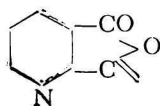


O reakčných podmienkach chinolinoylového anhydridu a semitiokarbazidu

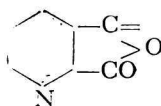
JAROMÍR HÁDÁČEK

O kondenzačnej schopnosti anhydridu kyseliny chinolinovej s rôznymi látkami som písal v Časopise českých lekárnikov 1947.

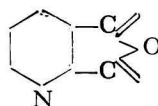
V tomto príspevku budem sa zaoberať niektorými podmienkami reakcie látok uvedených v nadpise. U anhydridu chinolinoylového môžu prichádzať v úvahu celkom tri formy:



α -izo-forma



β -izo-forma



n -di-forma

Pri kondenzáciách sa zistilo, že kyslík v polohe α sa odštiepi skôr, ako v polohe β . Keďže táto kondenzácia je odvislá na celom rade podmienok, venoval som pozornosť prostrediu, ktoré ovplyvňuje reakčnú rýchlosť, ďalej katalyzátorom, množstvu, v akom sú tieto látky schopné reagovať a nakoniec identifikácii získaných produktov. Do reakcie sa uviedly všetky složky v ekvimolekulárnych pomeroch a pri kondenzáciách sa použily tieto spôsoby:

- kondenzácia tavením,
- kondenzácia v prostredí amoniakálnom,
- kondenzácia v prostredí ľadovej kyseliny octovej,
- kondenzácia v prostredí ľadovej kyseliny octovej pri použití CuO ako katalyzátora,
- kondenzácia v prostredí benzenu a toluenu.

Pre orientáciu kondenzácie, urobenej tavením, vykonala sa termická analýza na sledovanie závislosti času a teploty, ako aj na získanie predpokladu pomeru reagujúcich složiek.

Získané nové látky boli vo všetkých prípadoch verifikované a v záujme posúdenia štruktúry urobily sa aj röntgenogramy.

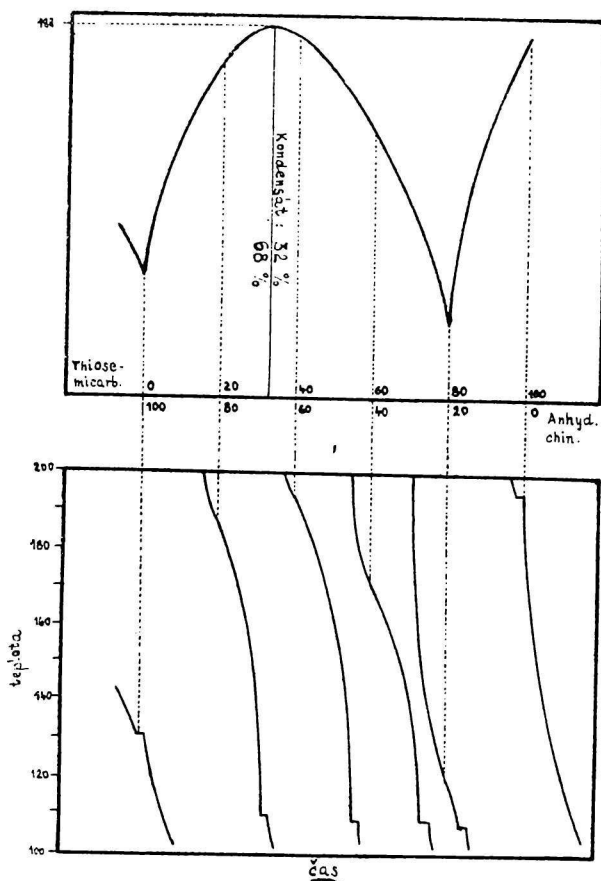
Časť pokusná.

Kondenzácia urobená tavením:

Na zistenie reagujúcich látok urobila sa termická analýza a podľa grafu č. 1, získaného analýzou, môže sa predpokladať pomer reagujúcich látok.

