

É R T E S I T Ő

AZ ERDÉLYI MÚZEUM-EGYELET

ORVOS-TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLYÁBÓL.

II. TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAK.

XV. kötet.

1893.

II. füzet.

A PERTURBATIO HYPOTHEZISE.*)

Fabinyi Rudolf egyetemi tanártól.

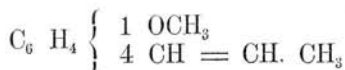
Egyes vegyikészítmények előállításakor már régebben észrevettem volt, hogy az előállított vegyület tulajdonságaira, az előállításához használt anyagok hatásba hozásának sorrendje határozott befolyást gyakorol. Ha például egy bizonyos A anyag létrehozására három, egymástól különböző a , b , és c anyagot kell egymásra hatásba hozni, és ha ezen anyagok egyikének, mondjuk a -nak a természete olyan, hogy külön-külön b vagy c -vel érintkezve, vegyileg nem reagál, hanem csak akkor szenved vegyi megváltozást, ha mindkét b és c anyag hat egyidejűleg vagy egymásután reá, s ilyen módon jön létre, a három anyag egymásra hatásából az új A vegyület, úgy ennek az eredményezett A vegyületnek a tulajdonságai, bizonyos határozott különbségeket tüntetnek föl, a szerint, a milyen sorrendben hagytuk a b és c -t az a -ra behatni.

Ezek a különbségek többé-kevésbé mélyre menő természettel bírnak, s a vegyület színében, alakjában, egész küllemében, oladási pontjában, oldhatóságában, általában *physikai tulajdonságaiban* nyilvánulnak, s bizonyos esetekben még, ezen testeknek máskülönbön tökéletesen egyenlő összetételű származékaira is relative egyenlő fokban átöröklődnek, míg ellenben bizonyos befolyásoknak alávetve, hirtelen vagy idővel elenyésznek, kiegyenlítődnek, s az eredetileg

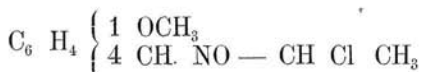
*) Kivonat a Magyar tud. Akadémia III-ik osztályának 1893. márczius 13-iki ülésén előadott „*Stereochemiai tanulmányok*” című székfoglaló értekezéséből.

egymástól eltérő két *A* vegyület egy harmadik, de végleges állandó tulajdonságú *A* vegyületbe megyen át.

Ez a feltűnő tünetény a Nitrosylchlorid reakciónak alávetett Asaron mellett különösen kiváló mércben nyilvánul. A Nitrosylchlorid-reakció eredetileg Bunge-tól származik, részletesen azonban csak későbbben Tilden ¹⁾ által lett tanulmányozva. 1879-ben Tönnies ²⁾ foglalkozott e reakcióval behatóbban; ő a Nitrosylchlorid-NOCl-gőzét vezette a kísérleteinek alávetett vegyületek eczetsavas oldatába, s ez úton nyerte először a kristályos Nitrosochlorid amylnét, a mely vegyületben az Amylén kettős kötésű szénatomjaihoz léptek az —N=O és Cl — egyvegyértékű gyökök. Ugyancsak az akkortájt oldallánczának minőségére nézve még ismeretlen Anethol is alávetette e reakciónak s fehér, kristályos Nitrosochloridját előállította. Az Anethol a mint az 1889-ben Eykman ³⁾ optikai tanulmányaiból kiderült, a Propenyl lánczot tartalmazza — (CH=CH. CH₃) — és *para-Methoxypropenylbenzol*:



E vegyületben a — NO és Cl — gyökök a *propenyl*láncz kettőskötésű szénatomjaival egyesültek:



Anetholnitrosochlorid

Az utóbbi években Wallach O. ⁴⁾ használta föl e reakciót kitűnő sikerrel a *Terpének* tanulmányozása alkalmával s lényegesen egyszerűsítette is a Nitrosochlorid vegyületek előállítására szolgáló eljárást. A Nitrosylchlorid gőze helyett Amyl, vagy *Aethylnitritet* használ, melyet az illető Terpénnel elegyít s a hidegen tartott elegybe conc. Sósavat tölt, azzal összerázza s erre kevés Alcoholt, többnyire azonban jeges Eczetsavat ad hozzá, mire a képezett Nitrosochlorid kivétel nélkül fehér, kristályos alakkal kicsapódik. Ezekben a vegyületekben a *Nitroso* gyök könnyen redukálható *Amid* gyökké, ép oly egyszerű a Chlor kicserélése Amin, Hydroxyl, vagy egyéb gyökökkel,

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. XII. (1879.) 169.

²⁾ Jahresberichte 1874. 214 1875. 390. 1877. 427. 1878. 979. 1879. 396.

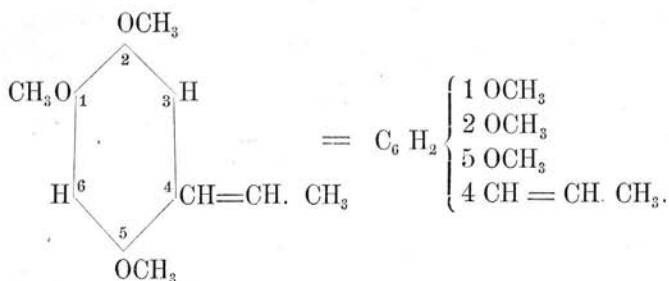
³⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXII (1889.) 3172.

⁴⁾ Liebigs Annalen 245. 241. s a következő kötetekben.

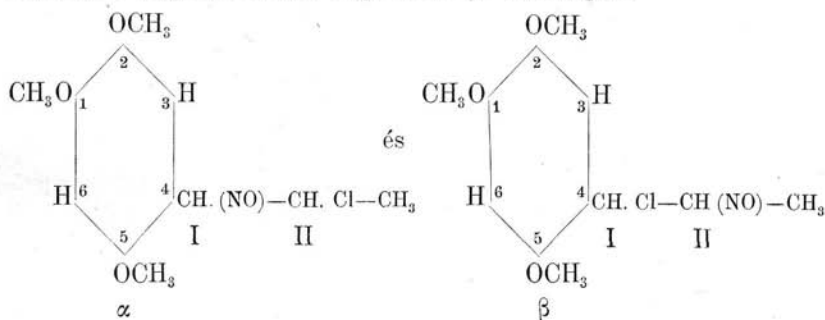
a mi által a Terpének nagyszámú érdekes derivatumához lehet eljutni

Egy bizonyos stereochemiai kérdés tanulmányozása végett folytattam én is ez eljáráshoz s megkísérettem az *Asaron* Nitrosochloridjának az előállítását

Az *Asaron*, az *Anethollal* rokon vegyület, mint emez Propenyl-lánczot és Oxymethylt tartalmazó Benzol, azonban nem mint az *Anethol* egy, hanem három Oxymethyllel bír: *Trimethoxy propenylbenzol*, az alábbi strukturával:



Remélhető volt tehát, hogy simán átalakítható lesz Nitrosochloridjává. E vegyületnek két helyi isomérje lehetséges:



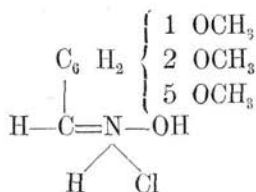
Miután azonban a *NO* és a *Cl* gyökök belépésével az — I és II-vel jelölt szénatomok *asymmetriásokká* lesznek, mind a két isomér külön-külön négy optikai módosulatban is létezhetik.

Az isomér Nitrosochloridokból azonban e reakcióban egy sem keletkezett, sőt hosszas kísérletezésre volt szükség, a míg a Nitrosylchlorid reakcióval, ha más irányban is, de sikert érhettem el. Módosítanom kellett *Wallach* eljárását annyiban, hogy az Amyl vagy Aethylnitritet és a sósavat az *Asaronra* abszolút alkoholos oldatban hagyjam behatni, a conc. Sósavat is abs. Alkoholal higítsam s csak cseppen-

kint rövid időközökben bocsássam az Amylnitrittel elegyített Asaron alkoholos oldatába. A folyadékot só és aprózott jég elegyével hűtöttem, még a Sósavat tartalmazó bürettát is ilyen keveréket tartalmazó tég külső csővel vettem körül s azonkívüli folytonos mozgásban tartottam a folyadékot. Az ily módon kezelt, sötét vörös színűvé vált folyadékból néhány óra múlva apró, fényes, prizmás kristályok kezdtek kiválni, a melyeknek a mennyisége lassan gyarapodott. Midőn felismerem, hogy e kristályok Aetherben nem oldódnak, a reakcióból kikerült folyadékhoz, átlag térfogata felének megfelelő vizment Aethert elegyítettem, a mely csak múlóan zavarta meg a folyadékot, de a kristályoknak sokkal gyorsabb és tetemesebb mennyiségben való kiválását okozta.

