

Infravörös színkép: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 1735 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$)
2222 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{N}$)

2-[2,2,4,4-Tetra-(etoxi-karbonil)-butil]-6,7-dimetoxi-tetrahidro-izo-kinolin (V)

A III immóniumsót (1,00 g, 1,75 mmól) 15 ml etanolban oldottuk és katalizátor (8% Pd/C) jelenlétében hidrogénezünk. Az elméleti mennyiségű hidrogén elfogyasztása után (~90 perc), a katalizátort szűrtük, a szüredéket bepároltuk, a maradékot 5 ml vízben oldottuk és 10%-os szóda-oldattal lúgosítottuk ($\text{pH} = 11$). A kezdetben olajos, később megszilárduló kristályokat leszívattuk, vízzel mostuk és szárítottuk. Az ily módon nyert anyagot (0,60 g) ötszörös mennyiségű petroléterből kristályosítva 0,55 g (58,8%), 66–67 $^{\circ}\text{C}$ -on olvadó, fehér kristályos V származékhoz jutottunk.

Analízis ($\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_{10}$, 537,59):
Számított: C: 60,32%, H: 7,31%, N: 2,61%
Talált: C: 60,23%, H: 7,37%, N: 2,67%

Ultraibolya színkép: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Metanol}}$: 284 nm ($\lg \epsilon = 3,583$)
Infravörös színkép: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 1735 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$)

1,1,3,3-Tetra-(metoxi-karbonil)-9,10-dimetoxi-1,2,3,4,6,7-hexahidro-11bH-benzo(a)kinolizin (IIa)

A IIb észter előállításának mintájára (1. reakció) reagáltattunk I izokinolin-származékot malonsav-dimetilészterrel. Kitermelés: 81,8%, Op.: 152–153 $^{\circ}$ (metanolból).

Analízis ($\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_{10}$, 479,47):
Számított: C: 57,61%, H: 6,10%, N: 2,92%
Talált: C: 57,48%, H: 5,95%, N: 2,89%

Ultraibolya színkép: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Metanol}}$: 286 nm ($\lg \epsilon = 3,673$)
 $\lambda_{\text{max}}^{\text{HCl}}$: (70 $^{\circ}\text{C}$ -on 10 percig történő melegítés után)
248 nm ($\lg \epsilon = 4,127$)
319 nm ($\lg \epsilon = 4,021$)
376 nm ($\lg \epsilon = 4,012$)

Infravörös színkép: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 1742 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$)
NMR-színképet I. az I. ábrán.

Ugyancsak a IIb észter előállításának mintájára készítettük el az I. táblázatban összefoglalt, eddig ismeretlen benzo(a)kinolizidin-származékokat.

A reagensek mind leírt termékek voltak, kivéve a malonsav-triklór-etilésztert, amelyet az alábbiak szerint állítottunk elő.

Malonsav-di-(2,2,2-triklór-etil)-észter

Malonsavat (6,30 g, 60,6 mmól) és 2,2,2-triklór-etanol (27,00 g, 181 mmól) benzolban (50 ml) forraltunk 1 ml konc. kénsav jelenlétében, vízfürdőn. A képződő vizet azeotrop desztilláció segítségével folyamatosan eltávolítva, 2 óra után az oldatot jeges vízre öntöttük, benzollal extraháltuk. A benzolos fázist 5%-os szódaoldattal mostuk, szárítottuk, bepároltuk és a maradékot vákuumban fracionáltuk, amikoris 12,7 g (57,2%) színtelen, jellemző szagú folyékony termékhez jutottunk. Fp.: 178–179 $^{\circ}$ (16 mm); $n_D^{20} = 1,4948$.

Az UI felvételek Unicam SP-700-as, az IV felvételek Perkin-Elmer 221 G, az NMR felvételek pedig J. N. M.-C.-60-as készüléken készültek.

Összefoglalás

Új módszert dolgoztunk ki az egyébként nehezen hozzáférhető 1,1,3,3-tetrasubsztituált benzo[a]kinolizidinek előállítására 3,4-dihidro-izo-kinolin-származékok, formaldehid és aktív metilén-csoportot tartalmazó vegyületek egyidejű reakcióbevitelének útján. A keletkezett termékek szerkezetét kémiai és fizikai eszközökkel bizonyítottuk.

The chemistry of heterocyclic pseudobasic aminocarbinols, XXXIII. A new method of constructing the benzo[a]quinolizidine skeleton. L. Töke, Gy. Kalas and Cs. Szántay

A new method has been developed for the synthesis of 1,1,3,3-tetrasubstituted benzo[a]quinolizidines which are hardly available by other methods. The new convenient synthesis consists in the simultaneous reaction of a 3,4-dihydroisoquinoline derivative, formaldehyde and a compound containing an active methylene group. The structures of the prepared derivatives have been proved by chemical and physical methods.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1967. VI. 20.

A hidrogén- és hidroxidion vándorlási mechanizmusáról, VIII.

Glicerín-víz-elegyek összetételének és a hőmérsékletnek hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl elektromos vezetőképességére és viszkozitására 5 és 25 $^{\circ}\text{C}$ -on

ERDEY-GRÚZ TIBOR és KUGLER ELVIRA

Az ionvándorlás mechanizmusának a tanulmányozásával kapcsolatban néhány elektrolit vezetőképességének egy, valamint kétértékű alkoholok és víz elegyeiben való vizsgálata¹⁻³ folytatásaként az alábbiakban glicerín mint háromértékű alkohol és víz elegyeiben végzett méréseinkről számolunk be.

