

jellegű és ezzel a szilárd fázisú kopolimerizáció kinetikájához hasonlít, és amint a 2. ábra 2. görbéjéből látható, a kopolimerizáció sebességének függése a monomerelegy összetételétől is azonos jellegű a szilárd fázisú kopolimerizációéhoz, az eutektikus összetétel körül maximális és mintegy tízszer gyorsabb a kopolimerizációs folyamat túlhűtött folyadékfázisban. A 3. B) ábra tanúsága szerint a keletkezett kopolimer összetételének függése a kiindulási elegy összetételétől a folyadékfázisú összetételtől eltérő és torzul a szilárd fázisú összetétel-függés felé. Ezek a kísérleti tények is teljes összhangban vannak az előzőekben vizsgált eutektikus szilárd rendszerek túlhűtött folyadékállapotban megfigyelt viselkedésével, és az előzőekhez hasonlóan a túlhűtött folyadékfázis előrendezettségével, valamint termodinamikailag a rendszer nagyobb szabadenergiájával magyarázható.

Összefoglalás

Vinil-klór-acetát és akrilsav folyadékfázisú kopolimerizációját az $r_1 = 0,1$, $r_2 = 6$ kopolimerizációs konstansok jellemzik. E két monomer szilárd fázisban 62 mól %-os vinil-klór-acetát-tartalmú eutektikus összetételt képez. Az eutektikus összetételben maximális a szilárd fázisú kopolimerizáció sebessége és a keletkezett kopolimer összetétele

az eutektikum összetételének felel meg. Túlhűtött folyadékfázisban a kopolimerizáció törvényszerűségei a szilárd fázisúéhoz hasonlóak, és a kopolimerizáció mintegy tízszer gyorsabban megy, mint szilárd fázisban.

Investigations in the field of radiation-induced solid state polymerization, X. The copolymerization of vinyl chloroacetate with acrylic acid. Gy. Hardy, E. Boros-Gyevi and L. Koronczay

The copolymerization of vinyl chloroacetate and acrylic acid is characterized in the liquid state by the copolymerization constants $r_1 = 0,1$ and $r_2 = 6$. The phase diagram of the solid system of this pair of monomers has an eutectic point at the composition containing 62 mole-% of vinyl chloroacetate. The rate of copolymerization in the solid state is maximum at the eutectic point, and the copolymer formed has a composition identical with this eutectic. In the undercooled liquid state the rules governing the copolymerization are similar, but the rate of the processes is ten times as high as in the solid state.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1965. IV. 1.

Az ún. „ α -nitro-kodein” szerkezete

BOGNÁR REZSŐ és GAÁL GYÖRGY

A kodeinnek mindkét lehetséges aromás nitro-származéka ismeretes. Az 1-nitro-kodeint (I) *Anderson*¹ majd később *Ach* és munkatársai² állították elő. A nitrocsoport helyét *Small* és *Turnbull*³ igazolta a megfelelő bróm-fenantrén-származékká való lebontás és a kapott termék szerkezetbizonyító szintézise útján. A 2-nitro-kodeint *Wieland* és *Kappelmeier*⁴ állította elő először. Szerkezetével többen⁵⁻⁹ foglalkoztak.

E két, igazolt szerkezetű vegyületen kívül az irodalomban szerepel egy harmadik, ún. „ α -nitro-kodein” is, amelyet először *Freund* és *Speyer*¹⁰ állított elő. Az említett szerzőket idézve tárgyalják

ezt a vegyületet a monográfiák is^{11, 12}. *Freund* és *Speyer* azt állítják, hogy kodein-oxidból (II) ecetsavanhidrid és kénsav elegyével két „izomer” kodein-oxid-szulfonsav állítható elő. Egyiket kodein-oxid-szulfonsavnak (III), másikat „ α -kodein-oxid-szulfonsav”-nak nevezik. Megállapították, hogy az „ α -kodein-oxid-szulfonsav” savval vagy lúggal a másik vegyületté alakítható át.

Ha a kodein-oxid-szulfonsavat (III) kénessavval kezelik, az amin-oxid-oxigén elvesztésével kodein-szulfonsavvá (IV) redukálódik. Ezt a vegyületet salétromsavval nitrálva, a szulfocsoport helyét nitrocsoport foglalja el és a már ismert *Anderson*-féle, azaz 1-nitro-kodeint (I) kapják.

Ha az ún. „ α -kodein-oxid-szulfonsav”-at nitrálják, majd kénessavval kezelik, az amin-oxid-oxigén és szulfocsoport elvesztésével és egy nitrocsoport belépésével a 197°-on olvadó, ún. „ α -nitro-kodein”-hez jutnak. Tapasztalataik szerint az *Anderson*-féle nitro-kodein és az „ α -nitro-kodein” redukciójával azonos amino-kodeinhez lehet eljutni.

Az „ α -nitro-kodein”-t közelebbi vizsgálat tárgyává tettük, hogy szerkezetét tisztázzuk.