Az alkohol-aetheres oldattól különválasztott kristályokat vizment Aetherrel lemostam s miután megszáradtak porrá törtem, hogy minden oldékony részt Aetherrel eltávolíthassak tőlük. Ezután hideg jégezzettel lettek kivonva, mely csak keveset oldott föl belőlük s végre forró jégezzetből kétszer átkristályosítva.

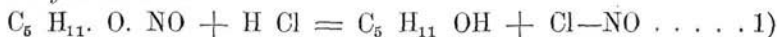
Az ily módon nyert új vegyület elemzése által nyert adatokból, valamint a magatartására és chemiai megváltozásaira vonatkozó megfigyeléseimből, arra a következtetésre jutottam, hogy a szabályos Nitrosochlorid helyett, a Nitrosylchlorid reakciónak idáig még nem észlelt lefolyásaként egy *Aldoxim*, az *Asarylaldoxim*,¹⁾ illetve ennek a sósavas sója keletkezett:



Sósavas Asarylaldoxim.

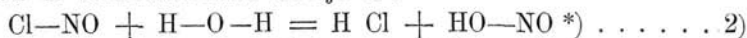
A Nitrosylchlorid reakciónak e különös lefolyását a következőleg lehet értelmezni.

Az Amylnitrit és a Sósav egymásra hatása által *Amylalcohol* és *Nitrosylchlorid* keletkezik:

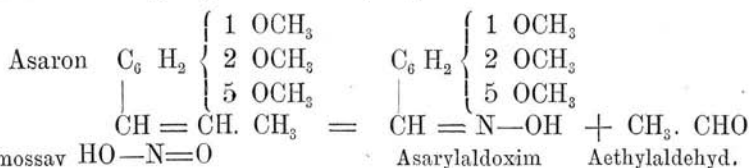


¹⁾ *Asarylnak* nevezem a $\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{ H}_2 \\ | \\ \text{CH}=\end{array}$ összetételű két vegyértékű gyököt.

A Nitrosylchloridot azonban a Sósavval a folyadékba került víz *Sósavra* és *Salétromossavra* bontja el:

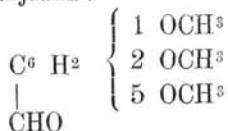


a Salétromossav végül partialisan oxydálja az Asaront:



Az Asarylaldoxim mellett tehát, a Propenylláncz másik részéből *Aethylaldehyd* képződik. Ez tényleg úgy van; a reakcióból kikerülő folyadék sok Aldehydet tartalmaz s szaga még az Amylalcohol mellett is határozottan érzik. Ha pedig a folyadékot kissé távolabbra tartjuk s légáramot hajtunk föle arcunkhoz, szinte fojtóan lép föl. De óvatos lejárlassal in corpore is megkapható s valamenynyi az Aethylaldehydra jellemző reakcióval a legkönnyebben azonosítható.

A *Sósavas-asarylaldoxim* előállítása részint általam, részint tanítványaim által igen sokszor lett ismételve; tanulmányoztuk a concentratió, a temperatura befolyását s egyéb körülményeket, hogy megismerjük előállításának legelőnyösebb föltételeit s bizonyosságot szerezzünk a felől is, vajjon bizonyos körülmények között nem-nyerhető mégis a szabályos Nitroschlorid. Fáradozásunk ez utóbbi irányban meddő maradt, a Nitroschlorid nyomára sem tudtunk akadni, mindig csak az egy és ugyanazon tulajdonságokkal bíró *Sósavas-asarylaldoxim* képződött, de a kísérleti körülmények szerint változó mennyiségben. E részt főleg a temperatura gyakorol nagy befolyást, úgy, hogy jó nyereségre csak akkor számíthatunk, ha a folyadék temperaturája a reakció lefolyása alatt 0°-on vagy még jobb ha 0°-alatt marad. Ily esetben a munkába vett *Asaronnak* 40 sőt 45 %-a alakítható át ezen vegyületté; de az *Asaronnak* többi része sem vész el értéktelenül, mert az Aldoxim anyalúgjaból igen bő mennyiségben kinyerhető *Aldehydje* alakjában:



Asarylaldehyd.

*) A két folyamat az itt adott eredménnyel tényleg végrehajtható.

Az Aldoxim valóban az első etappe, a melybe az *Asaron* a Nitrosylehlorid reakcióban kerül s a melyen csak akkor állapodik meg, ha a temperatura igen alacsony. Észleltük, hogy mennél magasabbra hág a temperatura, annál kevesebb Aldoxim s annál több Aldehyd keletkezik. Sőt elegendő magas temperaturán csak is ez utóbbi test áll elé. Különösen akkor, ha Amylnitrit helyett *Aethylnitritet* használ az ember. Ilyen esetben a legmondosabb hűtés szükséges és a Sósavnak hosszú időközökben való hozzácsepegtetése, ha Aldoximet nyerni akarunk, különben, főleg ha a Sósavból egyszerre 2—3 köbcentiméternyit folyasztunk az elegybe, azonnal tovább halad az oxydatio, s oly rohamossá lesz, hogy azt többé feltartóztatni nem lehet; a folyadék fölbugyog, forrásba jön, s kis időre reá csaknem teljesen megmered. A kikristályosodó *Asarylaldehyd* merevíti meg. Az így nyert Aldehyd igen tiszta, kétszeri átkristályosítás után kevés lúgot tartalmazó forró vízből, vegyileg tiszta állapotba kerül. Sőt az *Asarylaldehyd* előállítására ez a véletlenül talált eljárás messze túlszárnyalja mind kényelem, mind idő és nyereség tekintetében az eddig használt összes eljárásokat. Egy-két órába telik csak s akár 100 grammnyit állíthatunk elő belőle, mire azelőtt több napi rendkívül fáradságos munka volt szükséges s szinte akókra menő folyadékquantumokat kellett feldolgozni. Ebben a reakcióban továbbá mi sem keletkezik a *Trimethoxybenzoésavból*, a melylyé a többi eljárások alkalmazásakor az *Asaron*nak mindig egy jelentékeny része oxydálódik.

A *Sósavas-asarylaldoxim*, — a melyet mint említém, nyerünk, ha az *Asaron* alkoholos oldatát, a számított mennyiségű *Amylnitrit*tal elegyítjük, s azután csepegtetjük belé az egyentérfogatú alkohollal fölhígított Sósavat (37%-os), — jégezetből való kétszeri átkristályosítás után aranyos fényű, barnás zöld-bronz színű s a visszavert világosságban kék és vörös fémfénynyel csillogó, 159·4°-C-on megolvadó hasábos kristályokból áll. Víz, Nátronlúg vagy Ammonia rögtön elbontja, elveszíti összes Sósavat s világos agyag-sárga kristályos porrá alakul, mely forró vízből kristályosítva, kissé szürkés-fehér s igen halvány rózsaszín árnyalattal bíró, gyöngyházfényű nagy lemezekben jégezedik. Ez a test a szabad *Asarylaldoxim*. Olvadás pontja 138·1°-C-on fekszik.

A *Sósavas-asarylaldoxim* analysáltatván az alábbi értékeket adta:

Az analysisiek eredményei:

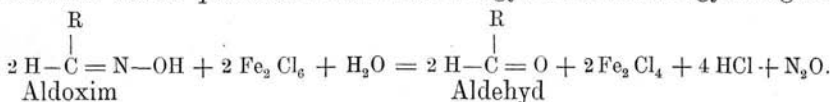
| | I | II |
|--------------------------------------|--------------------|------------|
| a) Szén és Hidrogén. | | |
| Elégetett anyag mennyisége | 0·2319 gr. | 0·2383 gr. |
| Nyert CO ² | 0·4085 „ | 0·4241 „ |
| „ H ₂ O | 0·1180 „ | 0·1225 „ |
| Szén | 48·04% | 48·54% |
| Hidrogén | 5·65 „ | 5·71 „ |

b) A Chlor mennyiségi meghatározása.

1. Szénsavas-natron-kali és Salétrommal való összeolvasztás utján: 0·4186 gr. anyagból lön nyerve 0·2458 gr. Chlorezüst. 14·49% Cl.
2. A vízzel elbontott anyag titrálásakor $\frac{1}{10}$ norm. Natronhydráttal: 0·2969 gr. anyagra föl lett használva 12·10 kbc. $\frac{1}{10}$ n. NaOH 14·42% Cl.

c) A Nitrogén mennyiségi meghatározása.