Do reakcie sa teda uviedly složky v ekvimolekulárnych pomeroch tavením a to tak, že dobre rozpráškovaná a dobre premiešaná

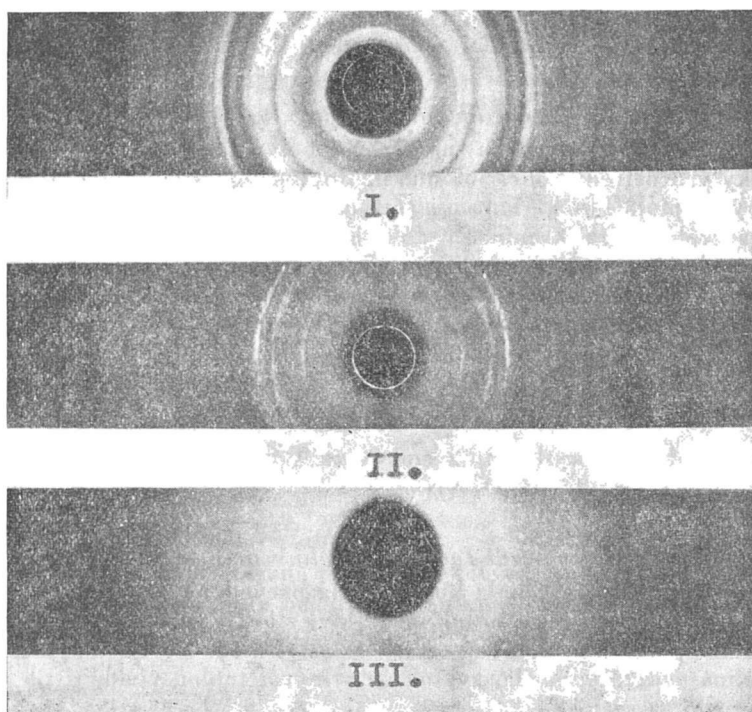
smes sa zohrievala na 193° a za nie častého miešania sa udržiavala pri tejto teplote asi 1 hod. Po skončenej reakcii a po vychladnutí



Obr. 1

dostal som látku, ktorá bola kávovohnedo zafarbená a pripomínala živicu. V prechádzajúcom svetle bola červenohnedá, krehká, lesku skleneného a v tenkých vrstvách, pokiaľ úplne neztuhla, javila interferenciu svetla. Z tejto látky sa alkoholickým vylúhovaním za tepla získal extrakt zafarbený červenohnedo, z ktorého potom bol získaný produkt zamatovohnedý, ktorý, ako sa zdalo, bol amorfný. Zohriatím topil sa pri 267—268°. Látka sa dobre rozpúšťala v pyridine, za tepla potom v ľadovej kyseline octovej, zatiaľ čo v alkoholoch celkom málo; v acetone a v ostatných bežných organických rozpusti-
dlách je prakticky nerozpustná.

O tom, že látka po prekryštalovaní bola získaná v amorfnom stave, svedčí skutočnosť, že látka nejaví tzv. orientáciu molekúl,



ktorá by spôsobila difrakciu lúčov röntgenového svetla, charakteristickú pre habitus kryštalický.

Spektroröntgenogramy sa urobili v komôrke s priemerom 5,61 cm s použitím zosilňovacej fólie pri napätí 1,8 kW, intezite prúdovej 33 mA a expozícii 17 min. Pre prehľad sa uvádzajú röntgenogramy:

- I. anhydridu kyseliny chinolinovej,
- II. semitiokarbazidu,
- III. získaného kondenzačného produktu.

Analýza:

3,57 mg látky poskytlo 0,61 cm³ N za T = 20°, tl. b. = 733 mm Hg

3,41 mg látky poskytlo 0,625 cm³ N za T = 20°, tl. b. = 734,2 mm Hg

Vypočítané pre: C₁₅ H₇ O₄ S N 19,82% N

Nájdene: 1. 19,12% N

2. 19,71% N

Keďže popri dusíku bola v látke kvalitatívne dokázaná síra, jej stanovenie sa vykonalo podľa Messingera.

