják föl.

Mindennek daczára az a nézet, hogy az erjedés okozója növényi szervezet, M i t s c h e r l i c h, M u l d e r és mások kísérletei alapján mind tágabb körben talál fölkarolásra, és végül P a s t e u r korszakot alkotó fölfedezései által teljes diadalra jut. Addig azonban, míg ez történik, e tisztultabb ideáknak egy hatalmas elmélettel kellett megküzdeniök, minek erejét különösen az adta meg, hogy a L i e b i g nevéhez fűződött.

A L i e b i g-féle elmélet szerint az erjedésre képes testek constitutiójokban könnyen megingathatók és szétesésükre impulsust adhat minden oly test, mely maga is bomlásban van. Ez utóbbinak molekulái mozgásukat átviszik az előbbiekre és ezáltal összetételüknek megváltoztatására kényszerítik őket. Az élesztő, mint egyike azon testeknek, melyek könnyűséggel rothadásnak indulnak, bomlás közben tömegeinek mozgását átadja a czukor molekuláinak és ezáltal szétesésre készíti. Az erjedés nem egyéb, mint rothadási vegyfolyamat, melynek rothadási processus a megindítója. L i e b i g számtalan és számtalan példát tudott fölhozni elmélete mellett, mi könnyen fölfogható és átlátszó volta miatt a vegyészek nagy részénél gyors fölkarolásra talált, bár egyes tények, ha a kellő elismerésben részesülnek, korábban tarthatatlanná tették volna a theoriát, mint a mily nagy időköz volt szükséges arra, hogy alapjában megrázkódjon. L i e b i g szerint az élesztő semmi szerepet sem játszik az erjedés vegyfolyamatában és azokat, kik az erjedés okát az élesztőben keresték, iróniával hasonlítja a gyermekhez, ki a víz folyásának okát a malom kerekeinek forgásában látja.

L i e b i g elmélete P a s t e u r classicus kísérletei következtében rommá hull össze. P a s t e u r bizonyítja be először, minden kétséget kizárólag, hogy az erjedésnek mikroorganizmusok az okozói és ez által az e téren való kutatást egészen más irányba tereli. P a s t e u r a kísérleteiből vonható következtetések alapján az erjedési tünetényeket a következőleg magyarázza: Minden növény, így az alsóbb rendű gombák is, életük fenntartására Élelyt szükségesnek és Szénsavat tesznek szabaddá. Az alsóbbrendű gombáknak azonban egy csoportja, míg a többi növények csakis szabad Élelyt képesek fölhasználni, szabad Élely hiányában, könnyen fölbontható anyagokból is elvonhatják az életük fenntartására szükséges Élelyt. Az élesztőgomba ebbe a csoportba tartozik. A levegőtől elzárva, Élelyszükségletének fedezésére elbontja a cukrot. Ha a levegő Élelye azonban ren-

delkezésére áll, erjedést egyáltalán nem okoz. Pasteur elmélete nagy feltűnést keltett és csakhamar több tudós részéről támogatásra talált. Rees, ki az élesztő physiológiájának tanulmányozása által szerzett magának elévülhetetlen érdemeket, bizonyítja, hogy az élesztőgomba (*Sacharomyces cerevisiae*) Élénny jelenlétében más módon is szaporodik, mint Élénnytől elzárva és kísérleteiből ő is azt a következtetést vonja, hogy az élesztő erjedést csakis abban az esetben okoz, ha Élénnytől elzárva az élete fenntartására szükséges Élénny az őt környező, erjedésre képes anyagokból kénytelen nyerni.

Másfelől azonban Pasteur elmélete több oldalról beható kritika alá vététt és Nägeli azt teljesen elvetendőnek tartva, egy új elméletet állít föl, mely, mint az olvasó az alábbi rövid ismertetésből kiveheti, az összes erjedési tünetenyeket felöleli, de arra, hogy e tünetenyekre újabb fényt vessen és a kutatási módszereket más irányba terelve, a tudomálynak lendületet adjon, nézetem szerint nem alkalmas.