Ezen alkatrész mérése, a Nitrogén mennyiségének Aldoximekben és Ketoximekben való meghatározására általam megállapított új eljárás szerint történt.¹⁾ Az eljárás lényege abban áll, hogy az Aldoxim (vagy Ketoxim) Sósavval gyengén savított vizes oldatban ismert tartalmú conc. Ferrichlorid oldattal Aldehyddé oxydáltatik, miközben belőle Nitrogénoxydul szabadul fel. Ez utóbbinak a mennyiségéből, vagy még czélszerűbben a Ferrichlorid változatlanul fölmaradt részletének jodometrikus meghatározása által, kiszámíthatóvá válik az elemzés alá vont anyag Nitrogéntartalma. A vegyifolyamat a Ferrichlorid és az Aldoxim között quantitativ s a következő egyenlet szerint megyen végbe:



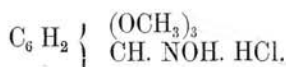
| | I | II |
|---|-----------------|--|
| A Nitrogén meghatározásához vettem 0·3000 gr-ot | 0·3000 gr-ot, | |
| ennek az oxydálására kellett | 0·3780 „ | 0·3844 „ Fe ₂ Cl ₆ , |
| talált Nitrogén | 0·01623 „ | 0·01659 gr. |
| Nitrogén százalék | 5·41% | 5·53% |

d) Az Oxymethylcsoportok számának meghatározása.

E meghatározás Zeisel kiváló methodusával történt.

| | |
|------------------------------|------------|
| Fölhasznált anyag | 0·2682 gr. |
| Nyert Jódézüst | 0·7650 „ |
| OCH ₃ % | 37·74. |

¹⁾ Erdélyi Múzeum-egylet. Orvos-természettud. Értesítő 1893. Term. szak. III. füzet.



(Molekulasúly: 247.4.) képletre számított százalékok:

| | I | II | |
|----------------------------|------------------|------------------|--------|
| Szén | 48.04 | 48.54 | 48.50 |
| Hydrogén | 5.65 | 5.71 | 5.66 |
| Nitrogén | 5.53 | 5.41 | 5.66 |
| Chlor | 14.42 | 14.49 | 14.31 |
| Oxygén | 26.36 | 25.85 | 25.87. |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| OCH_3 % | 37.74 | | 37.59. |

Midőn a Nitrosylchlorid reakció végrehajtásánál megcseréltem az egymásra ható anyagok sorrendjét: azaz, az alkoholban oldott *Asaront* először a számított mennyiségű Sósavval elegyítettem s úgy csepegtettem hozzá az Amylnitritet, máskülönben ugyanolyan módon, ugyanazon körülmények között végezvén el a műveletet, az *Asarylaldoxim sósavas sója képződött ugyan megint, azonban a megelőző eljárással nyerttől lényegesen eltérő tulajdonságokkal.* A legfeltűnőbb eltérés színében nyilvánult, a mely nem *barnás zöld* mint a leírt sóé, hanem *vörös.* Aetherrel való kellő megtisztítás és kétszeri átkristályosítás után jégezetből *téglavörös színű hasábos kristályokat képez,* a melyek a reflektált fényben pompás tűzvörös és kék fémfényenyl csillognak. A nyert só teljesen egynemű, a mit a nagyító lencse és a görcső is bizonyít. Görcsővel látható, hogy a kristályok a rajtok áthaladó fényt sötét aransárga színnel bocsátják át; e tekintetben a barnás zöld só is hasonló magaviseletet mutat. A *vörös só 161.6°-on* ömlik meg, míg a *zöld só* olvadási pontját, mint fennebb említém *159.4°-C-on* találtuk.

A vörös só analysise, melynek adatai alább következnek, mutatja, hogy a zöld sóval ugyanazon százalékos összetétellel bír.

Elemzési adatok.

| a) Szén és Hydrogén | I | II |
|----------------------------------|--------------------|------------|
| Elégetett anyag | 0.2268 gr. | 0.2350 gr. |
| Nyert CO_2 | 0.4001 „ | 0.4173 „ |
| „ H_2O | 0.1163 „ | 0.1223 „ |
| A szén %-a | 48.11 | 48.43. |
| A Hydrogén %-a | 5.69 | 5.78. |

b) Chlor.

1. Szénsavasnatron-kálival és Salétrommal összeolvasztván 0.4125 gr. anyagot, nyertem 0.2441 gr. Chlorezüstöt, a miből számítottik 14.43% Cl.
2. 0.2936 gr. anyag vízzel lett elbontva, a kivált Sósav neutralizálására kellett 11.95 kbc. $\frac{1}{10}$ normál NaOH, a honnan számítottik 14.41% Cl.

c) Nitrogén.

1. Vaschloriddal való oxidálás s a fölös Vaschlorid jodometrikus meghatározásával.

| | I | II |
|--|--------------|------------|
| Oxydált anyag | 0.5072 gr. | 0.5176 gr. |
| Az oxydálásra fölhasznált Vaschlorid . | 0.6801 „ | 0.6896 „ |
| A Nitrogén talált mennyisége | 0.029351 gr. | 0.02976 „ |

a Nitrogén %-a 5.78 5.74.

2. Vaschloriddal való oxydálás és a kivált Nitrogénoxydul gasometri-
kus meghatározása.

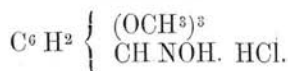
| | |
|--|------------------------|
| Vett anyag | 0.4285 gr. |
| A nedvesen mért N ₂ O térfogata | 22.0 kbc. |
| Hőmérsék | 20.6°C. |
| Barometer | 736.3 ^m /m. |

1 liter N²O súlya 1.974 gr-nak véve.

A N²O redukált térfogata 19.3 kbc;
ennek megfelelő Nitrogén 0.024245. gr.

A Nitrogén %-a 5.66.

Számítva.



| | I | II Ms. | 247.4 képletre. |
|--------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Szén | 48.11 | 48.43 | 48.50. |
| Hydrogén | 5.69 | 5.78 | 5.66. |
| Nitrogén | 5.74 (5.78). | 5.66 | 5.66. |
| Chlor | 14.43 | 14.41 | 14.31. |
| Oxygén | 26.03 | 25.72 | 25.87. |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00. |

Tehát a megváltozott sorrend az ingredienciák behatásában az előbbivel ugyanazonos összetételű, de physikai tulajdonságaiban lé-

nyegesen eltérő vegyületet eredményezett. Különösen nagy a különbség a két sósavas só színében, de olvadási pontjuk is több mint 2 fokkal különbözik. Eltérés tapasztalható jégeczetben való oldékonyágukban, valamint vízzel való elbonthatásukban is. — A vörös vegyület észrevehetőleg nehezebben bontható el, mint a zöld, s a belőle előálló szabad Aldoximnek mind nyers, mind többször átkristályosított állapotban más a színe, mint a zöldsóból előállítotté, s eltérés van olvadáspontjukban is. A vörös sónak megfelelő Aldoxim színe valamivel világosabb és sárgás árnyalatú, míg a zöld sóból előállóé kissé szürkés-fehér, és igen halvány rózsaszín-zöldes árnyalattal bír. Mindkettő gyöngyházfénnyel csillogó nagy lemezekben kristályosodik. Többszörös átkristályosítás forró vízből, még csontszén igénybevétele mellett is, csak kevéssé változtatja meg küllemüket. Igen nagy számú meghatározás középértékben a vörös sóból eredő Aldoxim olvadási pontjául $138\cdot6^{\circ}$ C-ot adott, míg a zöldsóból származó $138\cdot1^{\circ}$ -on olvad.

Az eltérés az Asaryldoxim sósavas sóinak physikai tulajdonságaiban tehát átöröklődik a szabad Aldoximre is, noha az ezek között fönnforgó különbség, már távolról sem oly nagy fokú, mint az anyatesteiken észlelhető. A következőkben adom az Aldoximre vonatkozó analytikai adatokat.

A) *A vörös sóból származó Aldoxim* (α).

| a) <i>Szén és Hydrogén.</i> | I | II |
|----------------------------------|------------|------------|
| Elégetett anyag | 0·2209 gr. | 0·2207 gr. |
| Nyert CO_2 | 0·4585 „ | 0·4594 „ |
| „ H_2O | 0·1233 „ | 0·1244 „ |
| Szén % | 56·60 „ | 56·77 „ |
| Hydrogén % | 6·20 „ | 6·26 „ |

b) *Nitrogén*

Oxydatio Vaschloridál stb.

| | |
|----------------------------------|------------|
| Oxydált anyag | 0·5126 gr. |
| Fölhasznált Vaschlorid | 0·8012 „ |
| Nitrogén % | 6·74 „ |

c) *A Molekulahúly meghatározása.*

Az oldatok megfagyására vonatkozó törvény alapján, *Beckmann* készülékével történt. Oldószerül *Urethánt* használtam, melyben az

Asarylaldoximek s derivátjaik igen jól oldódnak. Az *Urethán* oldatoknak megfelelő *molecula-depressió* *Eykman* szerint 50.