Analýza:

0,0405 g látky poskytlo 0,2630 g BaSO₄

0,0564 g látky poskytlo 0,3715 g BaSO₄

Vypočítané pre: C₁₅ H₇ O₄ N₅ S 9,07% S

Nájdené:	1.	8,92% S
	2.	9,05% S

Kondenzácia v prostredí amoniakálnom.

V ekvimolekulárnych pomeroch boli kondenzované obidve složky v prostredí konc. amoniaku. Roztok bol priehľadný, žltastej farby. Teplota kúpeľa bola podstatne snižená na 42° a celá kondenzácia prebehla za 30 min. Produkt bol získaný tak, že amoniakálny roztok kondenzátu sa zriedil vodou, amóniak bol odparený, roztok sa znovu zriedil a znovu odparil do sucha. Odparok bol extrahovaný zriedeným metanolom, zahustený a ponechaný kryštalizovať. Po dlhšej dobe sa vylúčil produkt farby hnedej, ktorý sa po bežných operáciách analyzoval.

Analýza:

7,9 mg látky poskytlo 1,42 cm³ N za T = 22°, b. tl. 731 mm Hg
 Vypočítané pre: C₁₅ H₇ O₄ S N 19,82% N
 Nájdené: 19,91% N

Kondenzácia v prostredí ľadovej kyseliny octovej nad 100°.

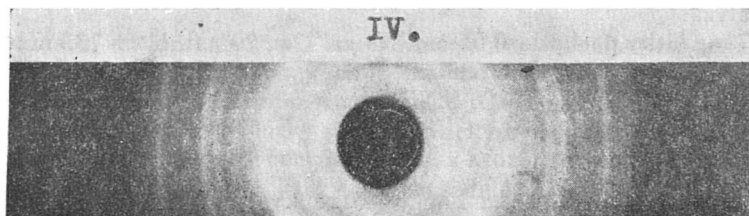
V tomto prípade bola kondenzácia prevedená zasa v ekvimolekulárnych pomeroch, a to tak, že obidve složky, rozpustené za tepla v ľadovej kyseline octovej, varily sa asi 1 hod. Po vychladnutí sa kyselina octová odparila, zvyšok sa vymýval teplou vodou a po odfiltrovaní sa vysušil.

Po prekrýštalovaní z alkoholu získala sa látka farby hnedej, skleneného lesku, ktorá sa analyzovala:

Analýza:

5,51 mg látky poskytlo 1,15 cm³ N za T = 20° b. t. 742 mm Hg
 Vypočítané pre: C₁₃ H₁₁ O₂ S N₅ 23,25% N
 Nájdené: 23,17% N.

Z toho je zrejmé, že pri tejto reakcii nastala zároveň dekarboxylácia, takže získaný kondenzát sa, prirodzene, podstatne líši od prvého, lebo tento je nikotinoylsemitiokarbazid. (IV.)



Spektroröntgenogram bol urobený pri analogických podmienkach ako v prípadoch predchádzajúcich.

Obdobným spôsobom vykonala sa kondenzácia v ľadovej kyseliny octovej za použitia katalyzátora CuO a kovového Al, ale čas na reakciu potrebný, ako sa zistilo, sa týmto vôbec nezmenil.

Kondenzácia v prostredí benzenu a toluenu.

Vyskúšaná bola aj kondenzácia v prostredí benzenu a toluenu, ale v týchto inertných prostrediach látky neprejavovali ochotu k reakcii.

Príprava acetylchinyolsemikarbazidu.

Pôvodný produkt bol acetylovaný a po prekryštalovaní z metanolu získal sa produkt farby hnedej, skleneného lesku. Zohrievaním menil sa tak, že pri 200° látka začala tmaviť a pozvoľna stekala po stenách až do 225°. Ďalším zvyšovaním teploty sa už látka viacej nemenila.

Analýza:

0,4470 g látky spotrebovalo 9,7 cm³ KOH n/10 (log. f. 0,00527)

0,4281 g látky spotrebovalo 9,3 cm³ KOH n/10 (log. f. 0,00527)

Vypočítané pre: C₁₇H₉O₅S N₅ 10,89% acetylu

Nájdené: 1. 9,45% acetylu

2. 9,46% acetylu

Príprava Ag-soli kondenzátu.