Glicerín-víz-elegyekben oldott HCl vezetőképességét mintegy 35 mól-% glicerintartalomig

¹ Erdey-Grúz T., Kugler E. és Reich A.: Magy. Kém. Folyóirat, 63. 242. 1957.

² Erdey-Grúz T., Kugler E. és Hidvégi J.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 114. 1959.

³ Erdey-Grúz T., Kugler E. és Hidvégi J.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 152. 1959.

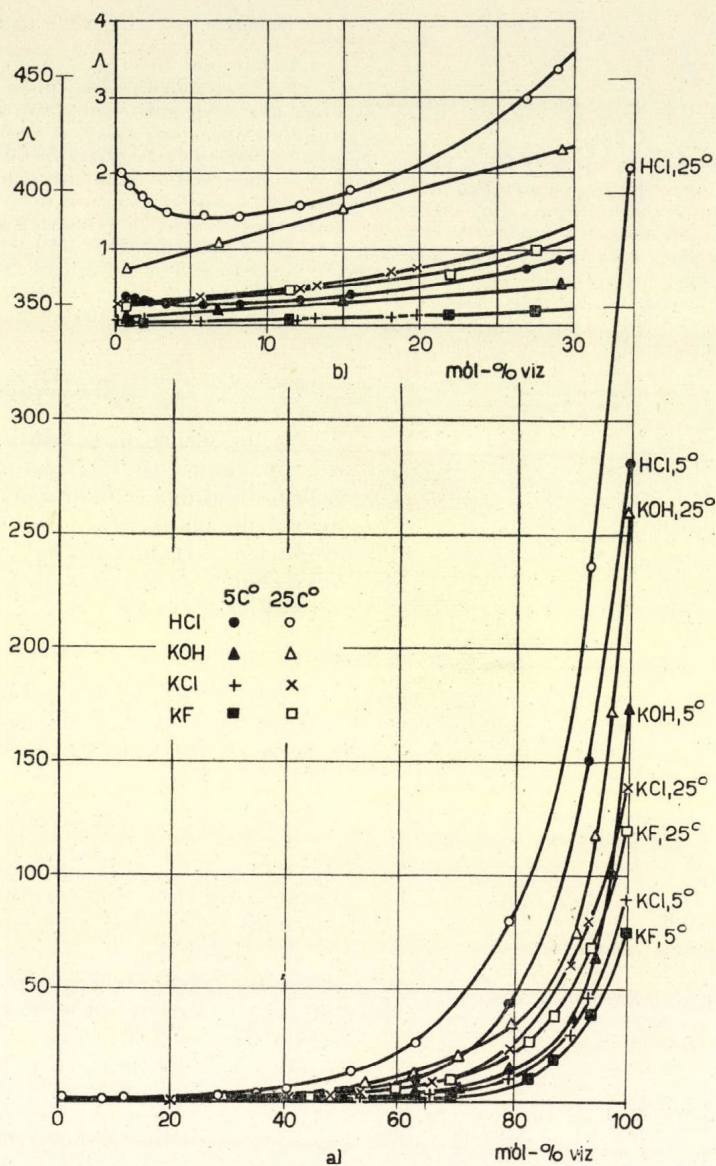
Dnyeprov,⁴ Conway és munkatársai,⁵ valamint Woolf⁶ tanulmányozta. KCl vezetőképességét glicerínben és glicerín-víz elegyekben Accascina és d'Aprano⁷ határozta meg. Ezek az adatok azonban nem elégségesek a prototrop vándorlási mechanizmus rendszeres tanulmányozására, ezért az előző közleményekben vázolt szempontok alapján meg-

⁴ A. Ф. Днепров: Учение Записки, ЛГУ 40. 19. 1939.

⁵ B. E. Conway, J. O'M. Bockris and H. Linton: J. Chem. Phys., 24. 834. 1956.

⁶ L. A. Woolf: J. Phys. Chem., 64. 500. 1960.

⁷ F. Accascina, A. D'Aprano e M. Goffredi: Ricerca Sci., 34. (II-a) 443. 1964.



1. ábra

HCl, KOH, KCl és KF ekvivalens vezetőképessége glicerin-víz-elegyekben, 0,01 n koncentrációban 5 és 25 C°-on a víztartalom függvényében

mértük glicerin-víz-elegyekben oldott HCl, KOH, KCl és KF vezetőképességét és viszkozitását 0,01 n koncentrációban 5 és 25 C° on.

Kísérleti rész

Az oldatok vezetőképességét és viszkozitását az előző közleményekben leírt berendezésekben mértük. Az oldott anyagokat a közölt módon tisztítottuk^{1, 2}.

A glicerin tisztítása az analitikai minőségű kiindulási anyag ismételt vákuumfrakcionált desztillációjával történt. Az ily módon nyert glicerin fajlagos vezetőképessége $8-10 \cdot 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ volt. Víztartalmát Fischer-reagenssel határoztuk meg.