Az *Urethan* megfagyása a *Beckmann*-féle hőmérőnek $5 \cdot 155^{\circ}$ -án következett be.

1) Az oldat megfagyási pontja $3 \cdot 645^{\circ}$ -on észleltetett.

2) „ „ „ „ $2 \cdot 260^{\circ}$ -on „

midőn az *Urethán*ban 1) 0.8122 gr.

2) 1.6028 „ anyag oldatott föl.

A kísérlethez lemért *Urethán* mennyisége volt 12.8745 gr.

Ezek szerint a *depressió* kitett:

1) . . . $1 \cdot 510^{\circ}$ -ot.

2) . . . $2 \cdot 895^{\circ}$ -ot.

Az ezen adatokból számított *molekulasúly* :

| | | |
|--------------|---|---------------|
| 1) . . . 209 | } | középbén 212. |
| 2) . . . 215 | | |

B) *A zöld-só*ból nyert *Aldoxim* (β).

a) *A Nitrogén meghatározása.*

Vaschloriddal való oxydatió útján.

Oxydált anyag 0.5170 gr.

Fölhasznált Vaschlorid . . 0.8152 „

A Nitrogén $\%$ -a 6.8

b) *A molekulasúly meghatározása.*

Ugy lett végrehajtva, mint az α) *Aldoxim*mel.

Az *Urethan* észlelt megszilárdulási pontja . . . 5.235 $^{\circ}$

1) Az oldat „ „ „ . . . 4.360 $^{\circ}$

2) „ „ „ „ „ . . . 3.400 $^{\circ}$

midőn 1) 0.5213 gr. *Aldoxim* és

2) 1.1252 „ „ lett föloldva 14.5735 gr.

*Urethán*ban.

A *depressió* e szerint:

1) 0.875 $^{\circ}$

2) 1.835 $^{\circ}$

Mely adatokból a β) *Aldoxim* *molekulasúly*ául számíthatók:

| | | |
|----------------|---|----------------|
| 1) . . . 204.4 | } | középbén 207.4 |
| 2) . . . 210.4 | | |

| Aldoxim. | | $C_6 H_2$ | $\left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ CH. NOH \end{array} \right.$ Ms. 211-re számítódik : |
|------------------|-------------|-----------|---|
| $\alpha.$ | | | |
| | I | II | |
| Szén . . | 56·60 . . | 56·77. | — . . . 56·87. |
| Hydrogén . | 6·20 . . | 6·23. | — . . . 6·16. |
| Nitrogén . | — . . | 6·74. | 6·80 . . . 6·64. |
| Oxygén . | — . . | 30·23. | — . . . 30·33. |
| | | 100 00. | 100·00 |
| Molekulasúly . . | 212 | | 207 ₄ . . . 211. |

Hasonló eredménnyel bonthatók el az Aldoximek sósavas sói Nátrionhydráttal vagy Ammoniókkal. A zöld sósavas-só abszolút alkoholos oldatban lett száraz Ammoniók-gázzal kezelve, az oldat besűrítve és belőle a Salmiak sok Aetherrel kicsapva. A leszűrt és besűrített folyadék szilárd maradékát forró vízből kristályosítottam kétszer. Szén és Hydrogén tartalmát kétszer, a Nitrogén mennyiségét egyszer s azonkívül molekulasúlyát is meghatároztam. A Nátronlúggal készültnek csak a Nitrogéntartalmát határoztam meg. A vörös sóból Nátronlúggal nyert Aldoximnek szintén a Nitrogéntartalma lett meghatározva.

A) *Adatok a zöld sósavas-sóból Ammonia-gázzal nyert Aldoxim összetételéről.*

| a) Szén és Hydrogén. | I. | II. |
|-------------------------------|------------------|------------|
| Elégetett anyag | 0 2195 gr. . . . | 0·2249 gr. |
| Nyert CO ₂ | 0·4582 „ . . . | 0·4663 „ |
| „ H ₂ O | 0·1302 „ . . . | 0·1282 „ |
| A szén százalékos mennyisége | 56·92 | 56·54. |
| A Hydrogén „ „ | 6·59 | 6 33. |

b) *Nitrogén.*

Eljárás mint az előbbi esetekben.

| | |
|--|------------|
| Oxydált anyag | 0·3913 gr. |
| Az oxydáláshoz fölhasznált Fe ₂ Cl ₆ | 0·59793 „ |
| A Nitrogén %-a | 6·59. |

c) *Molekulasúly meghatározás.*

Oldószer Urethán.

Az Urethán megfagyási pontja $5\cdot220^{\circ}$; vett mennyisége $12\cdot2132$ gr.

1) az oldat " " $3\cdot950^{\circ}$; főloldott anyag $0\cdot6528$ „

2) az " " " $2\ 695^{\circ}$; " " $1\cdot3246$ „

tehát a depressió:

1) . . . $1\cdot270^{\circ}$

2) . . . $2\cdot525^{\circ}$

s a molekulasúly:

1) . . . $210\cdot4$ }
 2) . . . $214\cdot7$ } középben $212\cdot5$

B) *Adatok a zöld sósavas-sóból $\frac{1}{10}$ norm. Nátronlúggal ngert, s vízből kétszer kristályosított Aldoxim összetételéről.*

a) *A Nitrogén mennyiségi meghatározása.*

Oxydált anyag $0\ 5117$ gr.

Az oxyd. fölhasznált Vaschlorid $0\cdot8017$ „

A Nitrogén %_o-a $6\cdot76$

C) *Adatok a vörös sósavas sóból $\frac{1}{10}$ norm. Nátronlúggal előállított s vízből kétszer átkristályosított Aldoxim összetételéről.*

a) *A Nitrogén mennyiségi meghatározása.*

Oxydált anyag $0\cdot5041$ gr.

Az oxyd. fölhasznált Vaschlorid . $0\cdot7869$ „

A Nitrogén százaléka $6\cdot73$.

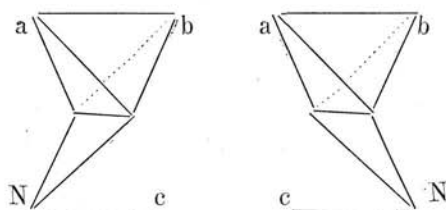
| | Aldoxim | | Aldoxim | | $C_6H_2(OCH_3)_3$ Ms: 211-re számítva. |
|------------------------|---|---------------|-----------------------------|----------------|--|
| | a zöld sóból, Nátronlúggal előállítva. | a vörös sóból | a zöld sóból Amm.-gázzal | II | |
| Szén . . . | — | — | $56\cdot_{92}$ | $56\cdot_{54}$ | $56\cdot87$ |
| Hydrogén . | — | — | $6\cdot_{59}$ | $6\cdot_{33}$ | $6\cdot16$ |
| Nitrogén . | $6\cdot76$ | $6\cdot73$ | $6\cdot59$ | | $6\cdot64$ |
| Oxygén . . | — | — | $29\cdot_{90}$ | $30\cdot_{54}$ | $30\ 33$. |
| Molekulasúly | | | $100\cdot00$ | $100\cdot00$ | $100\cdot00$ |
| | | | $212\cdot5$ | | 211 . |

Érdekes jelenség, hogy a zöld sósavas-sóból vízzel, Nátronlúggal és Ammonióval előállított Aldoximek, a hasonló módon a vörös sósavassóból nyert Aldoximektől színük árnyalatában, olvadási pontjukban határozottan különböznek, de még az egy és ugyanazon sóból,

de különböző módon előállított Aldoximek sem egyeznek meg tökéletesen egymással. Nagyon hasonlók ugyan egymáshoz, és mégis észre lehet venni bizonyos eltéréseket a színben, a kristályok kiképződésében, csekély különbségeket az olvadási pontban, ha előállításuknál mindjárt egészen egyformán járunk is el, egyenlő mennyiségű anyagot, oldószert véve, ugyanazon hőmérséken hajtva végre az elbontást s egyenlő edényekben, egyenlő mennyiségű vízből, ugyanazonos körülmények között kristályosítván át őket, úgy, hogy különböző tényezőül csupán az elbontásra használt anyag, (víz, Nátronlúg vagy Ammoniak) szolgál. A nyert termények némi eltérése a tulajdonságokban tehát csak ez utóbbiak hatására vezethető vissza. Tény azonban az, hogy sokszoros átkristályosítással, az ugyanazon sósavassóból származó Aldoximeken észlelt különbségek lassankint elenyészthetők, úgy, hogy végül semmiféle eltérés közöttük többé észre nem vehető. Igen sokszor ismételt átkristályosítás a különböző sósavakból eredő Aldoximeket is mind közelebb hozza egymáshoz, de az egészen és mindenben teljes egybevágást ezek között, átkristályosítás útján idáig elérnem még nem sikerült, noha a még főn forgó differenciák, szemben az eredetiekkel nagyon csekélyek.