Za tepla bola srážaná strieborná soľ v alkoholickom prostredí a po dlhšom čase bola odsatá a vysušená. Získaná bola vo forme hnedastej látky, bez zápachu, zohriatím sa pri 234° sbaľujúcej a pri 243° sčernajúcej.

Analýza:

0,1166 g látky spotrebovalo 2,4 cm³ n/10 NH₄CNS (log. f. 0,01231)

0,1415 g látky spotrebovalo 2,95 cm³ n/10 NH₄CNS (log. f. 0,01231)

Vypočítané pre: C₁₅H₆O₄S N₅ Ag 23,44% Ag

Nájdené: 1. 22,84% Ag

2. 23,14% Ag

Príprava acetylovaného nikotinyolsemitiokarbazidu.

Bežným spôsobom bola prevedená acetylácia a ako konečný produkt získal sa acetylderivát čokoládovhnedej farby.

Analýza:

0,0416 g látky spotrebovalo 3 cm³ KOH n/10 (log. f. 0,00000)

Vypočítané pre: C₁₉H₁₇O₅S N₅ 30,21% acetylu

Nájdené 31,02% acetylu

Príprava Ag-soli kondenzátu.

Z roztoku alkalickéj soli kondenzátu bola pripravená strieborná soľ farby tmavohnedej.

Analýza:

0,1176 g látky spotrebovalo 5,6 cm³ NH₄CNS n/10 (log. f. 0,01231)

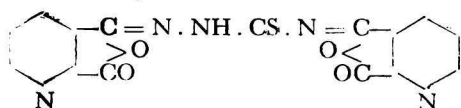
Vypočítané pre: C₁₃H₈O₂S N₅ Ag₃ 52,04% Ag

Nájdené: 52,85% Ag

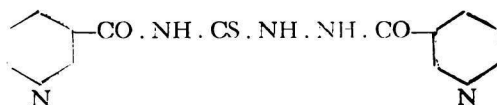
Z á v e r.

Študovaly sa podmienky kondenzácie anhydridu chinolinoylového a semitiokarbazidu a vplyv prostredia. Izolované boly ^β-izo-

dichinolinoylsemitiokarbazid a dinikotinoylsemitiokarbazid, ktoré
boly identifikované.



β -izo-dichinolinoylsemitio-
karbazid



dinikotinoylsemitiokarbazid

*Ústav organickej chemie
Prírodovedecké fakulty Masarykovy university,
Brno.*

**The reaction conditions of the condensation of the quinolinic
anhydride and semithiocarbazide.**

Summary.

In this work conditions were studied for the condensation of the quinolinic anhydride and semithiocarbazide; the influence of the medium was also investigated. Under the influence of different media amorphous β -iso-diquinolinoylsemitioicarbazide and crystalline dinicotinoylsemitioicarbazide were prepared from the same constituents.

*Institute of Organic Chemistry
of the Masaryk University, Brno.*

Koordinácia jednomocných alkoholov, éteru alebo acetonu k vodíkovému ionu.

BLAHOŠLAV STEHLÍK

I. Úvod.

Sýtenie metanolu, etanolu, propanolu, butanolu a oktanolu chlorovodíkom pri teplotách až do 100° nad ich bodom topenia ukazuje podľa G. K o h n a ¹⁾ na tvorenie molekulových slúčenín typu $ROH \cdot HCl$. Aj roztoky alkoholov v kvapalinách, ktoré samy HCl prakticky nerozpúšťajú (napr. v benzéne), rozpúšťajú HCl v množstve, ktoré je ekvimolárne s množstvom alkoholu.

Naproti tomu E. H. Archibald a D. McIntosh ²⁾ zistili na krivkách topenia v sústave propanolu s HCl aj molekulovú slúčeninu $C_3H_7OH \cdot 5HCl$. Podobnou termickou analýzou sústavy éteru alebo acetonu s HCl našiel M. Hirai ³⁾ iba slúčeniny $(C_2H_5)_2O \cdot 2HCl$ a $(CH_3)_2CO \cdot HCl$, zatiaľ čo D. McIntosh ⁴⁾