Kísérleti eredmények

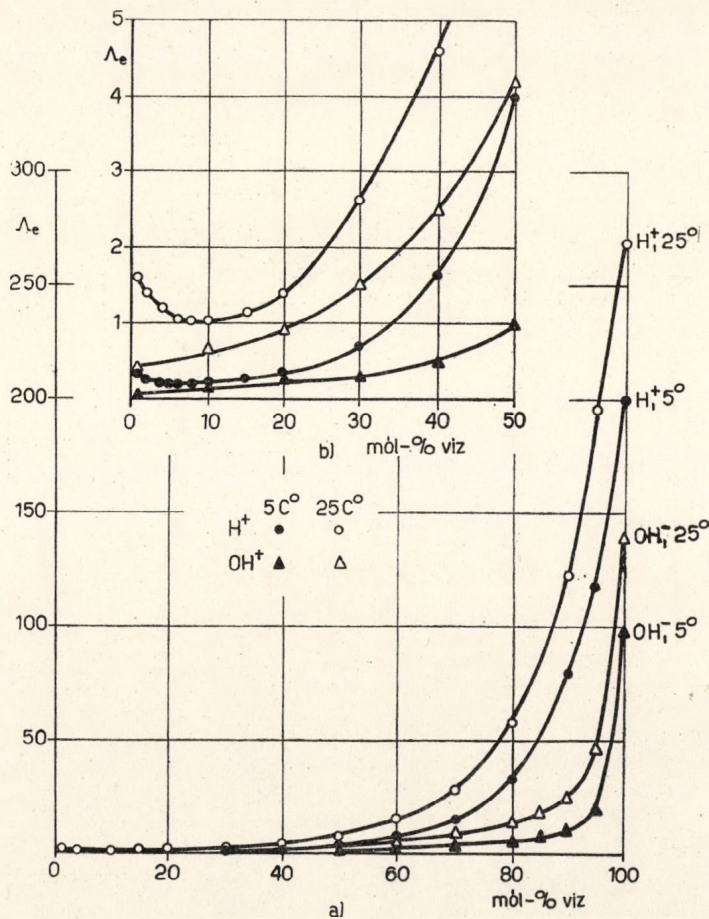
A vezetőképesség

A vezetőképesség-mérések eredményeit az 1. ábrán tüntettük fel.

A glicerinben oldott HCl ekvivalens vezetőképessége kis mennyiségű víz hozzáadására jelentősen csökken, és mintegy 8 mól % víztartalomnál mindkét vizsgált hőmérsékleten minimumon megy át. 40 mól-%-nál több vizet tartalmazó oldatokban a vezetőképesség rohamosan növekedik a vizes oldatnak megfelelő értékig.

A KOH-, KCl- és KF-oldatok vezetőképessége a vizes oldatban mért vezetőképességek sorrendjében, kis víztartalmú elegyekben kismértékben nő a víztartalom növekedtével. A KOH-oldatok vezetőképessége mintegy 40, a KCl- és KF-oldatok vezetőképessége mintegy 60 mól-% víztartalomtól meredekebben nő a vizes oldatnak megfelelő értékig.

A mért vezetőképességek alapján a hidrogénion vezetőképességének a protonátmenettől származó része, az extravezetőképesség ($\Lambda_{e, \text{H}^+} = \Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}$) mindkét vizsgált hőmérsékleten



2. ábra

A hidrogénion és a hidroxidion extravezetőképessége glicerín-víz-elegyekben a víztartalom függvényében 5 és 25 C°-on

kb. 10 mól-% víztartalmú oldatban lapos minimumon megy át (2. ábra).

A hidroxidion extravezetőképessége ($\Lambda_{e, OH^-} = \Lambda_{KOH} - \Lambda_{KF}$) mintegy 30 mól-% víztartalomig kismértékben, 70 mól-% víztartalomtól meredeken nő a vizes oldatnak megfelelő értékig (2. ábra).

A mért vezetőképességek hőmérsékleti koefficiensértékeit* a 3. ábrán tüntettük fel.

A HCl-oldatok vezetőképessége hőmérsékleti koefficiensének mintegy 4 mól-% víztartalmú elegyben meglehetősen éles maximuma van. A KOH-oldatok hőmérsékleti koefficiensa a víztartalom növekedtével monoton csökken. A HCl-oldatok hőmérsékleti koefficiensa maximumának megfelelő elegyösszetételnél a KOH koefficiensa alig tér el a HCl-étől. Kb. 66 mól-%-nál kisebb víztartalmú oldatokban a KOH vezetőképességének hőmérsékleti koefficiensa kisebb, ennél nagyobb víztartalmú oldatokban nagyobb, mint a KCl- és KF-oldatok hőmérsékleti koefficiensa. Mintegy 95 mól-%-nál nagyobb víztartalmú elegyekben a KOH vezetőképességének hőmérsékleti koefficiensa meredeken csökken a vizes oldatban mért értékre.