A két Aldoximeseriesről eleintén azt tartottam, hogy a két *stereoisomer syn* és *anti* Asarylaldoximeket, illetve azoknak bizonyos módosulataikat képviselik.

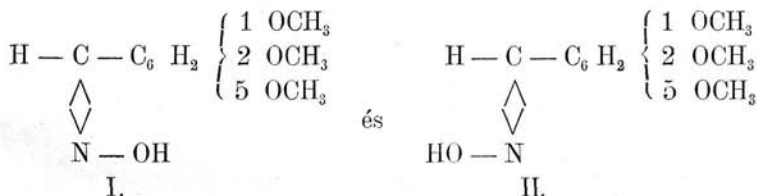
A szorosabb értelemben vett geometriai isomeria eseteiben nem optikai isomeriáról van szó, hanem egyéb phys. sőt chemiai tulajdonságoknak, olykor igen jelentékeny eltéréseiben nyilvánuló tünetnyről, mely bizonyos, egyenlő strukturával bíró, s egyenlő molekula súlyú vegyületeken nyilvánul. A stereochemiának e tünetnyek megmagyarázására föllállított elmélete szerint, ilyen geometriai isomeria léphet föl egy Szénatomnak egy Nitrogénatommal akként való egyesülésekor, ha a Nitrogénatom a szénatom két vegyértékét telíti. Egy ilyen atomkombináció két isomer vegyületnek képezheti a magját, ha az atomok fölmaradó három vegyértékét különböző gyökök telítik; a mennyiben ily maggal bíró molekulának ilyen esetben két, egymástól különböző térbeli konfigurációja lehet. E konfigurációk a következő perspectiv rajzokban fejezhetőek ki:



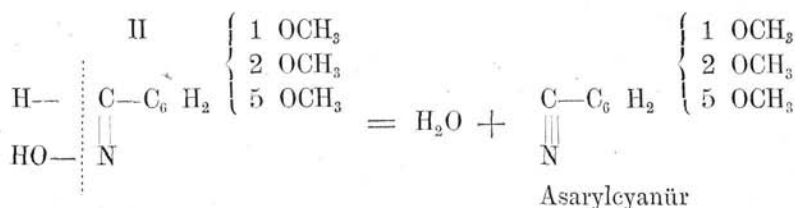
vagy egyszerűbben következő projectióikban :



Az Aldoximekben kettős kapcsolatban van egy szénatom egy Nitrogénatommal, a többi vegyértékeket három különböző gyök telíti, ennek folytán két configuráció lehetséges. Így az *Asarylalldoxim* molekulájának is, az alábbi képletekben kifejezett két configurációja képzelhető :



Az ilyen isomer vegyületekben a szén és Nitrogénatom vegyértékeit telítő gyökök kölcsönös térbeli helyzete az egyik vegyületben másféle lévén mint a másikban, a chemiai viseletben különbségek támadhatnak. Bizonyos reakcióknak, a melyekbe ezen gyökök szereplőkül belevonatnak, különböző lefolyása lehet a két isomérnél. Így nevezetesen a mi az Aldoximeket illeti, úgy megvárható, hogy vizet vonó anyagok behatására, az egyikből és pedig az *Asarylalldoxim*ekre vonatkozólag a II schema szerint szerkesztettből, könnyen hasadhatnak le egy molekula víz elemei, a mennyiben ezen elemek a molekula által betöltött térnek egymáshoz közel fekvő részeiben vannak, s a molekula maradékából a víz elemeinek elvonása után *Asarylcyanür* jöhet létre.

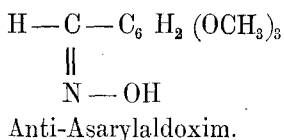


A másik molekula (I) ellenben, a H és OH térbeli nagyobb távolsága miatt, nem vagy legalább nem oly könnyen szenvedheti ezt a metamorfózist.

Az idáig e téren szerzett tapasztalat immár azt az eredményt adta, hogy számos Aldoxim csakugyan ily módon értelmezhető két isomérben létezik. A víz elemeinek elvonását czélozó és hozzá hasonló reakciók az ilyen térbeli isomérek megkülömböztetésére nyújtanak módot, arra tehát, hogy az egyes isomerekben az atomok térbeli elhelyezéséről milyen képet alkossunk magunknak. *Hantzsch* zürichi tanárt és *Wernert* illeti az oroszlanrész ezeknek a viszonyoknak a földerítése körül. Ők mutatták ki, hogy két stereoisomér Aldoxim közül az egyik kivétel nélkül és rendkívül könnyen alakítható át megfelelő Cyanürjévé, Eczetsavanhydridnak mint vizet vonó anyagnak, közönséges hőfokon való reáhatása által, míg a másiktól nem lesz Cyanür, hanem az Acetylgyöknek ($\text{CH}_3 \text{ CO}$) a hydroxyl Hydrogénatomjának helyére való belépése következtében, *acetylezett Aldoxim*. A Cyanüreket adó Aldoximeket *syn*, az isoméreket *anti* Aldoximek-nevezték el. A két Aldoxim csak igen kivételesen bír egyenlő állandósággal; *Hantzsch* és *Werner* tanulmányaiból kitűnt, hogy a széna-tommal a Hydrogének kivül összszefüggő egyvegyértékű gyöknek anyagi természete nagy befolyást gyakorol arra, hogy az Aldoximnek *syn* vagy *anti* configurációja jön-e létre. Ők mutatták ki, hogy bizonyos gyökök jelenlétében csak az egyik configuráció bír *stabilitással*, a másik pedig nem képezhető, vagy ha igen, akkor rendkívül *labilis*, s a legenyhébb természetű befolyásoknál, gyakran önönmagától is átmegy a stabilis configurációba. Így a zsírsorozatbeli Aldoximek jóformán csak a *syn* configurációban képesek létezni, ellenben az *aromás* Aldoximek átlag az *anti* alakúlatban stabilisabbak.

Az a föltevés, hogy a vizsgálataim tárgyát képező Asarylaldoximek két sorozata, a *syn* és az *anti* Asarylaldoxim módosulatokat képviseli, eleitől fogva nem bírt ugyan sok valószínűséggel, mert e két

sorozat tagjainak physikai tulajdonságai között, távolról sem volt oly fokú különbség, a milyen az ide vágó eseteknek ha nem is minden, de mégis nagyban túlnyomó számánál idáig észleltetett. Chemiai magatartásuknak megvizsgálása után, e föltevést tényleg el is kellett ejtenem. Eczetsavanhydrid hatásának kitéve ugyanis valamennyi modifikáció, akár a vörös, akár a zöld sósavassóból származott légyen is, a legnagyobb könnyűséggel átalakul *acetylezett* derivatumává, *Cyanürré* egyik sem lesz. Ennek folytán az előállított Aldoximek mindegyike, egy és ugyanazon, és pedig az *Anti-Asarylaldoxim* bizonyos módosulatának tekintendő:



Az acetylezés reakciójának a lefolyásában azonban egy tény különösen figyelemre méltó. Valamennyi Aldoxim modifikáció, mely a zöld sósavassónak különböző módon való elbontásából ered, egy és ugyanazon, *139·8—C^o-on* olvadó, s kissé sárgás árnyalatú — szürkés fehér, kristályos Acetylvegyet adja, s ugyancsak a vörös sósavas sóból származó Aldoximek is, ugyanazon Acetylvegybe mennek át; különbség legalább az egyes Acetylvegyek között már alig észlelhető, legfőlebb a színben van még valami igen csekély eltérés, a mennyiben a vörös sóból eredő acetylezett Aldoximek szürkés-fehér színe inkább gyenge zöldes, mint sárgás árnyalatú. Olvadási pontjuk egy tized fokkal fekszik csak feljebb, *139·9^o*, az előbbieknél. Az Acetylvegyek forró vízből lettek átkristályosítva s az analysis céljaira a kristályos, tiszta vegyek használva.

Szénsavas natrium elbontja az acetylezett vegyeket s a szabad Aldoximek állanak helyre. *Az ekképen nyert Aldoximek tulajdonságaikban teljesen megegyezők.*

Még nem volt annyi időm, hogy az acetylezett származékok teljes analysisét végrehajtsam, azonban meghatároztam egyelőre mégis kettőnek a molekula súlyát, és pedig a vörös sósavas sónak vízzel való elbontásából eredő *α-Aldoxim* acetylvegyeét, és az ugyanily módon a zöld sóból nyert *β-Aldoximét*.

Az α-Aldoxim acetylezett vegyének molekulásúlya.

Oldószer: *Urethan*.