Pasteur elméletével szemben Nägeli egy oly tényt állít föl, mely a tudomány jelen állása szerint az élenyelvonási elméletbe nemcsak hogy be nem illeszthető, hanem azzal szemben határozottan ellentmondó állást foglal el. Az erjedési vegyfolyamatoknak a legtöbb esetben az Eczetaether képződés is kísérője. Az Eczetaether előállása csakis úgy képzelhető, hogy az Eczetsavgombák által producált Eczetsav az élesztő által előállított Alkohollal *in statu nascendi* találkozik, minek következtében kénytelenek vagyunk fölteni, hogy az Eczetaether Alkoholból és Eczetsavból egy oly ponton áll elő, hol összetevői oly közelségben vannak egymáshoz, hogy tömecs-vonzásaik érvényre tudnak emelkedni. Az Eczetsav képződésére azonban az Élénny föltétlenül szükséges, tehát az Alkohol előállító élesztősejtnek oly atmosphaerában kell lennie, melyben Élénny is van. Pasteur elmélete szerint azonban Élénny jelenlétében az élesztő erjedést nem okoz. Nägeli a fentebbiek alapján a Pasteur elméletét tarthatatlannak ítélve, az erjedési tünetenyeket a következőleg igyekszik megmagyarázni.

Az erjedés nem egyéb, mint az élesztősejt élő plasmáját alkotó vegyületek tömecssei mozgásának átvitele az erjedő anyagra, miáltal ez utóbbi, miután tömecsseinek egyensúlyállapota megzavartatott, más vegyületekre esik szét. E mozgásátvitel közben a plasma vegyületei változatlanul maradnak. Nägeli elmélete, mint azt maga is beismerni kénytelen, nagyon hasonlít a Liebig-féle theoriához. A hasonlatosság valóban oly nagy, hogy Liebig, ha az élő sejt szerepét az erjedésben elismerte volna, nagy valószínűséggel elméletét a Nägeli fölfogása szerint módosította volna. Nägeli elmélete azonban még közelebb rokonságban áll a „vegyészek fermentumtheoriájával“, mi több oldalról az erjedésre is átvitétt. A fermentumtheoria értelmében a Kénsav pl. tömecsseinek mozgását átadja az őt környező Dextrin-moleculáknak és az ezeket alkotó atómkokat az egyen-

súly megzavarása által más csoportosulásra kényszeríti. A Kénsav e közben nem változik.

Traube, Hoppe-Seyler ugyanily értelemben magyarázzák az erjedési tüneteményeket is. A sejtben levő vegyületek ugyanolyan szerepet képesek játszani, mint a fentebbi példában a Kénsav.

Mint ezekből látható, Nägeli elméletében újat vajmi keveset mond, ezért az erjedési tüneteményekre újabb világot sem tud vetni, bár tagadhatatlan, hogy elméletével azok könnyűséggel megmagyarázhatók. Így pl. ismeretes dolog az, hogy egy közegben, mely többféle erjedési fermentumnak nyújthat termékeny talajt, mindig az a fermentum emelkedik érvényre, a melyik leghamarább tért hódított a maga számára. Ott, a hol már fermentumok léteznek, mástéle fermentum, bár számára még mindig alkalmas a talaj, csak nehézséggel képes életét fönttartani. Nägeli e tüneteményt következőleg magyarázza meg. A sejt plasmájának mozgása egy bizonyos háttárig kifelé is hat és nemcsak a sejt közvetlen közelében levő tömecskekre. E mozgás, mivel nem ugyanaz a különböző fermentumoknál, gátolja a másnemű fermentumokat munkájokban.

Az elméletek értékét mindenesetre az szabja meg, hogy mennyire képesek a tudomány által föltárt kísérleti tényeknek magyarázatot adni. Minél kevesebb azon tényeknek a száma, melyek az elmelet keretében helyet nem találhatnak, annál nagyobb az illető elmélet létjogosultsága. Másfelől azonban, ha az elmélet bizonyos határokon túllépve, a kísérleti basist nélkülözve, oly nagy kört ír le, hogy minden elképzelhető tünetemény, kísérleti tény kényelmesen megfér benne, nem felel meg ama feladatának, mely a tudomány előbbrevitelére való impulsus adásában áll, és a fényből, mivel bármely tény részt követelhet magának belőle, az egyes tüneteményekre kevés világ vetődik. Nägeli elméletének ez a hibája.

Ez a rövid vázlata azoknak az elméleteknek, melyek segítségével az erjedési tüneteményeket megmagyarázni akarták a múltban és a melyekkel valami kis fényt vetnek e titokzatos tüneteményekre a jelenben. Mint az olvasó láthatja, maga az erjedési elmélet Stahl idejétől a jelen időkig alapjában keveset változott, haladott. És ennek okát abban a körülményben is kell keresnünk, hogy a tudományok ez ágánál kevés a munkaerő. Kevés különösen a vegyészek részéről, bár az erjedési chemia a technológiának egyik szakaszát alkotja, bár csakis a vegyészszel karöltve érheti el az orvos azt az eredményt, melyet az emberiség e tudománytól vár.