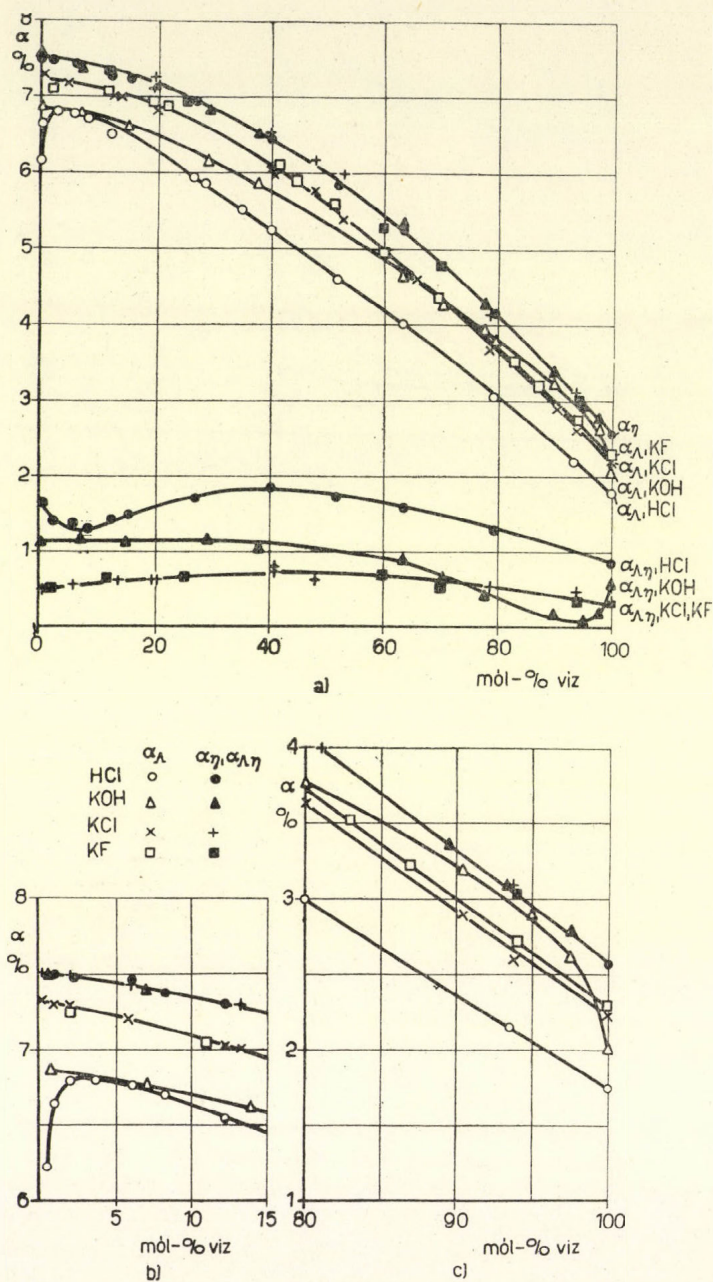
A KCl és KF vezetőképességének hőmérsékleti koefficiensa monoton csökken a víztartalom növekedtével.

A 4. ábra a vizsgált elektrolitok vezetőképességének aktiválási energiáját tünteti fel a $\Lambda = A e^{-\frac{E}{RT}}$ összefüggés alapján számítva, a víztartalom függvényében. HCl esetében az aktiválási energiának 4 mól-% víztartalomnál maximuma van, majd monoton csökken a vizes oldatnak megfelelő értékig. A KOH, KCl és KF vezetőképességének aktiválási energiája monoton csökken a víztartalom növekedtével. A KOH aktiválási energiája 66 mól-% víztartalom alatt és 95 mól-% víztartalom fölött kisebb, e két víztartalom közé eső oldatokban nagyobb, mint a KCl és KF aktiválási energiája.

A viszkozitás

A glicerín-víz-elegyek, valamint a vizsgált elektrolitok glicerín-víz-elegyekben készült oldatainak viszkozitása monoton csökken a tiszta glicerinnel megfelelő értékről a víznek megfelelő értékre. A viszkozitás hőmérsékleti koefficiensa az 5 és 25 C°-on mért értékekből számítva, monoton csökken a víztartalom növekedtével, és nagyobb,

* $\alpha_{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_k} \frac{\Delta \Lambda}{\Delta T} 100$, ahol $\Lambda_k = \frac{\Lambda_{25^\circ} - \Lambda_{5^\circ}}{2}$



3. ábra

HCl, KOH, KCl és KF glicerín-víz-elegyekben mért ekvivalens vezetőképességének, viszkozitásának és $\Delta\eta$ -szorzatának hőmérsékleti együtthatója a víztartalom függvényében

mint a megfelelő elegyekben a vizsgált elektrolitok vezetőképességi hőmérsékleti együtthatója (3. ábra).

Az $\eta = Be^{\frac{E}{RT}}$ összefüggés alapján számított aktiválási energia a víztartalom növekedtével monoton csökken (4. ábra). A viszkozitás aktiválási energiája valamennyi vizsgált elektrolit esetében nagyobb, mint a vezetőképességi aktiválási energiák.