A tiszta *Urethan* megszilárdulási pontja:

4·935°; mennyisége 11·1954 gr.

1) Az oldat megszilárdulási pontja:

3·835°; feloldott anyag 0·6106 gr.

2) Az oldat megszilárdulási pontja:

2·415°; feloldott anyag 1·4169 gr.

Az észlelt depressió tehát:

1) 1·100°

2) 2·520°

s a molekulasúly:

1) 248)

2) 251)

középbén 249·5 253.

Az acetylezett *Asaryl*
aldoximra pedig
számítódik:

A β-Aldoxim acetylezett származékának molekulasúlya.

A tiszta *Urethan* megfagyási pontja:

5·205°; vett mennyisége 12·8598 gr.

1) Az oldat megfagyási pontja:

4·530°; feloldott anyag 0·4259 gr.

2) " " " "

3·200°; " " 1·3238 gr

Az észlelt depressió:

1) 0·675°

2) 2·005°

innen a molekulasúly:

1) 245·4 }
2) 256·7 }

középbén 251 253.

Számítás
szerint:

Bromhydrogénsav és Amylnitrit hatása az Asaronra.

Ha Sósav helyett, alkohollal hígított conc. Bromhydrogénsavat alkalmazunk, a rektió lefolyása olyan, mint az előző esetben leírt. Az *Asarylaldoxim bromhydrogénsavas sója* képződik. Az egymásra ható ingredienciák sorrendjének befolyása a termény tulajdonságaira

ez esetben is ép oly szabályosan nyilvánul, mint a Sósav és Amylnitrit alkalmazásakor.

a) A megfelelő mennyiségű Amylnitrittel elegyített, abs. Alkoholban feloldott Asaron, jó hűtés és a számított mennyiségű Bromhydrogénsav becepegtetése után, néhány óra múlva kezd Bromhydrogénsavasaldoxim származéka alakjában, az edény falaira kristályosodni. A kiválás gyorsítható és tökéletesíthető sok Aether hozzáadása által, melyben a keletkezett só oldhatlan. A nyers, megszáritott terményt porrá törtem s mint a sósavas só t több izben s addig vontam ki Aetherrel, a míg az utóbbi nyom hátrahagyása nélkül elpárolgott. Ezután hideg jégcezzel lett kivonva, s végre forró jégcezzetben feloldva. Az eczetsavas oldat lehűlésekor a feloldott só legnagyobb része kikristályosodik. Ezt a részt még egy-kétszer hasonló módon kezeltem. A végül nyert kristályok hegyes-prismákat képeznek, *sárgás világosbarna színűek*, barna bronzra emlékeztető pompás fényel bírnak, irizálók és $163.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on ömlenek meg. Forró jégcezzetben aránylag könnyen oldhatók.

b) Az egészen hasonló módon, de előbb a Bromhydrogénsavval elegyített s azután az Amylnitrittel kezelt Asaron ellenben *tiszta, világos vörös bronzszínű*, kitünően fénylő és irizáló, s $161.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on megömlő prismákban adja az Aldoximbromhydrogénsavas sóját. Ez a só forró jégcezzetben jóval nehezebben oldódik az előbbinél.

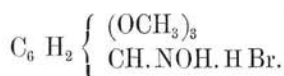
Mind a két só ugyanoly módon bomlik el, vízzel vagy lúggal kezeltetvén, mint a sósavas sók Aldoximek keletkeznek, a melyek színben, olvadási pontban s általában egész küllemükben oly fokú differentiákat mutatnak, mint a sósavas-sókból nyerhető Aldoximek. Itt meg kell jegyezni azonban még egy tény, észrevettem ugyanis, hogy a barna bromhydrogénsavas só előállításakor, a vörös sóból is előállt egy csekélyke mennyiség, míg ellenben a vörös só lúgaiból a barnának nyomain sem voltak elkülöníthetők.

Azonosítás végett meghatároztam a Bromhydrogénsavas sók vízzel való elbontásakor fölszabaduló Bromhydrogénsav mennyiségét. Eredményeim a következők.

1) 0.4703 gr , a *vörös sóból* hideg vízzel bontatott el. A só először feloldódik, igen könnyen, de oldata rögtön zavarossá lesz, és *sárgásfehér-csillámló kristálylemezekben* kiválik a szabad Aldoxim. Az oldat neutralizálására fölhasználtam $16.2\text{ köbc. } \frac{1}{10}$ -norm Nátronlúgot.

2) 0.5152 gr. a *barna sóból* hasonló módon kezeltetvén, szintén oldatba ment s azután kissé *barnás-fehér*, csillogó lemezekben ülepitette ki a szabad Aldoximet. Az oldat neutralizálására kellett 17.8 *köbc.* $\frac{1}{1}$ norm. Nátronlúg.

Ez adatokból, a vizsgálat alá vett sók alábbi Bromtartalmát kapjuk.



A vörös sóban. A barna sóban. Ms. 292-re
számítódik:

Br. $\%$. . . 27.55 . . . 27.64 . . . 27.40.

Kénsav és Amylnitrit hatása az Asaronra.

Kénsavval és Amylnitrittel az Asaronból, abs. Alkoholos oldatban, az *Aldoxim savas kénsavas sója* nyerhető. A vegyi folyamatban résztvevő ingredientiak sorrendje ebben az esetben is döntő befolyást gyakorol a keletkező termény tulajdonságaira. A következő sorrend: Asaron, Kénsav és azután Amylnitrit, — az előbbi esetekben leírt módon járván el az elegyítés, tisztítás és kristályosítás körül — egy 143° C-on olvadó, pompás *olajbogyó-zöld színű*, prismákban kristályosodó savaskénsavas Aldoximet ad, míg a fordított sorrend, az az a kénsav és Amylnitrit megcserélése, az előbbi sóhoz alakjára nézve hasonló, 146.6° C-on olvadó s fényes, *hagymavörös színnel* bíró Aldoximsót eredményez.

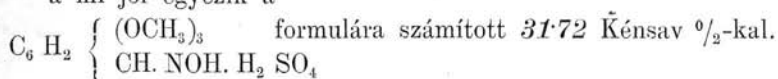
A zöld só valamivel nehezebben oldódik jégeczetben, mint a vörös só.

Víz vagy lúg ezeket a sókat is igen könnyen elbontja s a szabad Aldoximek itt is quantitativ mennyiségben nyerhetők. Tüzetesen még ez ideig nem lettek megvizsgálva. A zöld sóból vízzel való elbontáskor keletkező Aldoxim olvadási pontját, vízből való egyszeri átkristályosítás után, 136° C-on fekvőnek találtam. A zöld sóból ezen elbontás alkalmával 0.2793 gr.-ot mértem le s az oldat közömbösítésére, $\frac{1}{10}$ norm. Nátronlúgnak 18.15 *köbc.*-ét fordítottam.

Az elbontott zöld só 100 súlyrészére ennek folytán esik:

31.83 s. r. Kénsav ($\text{H}_2 \text{SO}_4$),

a mi jól egyezik a



Ms. 309.

Mi lehet annak az oka, hogy a hatásba hozott anyagok sorrendje befolyást gyakorol a termény tulajdonságaira ?

Ha tekintettel vagyunk arra, hogy az Asarylaldoximek sósavas bromhydrogénsavas és kénsavas sóinak csupán physikai tulajdonságaiban merülnek föl különbsétek, míg chemiai tulajdonságaik megegyezők, először is arra a következtetésre jutunk, hogy ezeknek az eltéréseknek az oka nem kereshető a molekulák egymástól eltérő strukturájában, a mely okvetlenül jelentékeny különbségeket idézne elő a leírt vegyületek chemiai magatartásában is. Megegyezésben az e téren idáig szerzett tapasztalattal, az Asarylaldoximekre vonatkozólag is fölvehetnők azt, hogy egymástól különböző physikai tulajdonságaiknak oka abban rejlik, hogy molekuláik térbeli configurációja egymástól bizonyos módon különbözik. Ez a különbség azonban nem lehet olyan természetű és fokú, a minőt *Hantzsch* a *syn* és *anti*-Aldoximek configurációjában kifejez, mert ez utóbbi nemcsak a physikai tulajdonságoknak, az esetünkben észlelteknél sokkal nagyobb fokú eltérését involválja, hanem igen jelentékeny, határozott, chemiai differentiákat is. Az olyan mérvű különbségeket a physikai tulajdonságokban, a minőket itt megismertettem, inkább okozhatná az egyes vegyületek molekuláinak egyensúlyi állapotában főnforgó, bizonyos, kisebb fokú differentia, például egyes atomok vagy atom-csoportok mozgásának, sebességének némi megváltozása, vagy a befutott pályának némileg más alakja vagy eltolódása, szóval a molekulák egyensúlyi állapotának bizonyos fokú és nemü *perturbatioja*. A molekula egyensúlyi állapotának megváltozását, vagy talán helyesebben : az intramoleculáris mozgás perturbációját pedig olyan befolyások, a melyenekkel itt számolnunk kell, igenis előidézhetik.