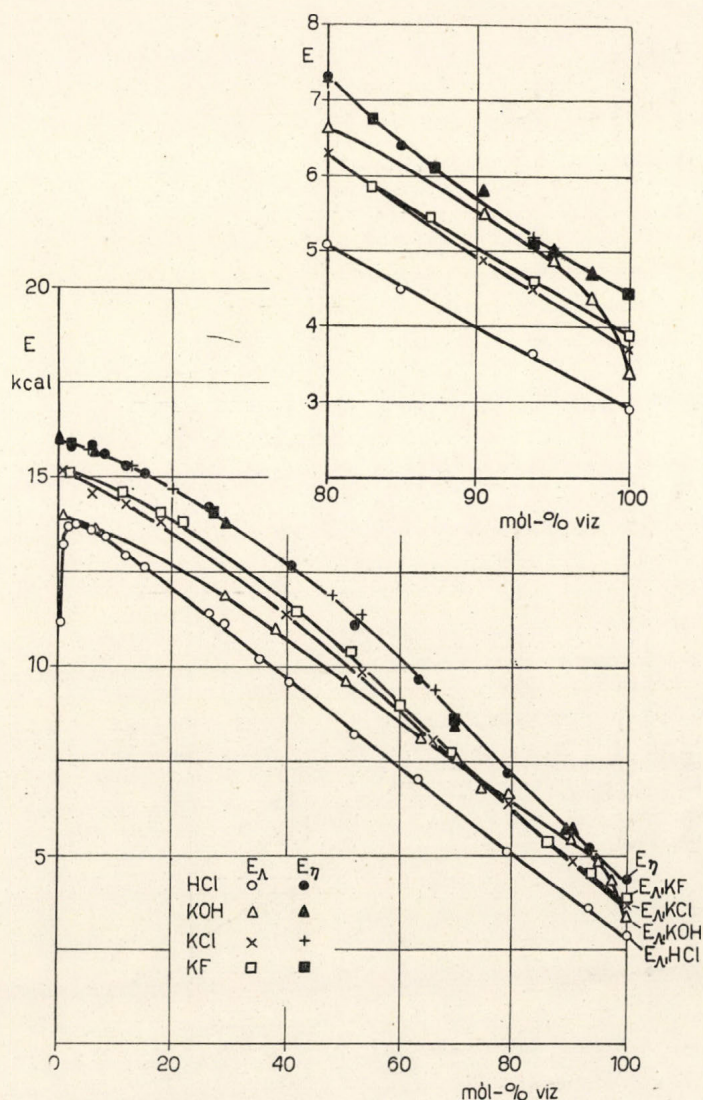
A $\Delta\eta$ -szorzat

A vizsgált elektrolitok ekvivalens vezetőképességének és viszkozitásának szorzatát a víztarta-

lom függvényében 5 és 25 C°-on az 5. ábrán tüntettük fel.

A HCl-oldatok $\Delta\eta$ -szorzata glicerínben mindkét hőmérsékleten sokkal nagyobb, mint vizes oldatban. Kis víztartalmú elegyekben meredeken csökken. Mintegy 15–50 mol-% víztartalom között a $\Delta\eta$ -szorzat igen kis mértékben változik, majd 50 mol-%-tól csaknem lineárisan csökken a vizes oldatnak megfelelő értékre.

A KOH-oldatokban a $\Delta\eta$ -szorzat a vizes oldatnak megfelelőnél lényegesen nagyobb értékről a víztartalom növekedtével csökken, és 95 mol-% víztartalomnál mindkét hőmérsékleten kifejezett minimumot ér el. A minimum helyén a $\Delta\eta$ -szorzat értéke a két hőmérsékleten alig tér el egymástól.



4. ábra

A vezetőképesség és a viszkozitás aktiválási energiájának változása a víztartalommal HCl, KOH, KCl és KF glicerin-víz-oldataiban

KCl- és KF-oldatokban a $\Delta\eta$ -szorzat a víztartalom növekedtével kismértékben monoton csökken a glicerinoldatnak megfelelő értékről a vizes oldatnak megfelelő értékig.

Valamennyi vizsgált elektrolit oldatában a $\Delta\eta$ -szorzat 5° -on nagyobb, mint 25° -on. Hőmérsékleti koefficiense HCl-oldatok esetében 4 mól-% víztartalmú oldatban minimumon, 40 mól-% víztartalom körül maximumon halad át (3. ábra). KOH esetében 50 mól-%-nál kisebb víztartalmú oldatokban a hőmérsékleti koefficiens alig változik; 92 mól-% víztartalmú oldatban minimuma van és értéke igen kicsiny. A KCl és KF $\Delta\eta$ -szorzatának hőmérsékleti koefficiense a víztartalommal igen kis mértékben változik.

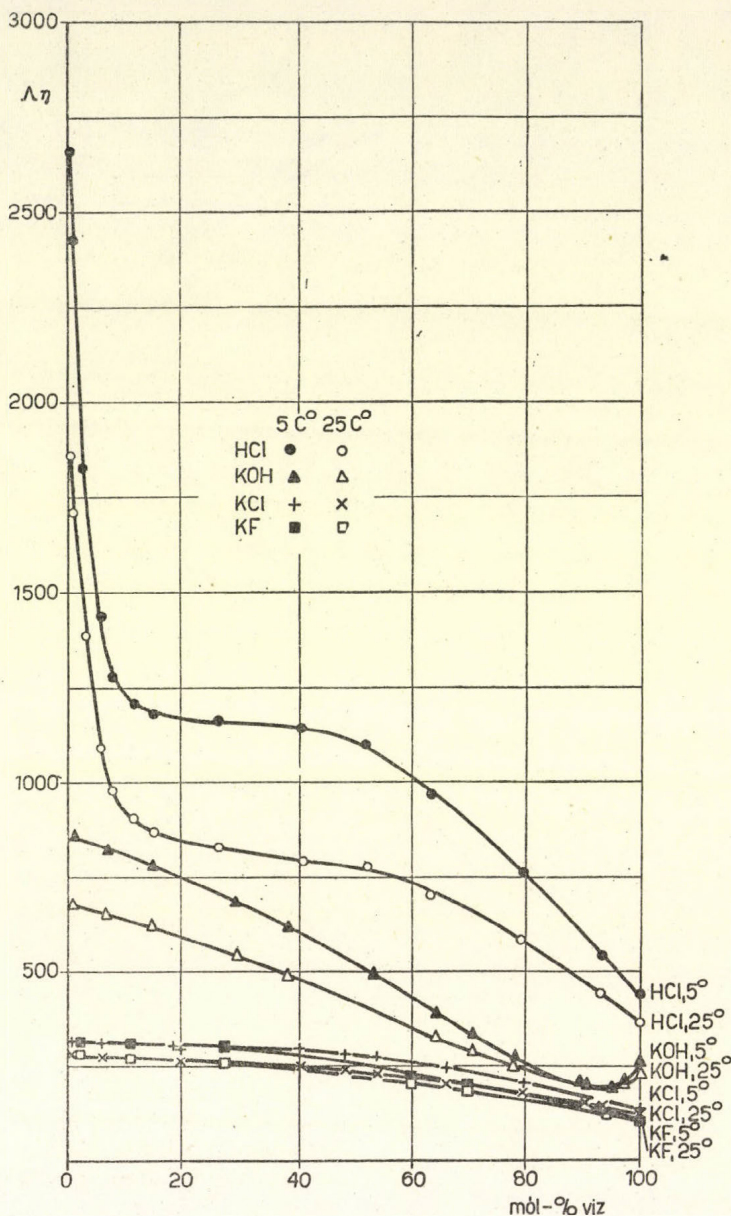
A kísérleti eredmények diszkussziója

A glicerin-víz-elegyekben oldott HCl ekvivalens vezetőképességének változása a víztartalommal arra enged következtetni, hogy a nagy glicerin-tartalmú oldatokban jelenlevő glicerinoxóniumio-

nok ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}_2^+$, $\text{CH}_2\text{OH}_2^+-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}_2^+$) hidrodinamikai vándorlás mellett protonátmenet útján is vezetnek az elektromosságot, hasonlóan az OH_3^+ -ionokhoz vizes, illetve nagy víztartalmú oldatokban. A vezetőképesség minimumának megfelelő oldatban mind a hidroxónium-, mind a glicerinoxóniumionok részére legkevésbé kedvezőek a viszonyok, e helyen a legkisebb a prototrop vándorlási mechanizmus szerepe a vezetésben.

A $\Delta\eta$ -szorzat értéke glicerinben lényegesen nagyobb, mint vízben. Meredek növekedése kis víztartalmú elegyekben arra mutat, hogy ezekben az oldatokban a hidrogénionok főként glicerinoxóniumionok alakjában vannak jelen, és ezeknek részesevé a vezetésben sokkal nagyobb, mint vizes oldatban. Ezt bizonyítja az is, hogy glicerinben a hidrogénionok átviteli száma nagyobb, mint vízben⁸. A nagymértékű prototrop vezetést azzal

⁸ Erdey-Grúz T., Majthényi L. és Nagyné Czákó I.: Magyar Kém. Folyóirat, 73. 163. 1967.



5. ábra

HCl, KOH, KCl és KF $\Delta\eta$ -szorzatának változása a víztartalommal glicerín-víz-elegekben 5 és 25°C-on

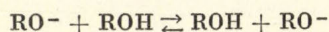
magyarázhatjuk, hogy a glicerinoxóniumionban több proton képes a kicserélődésre, mint a hidroxóniumionban, és ez túlkompenzálja a nagy viszkozitás ellenkező irányú befolyását a vezetőképességre.

A $\Delta\eta$ -szorzat a KCl és KF glicerines oldatában is nagyobb, mint vízben (5. ábra). Ebből az ionok erőterének a folyadékszerkezetet fellazító hatására következtethetünk, amely hatás azonban a glicerinkoncentráció növekedésével fokozatosan érvényesül, hirtelen nagymértékű változást nem okoz.

Az ionok közvetlen környezetében létrejövő szerkezetlazító hatás nyilvánvalóan a hidrogénionok esetében is fellép, ami megkönnyíthetné egy-egy protonátmenet után az oldószer-molekulának a következő átmenet számára kedvező elfordulását, melynek sebessége Conway, Bockris és Linton elmélete szerint⁶ meghatározó a prototrop vezetésre.

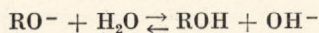
Aligha tételezhető fel azonban, hogy a nem gömb-szimmetrikus glicerínmolekulák esetében ennek az átfordulásnak jelentős szerepe van. Valószínűbbnek látszik, hogy a glicerín szerkezete lehetővé tesz továbbterjedő protonátmenetet anélkül, hogy a molekulák elfordulnának. Ezzel magyarázható, hogy a hidrogénion vezetőképessége glicerínben viszonylag nagyobb, mint az a nagy viszkozitás folytán, az etilén-glikolban mért vezetőképességgel összehasonlítva,³ várható lenne.

A KOH $\Delta\eta$ -szorzata glicerínben lényegesen nagyobb, mint vizes oldatban. Ezt összevetve azzal a kísérleti ténnyel,⁸ hogy a hidroxidionok átviteli száma ugyancsak nagyobb glicerines oldatban, mint vízben, arra következtethetünk, hogy glicerínben a



séma szerinti protonátmenet is lehetséges. Valószínűnek látszik tehát, hogy glicerinnben mind az ROH_2^+ , mind az RO^- -ionok képesek a protoncserére, ugyanúgy, mint az OH_3^+ - és OH^- -ionok vizes oldatban. Ezt a következtetést támogatják kétértékű alkoholban, etilenglikolban végzett vizsgálataink,³ melyekben a KOH $\Delta\eta$ -szorzata és a hidroxidion átviteli száma közel ugyanakkora, mint vizes oldatban. Feltételezésünket egyértékű alkoholokban végzett méréseink eredményeivel összehasonlítottuk^{1,2} — melyekben más vizsgálatok eredményeivel⁹ összhangban arra a megállapításra jutottunk, hogy KOH-oldatban a hidroxidionok hidrodinamikailag vezetnek — valószínűnek látszik, hogy a hidroxilcsoportok nagyobb száma és ennek folytán a rotáció nélküli protonátmenetet lehetővé tevő folyadékszerkezet kedvező körülményeket hoz létre a protonátmenet és az RO^- -ionok kialakulása részére.

A KOH glicerines oldatához vizet adva, a $\Delta\eta$ -szorzat monoton csökken, ami arra mutat, hogy az



egyensúly fokozatosan jobbra tolódik el a víztartalom növekedtével. Az RO^- -ionok azonban a megbontott alkoholszerkezetben is prototrop mechanizmussal vezetnek, a hidroxidionok viszont főként hidrodinamikailag vándorolnak. A vízkoncentráció növekedtével a folyadékszerkezet megváltozásának és az egyensúly eltolódásának megfelelően változik az RO^- - és az OH^- -ionok részvétele a prototrop vezetésben, amely mintegy 95 mól-% víztartalomnál minimumot ér el. A víztartalom további növelése a hidroxidionok prototrop vezetése részére teremt kedvező körülményeket, és ennek megfelelően a $\Delta\eta$ -szorzat értéke nő a vize oldatnak megfelelő értékig.