Mert, ha valamely oldatban létező, tehát szabad mozgási képességgel bíró *A* testrendszer, egy más, tőle különböző *B* testrendszer hatáskörébe jön, akkor még az esetben is, ha a két systema egymással szemben chemiailag indifferent, kell hogy *B*-nek *A*-ra és viszont gyakorolt vonzási erejénél fogva, bizonyos hatás létrejöttön, a mely az atomok kölcsönös helyzetében, mozgásában, pályáikban,

egyensúlyi állapotukban bizonyos megváltozásokat, eltolódásokat, megzavarást fog előidézni. A perturbatio a melyet az A testrendszerben a B rendszer előidéz, továbbá bizonyosan különbözni fog attól, melyet az A rendszerben egy ismét másféle összetételű és tömegű C rendszer mechanikai hatása létrehozhat. Tegyük most fel, hogy A oly tulajdonságú, hogy a B és C rendszerrel, ha mindkettő reáhat, chemiai átalakulásra mehet keresztül. Akkor alig vonható kétségbe az, hogy ezen átalakulás végterménye, különben ugyanazonos összetétel és constitutió mellett, physikai tulajdonságaiban mégis bizonyos különbségeket tüntethet föl, a szerint, a mint elsőben a B rendszer vagy a C rendszer jut az A rendszer irányában hatásra. Mert az első esetben C talál, a B által, ez utóbbi természetének és tömegének megfelelő mérvben megzavart A rendszerre, míglen a második esetben B hat a C rendszer által, az előbbitől eltérő fokban, eredeti egyensúlyi állapotában perturbált A rendszerre. Ennek folytán a létrejövő új molekula szükségképen más és másféle állapotban kerül ki a reakcióból.

Két egyenlő összetételű és strukturájú testrendszer keletkezhetik tehát, de a mely egymástól bizonyos fokban különböző geometriai konfigurációval, és ennek megfelelően, egymástól valószínűen némileg különböző energia-tartalommal bír. Mind a két testrendszer keletkezésének körülményeinél fogva, többé-kevésbé labilis egyensúlyi állapotban van és ennek folytán azzal a tendenciával bír, hogy a közöttük fennforgó energia-külömbözethez kiegyenlítésével abba a rendszerbe menjen át, a melynek geometriai konfigurációja, a rendszer stabilis egyensúlyi állapotának felel meg. Lehetségesnek látszik továbbá, hogy ezen átmenet a stabilis egyensúlyi-állapotba, bizonyos behatások által, a melyek a labilis rendszereket például elegendő erős megrázkódtatásoknak vétik alá, gyorsítható, sőt talán igen rövid idő alatt is előidézhető.

A sósavas Asarylaldoximekre vonatkozó észleléseim imár teljes összhangban állanak a fönnebbi hypothesis követelményeivel. Az egymástól eredetileg a legszembeötlőbb módon különböző zöld és vörös sósavas só, ha forró jégezetből való igen gyakori átkristályosításnak lesz alávetve, lassankint elveszti megkülönböztető jellegét, és hova-tovább mindinkább közeledik, színben, olvadási pontban, oldékonyságban egymáshoz. Különösen ki akarom emelni e mellett azt, hogy a forró jégezettel való kezelés, a mint azt az esetenként nyert

kristályok Chlortartalmának titrálással való, folyton ismételt meghatározása tanúsította, az anyag összetételét legkevésbé sem változtatta meg, az a netaláni föltevés tehát, hogy a specialis színt és egyéb eltéréseket talán esetleg valami idegen, tisztátlanító anyag okozhatná, teljesen kizártnak tekintendő. A forró jégezetből való gyakori átkristályosítás, a molekulák erőszakos megrázkódtatása gyanánt fogható fel, a melynek eredménye, a lassankint és fokozatosan bekövetkező stabilis állapot. A sósavassók határozott vörös, illetve zöld színe mindinkább halványul, és fokonkint vöröses, illetve zöldesen fénylő, aransyárga csillogásba megyen át, *míg végül egy csaknem teljesen egyforma árnyalatú, fényes, aransyárga szín áll elő.*

Sőt a mi még érdekesebb, már a szétszórt világosság is képes e testeket halkan megváltoztatni. Ha több hónapon át, bár légmentesen bezárt üvegben is, s teljesen száraz állapotban tartjuk őket, kétségtelen jelelt látjuk habár lassú, de fokozatosan előre haladó megváltozásuknak, ugyanabban az irányban és eredménnyel, a melyet a kristályosítás rövid idő alatt elér.

Egészben hasonlók ezekhez a szabad Aldoximeken tett s már előbb leirt észleléseim. A gyakori föloldás és jegeztetés forró vízből elenyészti közöttük is csaknem teljesen az eredetileg fönnforgó — habár a sósavas sókon észlelteknél, kezdettől fogva már csekélyebb — differentiákat.

Mélyebbre ható, chemiai megváltozásokat előidéző agensekkel, a végállapotba való terelés szinte momentán eszközölhető. Így hat reájuk az Eczetsavanhydrid, mely az összes Aldoxim módosulatokból oly acetylezett vegyeket képez, a melyeken physikai különbségek már alig, vagy egyáltalán nem constatálhatók. S az Eczetsavanhydridnél még erősebben, még tökéletesebb eredménnyel hat a Sósav. Oldjuk fel az Asarylaldoximek bármelyikét vizment Aetherben, vezessünk az oldatba száraz Sósavgázt s megkapjuk azonnal, quantitativ mennyiségben, Sósavassóját. *De ez nem zöld, vagy nem vörös többé, hanem minden esetben fényes aransyárga,* a sósavas sóknak az az állapota, a mely minden valószínűséggel a molekula stabilis állapotának felel meg, s mely állapot felé, az eredetileg zöld és vörös színű só is törekszik.

Vázolt felfogásom a leirt tünetmények okáról, ha netalán mérésnek látszanék is, úgy hiszem, hogy bizonyos fokú plausibilitás-

sal mégis bir. De abban a szerencsés helyzetben is vagyok még, hogy magyarázatom elfogadható voltának támogatására még egy s véleményem szerint nyomós argumentumot vezethetek a sorompókba.

Említést tettem a t. szakosztály előtt már több ízben azokról a vizsgálatokról, a melyeket a nyolczvanas évek közepe táján, Dr. Gáspár János akkori assistenssemel az Asaronra vonatkozólag tettünk. Eredményeinket annak idején a „*Vegyteni Lapok*“^a-ban tettük közzé. Többek között a *Hydroxylaminchlorhydrat* hatását is vizsgáltuk az általunk előállított *Asarylaldehydre*, az *Asarylaldoxim* előállítása céljából. Erről a dolgozatról a *Vegyteni Lapok* két helyén számoltunk be. Szükségesnek látom, hogy e közlést ide szóról-szóra átvegyem.

„a) *Hydroxylaminchlorhydrat* behatása az A. anyagra*).

A $C_{10}H_{12}O_4$ képletre számított, kétszeres mennyiségű Sósavas hydroxylamin tömény vizes oldatát elegyítettük az A²⁾ kristályok vizes oldatával és Szénsavasnatronnal közönyösítettük azt. Az oldat kissé fölmelegedett s lehűlésénél sok fehér kristályos por vált ki belőle, mely aetherben nem, ³⁾ vízben nehezen, Alkoholban könnyen oldódik, s ez utóbbiból átkristályosítható. Nyersen olvad 133°-nál, átjégeztíve Alcoholból 138°-nál. Dús reakciót ad Nitrogénre. Elemzésének eddigi eredményei:

A szén és Hydrogén mennyiségének meghatározásához,

I. Vett anyag 0·2035 gr; ebből nyert CO_2 .. 0·4251 gr. és H_2O .. 0·1215 gr;
II. „ „ 0·2043 „; „ „ „ .. 0·4217 „ „ H_2O .. 0·1123 „;

Százalékban:

| | I. | II. | középérték |
|-----------|---------------|---------------|------------|
| C | 56·97 | 56·29 | 56·63 |
| H | 6·63 | 6·11 | 6·37 |

A Hydroxylaminnal nyert vegy conc. Sósav által sötét arany-

*) *Vegyteni Lapok* IV. 1886. p. 147. és 148.

²⁾ Az A anyag a $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ COH \end{array} \right.$ formulájú *Asarylaldehyd*.

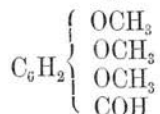
(Trimethoxybenzaldehyd.