Mint ez az 5. ábrából kitűnik, a KOH-oldatok $\Delta\eta$ -szorzata a prototrop vezetés minimumának megfelelő elegyekben sem csökken a KCl-, illetve KF-oldatoknak megfelelő értékre. Ebből a hidroxidionok folyadékszerkezetet lazító hatására következtethetünk. A hidroxidionok környezetében az oldat mikroviszkozitása csökken, és ennek folytán nagyobb a hidrodinamikai mozgékonyosság, mint amekkora az oldat makroviszkozitásának megfelelő.

A hidroxidionok és a fluorid-, illetve kloridionok szerkezetbontó hatása közötti különbség nyilván azzal áll összefüggésben, hogy a fluorid-, illetve kloridionok töltéeloszlása, illetve erőtere gömbszimmetrikus, a hidroxidioné viszont valószínűleg nem. Feltehető, hogy ennek következtében glicerinnben a hidroxidionoknak a hidrogénhidakat és a dipólus—dipólus-kötéseket felbontó hatása — melyek a folyadékszerkezet kialakításában szerepet játszanak — lényegesen nagyobb, mint a gömbszimmetrikus fluorid- és kloridionoké.

Összefoglalás

Glicerinnben oldott HCl ekvivalens vezetőképesége kevés víz hatására csökken, majd 8 mól-% víztartalomnál minimumon átmenve növekszik. KOH-oldatok vezetőképesége mintegy 40 mól-%, KCl- és KF-oldatoké mintegy 60 mól-% víztartalomig kismértékben változik, majd meredekebben nő a vizes oldatnak megfelelő értékig.

Az ekvivalens vezetőképeség és a viszkozitás szorzata glicerinnben HCl-oldat esetében a vizes oldatnak megfelelő értéknél lényegesen nagyobb értékről a víztartalommal meredekebben csökken, mintegy 15–50 mól-% víztartalom között alig változik, majd csaknem lineárisan csökken. KOH-oldatokban a $\Delta\eta$ -szorzat értéke 95 mól-% víztartalomnál minimumot ér el.

A HCl vezetőképesége aktiválási energiájának 4 mól-% víztartalmú oldatban maximuma van, majd 13,8 kcal/mól értékről csaknem lineárisan csökken a vizes oldatnak megfelelő értékig. A KOH, KCl és KF vezetőképeségi aktiválási energiája monoton csökken a víztartalom növekedtével.

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy nagy glicerintartalmú oldatokban a glicerinoxóniumionok a hidrodinamikai vándorlás mellett jelentékeny mértékben protonátmenet útján is vezetnek az elektromosságot.

Valószínűnek látszik, hogy glicerinnben a glicerátionok is képesek protoncserére, hasonlóan, mint a hidroxidionok vizes oldatban. A hidroxidionok viszonylag nagy mozgékonyágában szerepet játszik nem gömbszimmetrikus erőterük folytán, a gömbszimmetrikus F^- - és Cl^- -ionokéhoz képest erősebb szerkezetlazító hatás.

Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxydionen, VIII. Wirkung der Zusammensetzung der Glycerin-Wasser-Gemische und der Temperatur auf die Leitfähigkeit und die Viskosität des gelösten HCl, KOH, KF und KCl bei 5 und 25 °C. T. Erdey-Grúz und E. Kugler

Die Äquivalentleitfähigkeit von in Glycerin gelöstem HCl nimmt unter der Wirkung von wenig Wasser ab, um bei einem Wassergehalt von 8 Mol% ein Minimum durchzuschreiten und anschließend zuzunehmen. Die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen wird bis zu einem Wassergehalt von etwa 40 Mol%, die von KCl- und KF-Lösungen bis zu einem Wassergehalt von etwa 60 Mol% in geringem Maße verändert, um dann bis zu einem Wert, der der wäßrigen Lösung entspricht, steil zuzunehmen.

Das Produkt aus der Äquivalentleitfähigkeit und der Viskosität nimmt für die HCl-Lösung in Glycerin von einem Wert, der den der wäßrigen Lösung entsprechenden Wert wesentlich übertrifft, mit dem Wassergehalt steil ab, ändert sich kaum zwischen 15–50 Mol% Wassergehalt, um dann nahe linear abzunehmen. In KOH-Lösungen erreicht der Wert des Produktes $\Delta\eta$ bei einem Wassergehalt von 95 Mol% ein Minimum.

⁹ G. E. M. Jones and O. L. Hughes: J. Chem. Soc., 1934. 1197.

J. Barthel und G. Schwitzgebel: Z. physik. Chem., N. F., 4. 181. 1967.

Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von HCl besitzt in einer Lösung mit einem Wassergehalt von 4 Mol% ein Maximum, um dann von dem Wert von 13,8 kcal/Mol nahe linear bis zu dem Wert, der der wäßrigen Lösung entspricht, abzunehmen. Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeiten von KOH, KCl und KF nehmen mit der Zunahme des Wassergehaltes monoton ab.

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann festgestellt werden, daß in Lösungen mit hohem Glycerinegehalt die Glycerinoxonium-Ionen die Elektrizität neben der hydrodynamischen Wanderung in bedeutendem Maße auch durch Protonenübergang leiten.

Es erscheint als wahrscheinlich, daß in Glycerin auch die Glyzerationen Protonen auszutauschen vermögen, ähnlich wie die Hydroxydionen in wäßrigen Lösungen. In der verhältnismäßig größeren Beweglichkeit der Hydroxydionen dürfte eine Rolle spielen die infolge ihres nicht kugelsymmetrischen Kraftfeldes, im Vergleich mit den kugelsymmetrischen F⁻ und Cl⁻-Ionen stärkere strukturlockernde Wirkung.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Érkezett: 1967. VII. 15.

Pirrol-kálium reakciója BA₃ típusú bórvegyületekkel

(Előzetes közlemény)

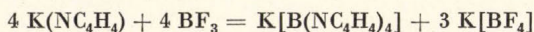
SZARVAS PÁL, EMRI JÓZSEF és GYŐRI BÉLA

A bór-nitrogén-vegyületek kémiája évtizedek óta a kutatások előterében áll, ennek ellenére alig foglalkoztak a BA₃ típusú vegyületek anionos nitrogénbázisokkal képezett vegyületeivel¹⁻⁴.

Munkánk során a pirrol-kálium és a bór-trifluorid, bór-triklorid, diborán, bór-trimetil, bór-trietil, valamint a bór-trifenil között végbemenő reakciókat vizsgáltuk.

A kísérleteket minden esetben abszolút oldószerekkel, valamint száraz, oxigénmentesített nitrogénatmoszférában végeztük. A bór-trifluoridot Booth és Willson,⁵ a bór-trikloridot Gamble,⁶ a diboránt Brown és Tierney,⁷ a bór-trimetilt és bór-trietilt Brown,⁸ a bór-trifenilt Krause és Nitsche⁹ módszerével állítottuk elő. A pirrol-káliumot n-dibutyléterben állítottuk elő pirrolból fémkáliummal.

Pirrol-kálium éteres szuszpenziójához BF₃-éterátot adva 1:1 mólarány esetén a következő reakció megy végbe:



A keletkezett kálium-[tetrapirrolil-borát] acetonos extrakcióval különíthető el. A nyersterméket vízből átkristályosítva tisztítottuk. A K[B(NC₄H₄)₄] összetételű vegyületet korábban kálium-[tetrafluoroborát]-ot pirrolil-magnézium-bromiddal reagáltatva állították elő³.

¹ C. A. Kraus and W. W. Haves: J. Amer. Chem. Soc., 55. 2776. 1933.

² J. E. Smith and C. A. Kraus: J. Amer. Chem. Soc., 73. 2751. 1951.

³ V. A. Szazanova i L. P. Szorokina: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 105. 993. 1955.

⁴ V. A. Szazanova i V. I. Karpov: Zs. Obscs. Himii, 33. 3313. 1963.

⁵ H. S. Booth and K. S. Willson: J. Amer. Chem. Soc., 57. 2273. 1935.

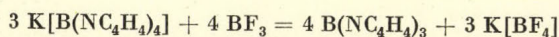
⁶ E. L. Gamble: Inorganic Syntheses. Vol. III. N. Y.—London, 1950. 27. o.

⁷ H. C. Brown and P. A. Tierney: J. Amer. Chem. Soc., 80. 1552. 1958.

⁸ H. C. Brown: J. Amer. Chem. Soc., 67. 374. 1945.

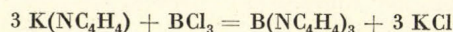
⁹ E. Krause und R. Nitsche: Ber., 55. 1261. 1922.

A kálium-[tetrapirrolil-borát] BF₃-dal tovább reagál, miközben B(NC₄H₄)₃ összetételű vegyület keletkezik.



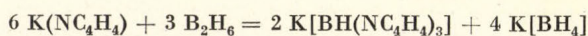
A bór-tripirrolil a K[BF₄]-tól éteres vagy benzolos extrakcióval, fehér tűs kristályos formában elkülöníthető.

Pirrol-kálium benzolos szuszpenziójához 3:1 mólarányban BCl₃-ot adva B(NC₄H₄)₃ keletkezik.

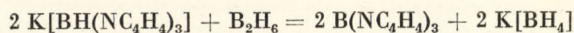


A B(NC₄H₄)₃ benzolos extrakcióval különíthető el.

A pirrol-kálium B₂H₆-nal 1:1 mólarány esetén éteres közegben pillanatszerűen reagál.

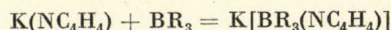


A K[BH(NC₄H₄)₃] összetételű vegyület a reakciótermékből acetonnal extrahálható, majd az acetonos oldatból éter hozzáadására az anyag kristályos állapotban válik ki. A K[BH(NC₄H₄)₃] keletkezését az infravörös spektrumban 2440 cm⁻¹ körül megjelenő, a B—H-kötésre jellemző sávcsoport mutatja. A kálium-[hidrido-tripirrolil-borát] B₂H₆-nal lassan tovább reagál.



A reakcióban kevés K[B(NC₄H₄)₄] is keletkezik. Tiszta bór-tripirrolilt a reakciótermékből csak benzolos extrakcióval lehet elkülöníteni.

A pirrol-kálium és BR₃ típusú vegyületek reakciójánál R = —CH₃, —C₂H₅, —C₆H₅ esetében egyszerű addíció játszódik le.



A pirrol-kálium acetonos szén-dioxidral hűtött éteres szuszpenziójába B(CH₃)₃-t vezetve, a pirrol-kálium K[B(CH₃)₃(NC₄H₄)] keletkezése köz-