³⁾ Ez tévedés, mert az a vegyület eléggé jól oldódik Aetherben is.

sárga porrá alakúl át, mely nyers állapotban 155°-nál olvad, s Aetherben nem, Alkoholban pedig nehezen oldódik.⁴

A második helyen ¹⁾ erre vonatkozólag a következő olvasható:

„Legutóbbi közleményünkben (V. L. 1886. 145 l.) leírtunk egy testet, mely az Asaron oxydálásánál főmennyiségben keletkezik, mely 115°C-nál olvad, selyemfényű, hosszú tűkben kristályosodik, C₁₀H₁₂O₄ összetétellel bír s vizsgálataink alapján *Trioxymethylbenzaldehyd*:



Ezen Aldehydből Hydroxylamin behatására könnyen nyerhető egy Aldoxim. Az Aldoxim elemzésénél nyert értékek, a szén és Hydrogén százalékos mennyiségére nézve, már az említett közleményben foglalják. Azóta a Nitrogén mennyiségét is meghatároztuk a *Kjeldahl*-féle eljárással; az oxydationál Rézgáliczot és cukrot is használtunk.

Vett Aldoxim 0.4675 gr.

Az elnyelő készülékben volt 50 köb. $\frac{1}{3}$ -ad normál Kénsav, a retitrálásnál 43.2 köb. $\frac{1}{3}$ -ad norm. Ammoniak használtatott föl, tehát az Aldoximból fejlett Ammoniak megkötésére kellett 6.8 köb. $\frac{1}{3}$ -ad norm. Kénsav. 1 köb. $\frac{1}{3}$ -ad norm. Kénsavnak megfelel = $\frac{0.014}{3} = 0.004667$ gr. Nitrogén, a honnan:

Az Aldoximre:

| | | |
|------------|--------------------------|---|
| | talált | C ₁₀ H ₁₃ NO ₄ számított ; |
| Nitrogén % | 6.79 | 6.63. |

Trimethoxybenzaloximchlorhydrat.

Az Aldoxim könnyen egyesül Sósavval. Legjobb az alkoholos oldatba²⁾ Sósavgázt vezetni. Sötét aranysárga tűket képez, Op. 154°C. Vízben e só teljes bomlással oldódik, s a vizes oldatból megint a szabad Aldoxim kristályosodik. Meghatároztuk a Sósav mennyiségét, mely a Sósavasaldoxim fölbomlásánál szabaddá lesz.

¹⁾ Vegytani Lapok. V. 1887. pg. 65 és 66.

²⁾ Czelírányosabbnak találom most az Aethert; a nyereség nagyobb és a só igen tiszta.

I. Vízben föloldott 0.2409 gr. Sósavasaldoxim telítésére fölhasználtatott 9.8 köbc. $\frac{1}{10}$ -ed normál Ammoniak;

II. Vízben föloldott 0.3340 gr. Sósavasaldoxim telítésére 13.6 köbc. $\frac{1}{10}$ -ed n. Ammoniak.

| | | Talált: | $C_{10}H_{13}NO_4$, HCl. |
|-----------------------|-----------|---------------------|-------------------------------------|
| | | I. | II. |
| | | képletre számított: | |
| HCl. % | | 14.80 | 14.85 14.74. ^a |
| Vagy Chlorra számítva | | | |
| | | I. | II. |
| Cl. % | | 14.39 | 14.44 14.31. |

Kétségbevonhatlan tehát, hogy a Nitrosylchlorid reakció útján nyert Aldoximmodificatiókból aetheres oldatban, Sósavgázzal nyert s jég-czetből való átkristályosítás után 155.5°C-on olvadó, aranysárga sósarassók ugyanazonosak az általunk régebben, a szokott módon előállított Asarylaldoxim aranysárga sósavas sójával. Ez utóbbit azóta a közönséges módon az Aldehydből nyert Asarylaldoximból ismételtlen állítottam elő, egészen úgy járván el, mint a zöld és piros sósavas sókból eredő Asarylaldoximek aranysárga sósavas sóinak előállításánál. Olvadási pontját 155.4°C-on fekvőnek találtam. Maga pedig ez a normalis Aldoxim, vízből kristályosított állapotban, nagy, fehér színű, gyöngyházfényű leveleket alkot, a melyek 138°C-on ömlenek meg.

A normalis Aldoxim molekulásúlya már szintén régebben lett általunk meghatározva.¹⁾

Oldószerül akkor jégczetet használtunk, mely 16.3°C-on ömlött meg.

A jégczet mennyisége volt . . . 100 gr.

A föloldott Aldoxim 1.082 gr.

Az észlelt depressió 0.200°C.

Ez adatokból a molekulásúlya 210.₉-nek adódik ki, míg a számított 211-et tesz.

Újabbán összehasonlíthatás kedvéért előállítottam a normalis Aldoxim acetylezett vegyét is, s molekulásúlyának meghatározásakor a következő értékeket kaptam:

Oldószer Urethan.

¹⁾ Vegytani Lapok. 1888. VI. p. 11.

A tiszta Urethan megszilárd. pontja $5\cdot210^{\circ}$; vett mennyisége $15\cdot5654$ gr.

1) Az oldat " " $4\cdot547^{\circ}$; a föloldott Aldox. $0\cdot5073$ "

1) " " " " $3\cdot800^{\circ}$; " " " $1\cdot0829$ "

Tehát a depressió:

1) $0\cdot663^{\circ}\text{C}$

2) $1\cdot410^{\circ}$ "

s innen a molekulasúly: Az acetylezett Aldoximra
számítódik:

1) $245\cdot8$ } középben . . . $246\cdot3$ 253 .
2) $246\cdot7$ }

Az előadott tények alapján joggal vélem azt állíthatni, hogy az Asaronból a Nitrosylchlorid reakcióban képződő vörös és zöld sók, a normalis, arany-sárga színű Sósavas-Asarylaldoxim labilis egyensúlyi állapotban levő molekuláiból állanak. Valószínű, hogy ezen vegyületek energia-tartalmának meghatározása olyan eredményeket fogna adni, a melyek nézetem helyességét bizonyítanák. Én magam, megfelelő segédeszközök hiányában, ily irányú tanulmányokat nem vihetek keresztül, de az e célra szükséges anyagokat, a legnagyobb készséggel bocsátanám, az e kérdés iránt érdeklődő szaktárs urak rendelkezésére.

Részint a fönnebbieken előadott tárggyammal szoros kapcsolatban levő, részben pedig a Nitrosylchlorid reakcióra vonatkozó két észlelésről akarok még e helyt röviden megemlékezni.

1.) Nem rég előállítottam a normalis Asarylaldoxim kénsavas sóját is, hogy a Nitrosylsulfat reakcióban nyertekkel egybe hasonlíthassam. A jégezetből kristályosított só *világos, zöldes-sárga* prismákat képez, a melyek 144° -on ömlenek meg. Ez is tehát lényegesen különbözik, főleg színére nézve, a Nitrosylsulfat reakció által nyert s a 124-ik lapon leírt, *olajbogyó zöld és hagymavörös*, kénsavas Asarylaldoximsóktól, s olvadási pontja a két sóé közé esik.

2.) Hogy az egymásra ható anyagok sorrendjének befolyását az eredményezett termény tulajdonságaira, más esetekben is megismerjem, egyik tanulmány tárgyává szándékom tenni a Nitrosylchlorid reakciónak lefolyását az Asaronnal rokon azon testek mellett, a melyek a szabályos Nitroschloridokat adják. Idáig csupán a már *Tön-*

nies ¹⁾ által leírt *Anetholnitrosochloridot* állítottam elő kétféle módon. A sorrend befolyása ez esetben is kitűnt, a mennyiben *tiszta fehér színű, 106·8°C-on* olvadó vegyületet nyerünk, ha az Anethol alkoholos oldatába először Amylnitritet adunk s ezután csepegtetjük belé a Sósavat, míg ellenben a megcserélt sorrend betartásával *sárgás-fehér* test áll elő, mely *108°-on* olvad. Igaz, hogy ebben a reakcióban az Anetholból két *helyi isomér* vegyület keletkezhetik, a melyeknek mindegyike négy-négy optikailag isomér módosulatban léphetne föl; hanem ezen körülmény itt, a sorrend befolyásának kérdésénél, úgy tartom, nem bírhat semmi jelentőséggel.

Az értekezésemben leírt számos új vegyület, igen sok munkát és időt igénybe vevő előállítására és analysisére körül *Czetz Dénes, Friedmann József* és *Odor Béla* vegyész növendék urak kitartó szorgalommal működtek közre és lényeges segítségemre voltak, a miért nekik e helyt is teljes elismerésemet és köszönetemet fejezem ki.

¹⁾ Berichte der deutsch. chem. Ges. XII. (1869) 169.