¹ *Th. Anderson*: Ann., 77. 341. 1851.

² *F. Ach, L. Knorr, H. Lingenbrink und H. Hörlein*: Ber., 42. 3503. 1909.

³ *L. F. Small and S. G. Turnbull*: J. Amer. Chem. Soc., 59. (2) 1541. 1938.

⁴ *H. Wieland und P. Kappelmeier*: Ann., 382. 386. 1911.

⁵ *E. Ochiai and T. Nakamura*: Proc. Imp. Acad., 14. 134. 1938.

⁶ *E. Ochiai und T. Nakamura*: Ber., 72. (4) 684. 1939.

⁷ *Gaal Gy.*: Disszertáció, Debrecen, 1958.

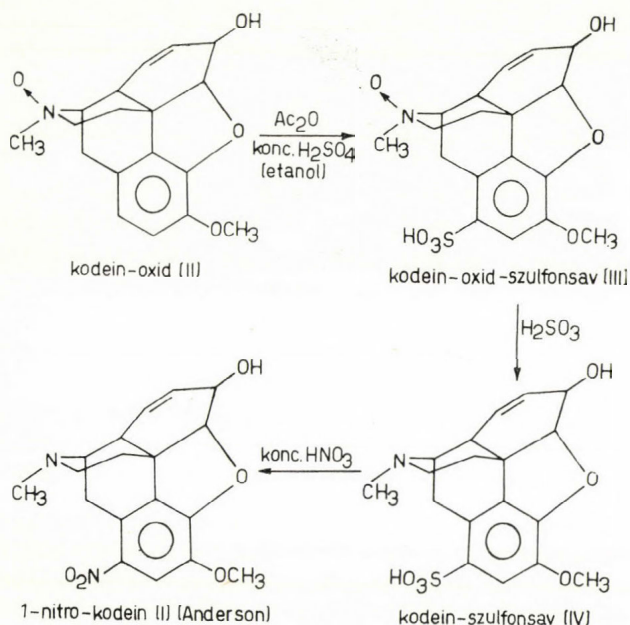
⁸ *H. B. Rasmussen and P. M. Boll*: Acta Chem. Scand., 12. 885. 1958.

⁹ *Bognár R., Gaál Gy.*: Izvest. (Sofia), 7. 399. 1960.

¹⁰ *M. Freund und E. Speyer*: Ber., 44. 2339. 1911.

¹¹ *L. F. Small*: Chemistry of the Opium Alkaloids. Washington, 1932. 182. o.

¹² *K. W. Bentley*: The Chemistry of the Morphine Alkaloids. Oxford, 1954. 67. o.



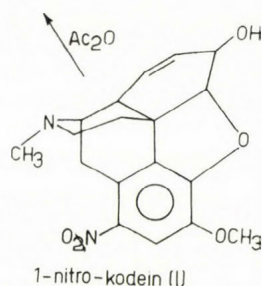
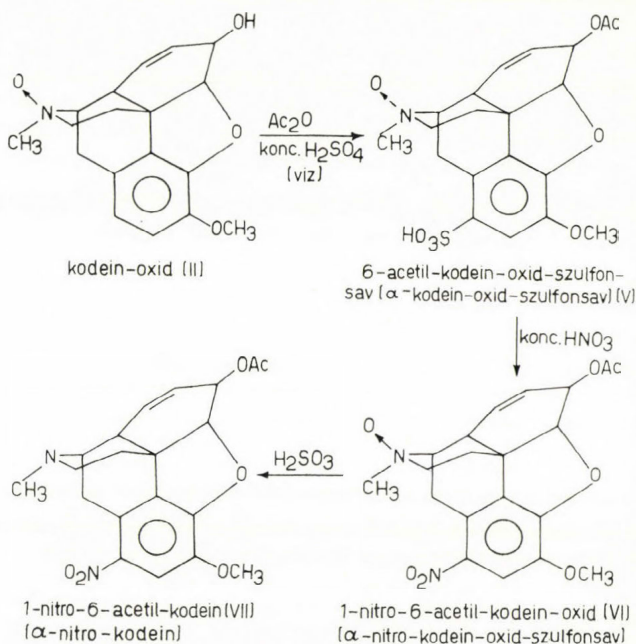
A Freund és Speyer által leírt kísérleteket, amelyek az Anderson-féle nitro-kodeinhez vezettek, megismételtük, és eredményeink az említett szerzők eredményeivel megegyeztek. A másik reakciósort is reprodukáltuk és végtermékként mi is megkaptuk az ún. „*a*-nitro-kodein”-t, amelynek az olvadáspontja 198–201° volt (irodalmi op. 197°). E vegyület nem volt azonos sem az 1-nitro-, sem a 2-nitro-kodeinnel. Mivel belőle redukcióval az 1-amino-kodeinhez lehet eljutni, ezért feltételeztük, hogy az „*a*-nitro-kodein” tulajdonképpen az 1-nitro-kodein valamilyen származéka.

Gondosan tanulmányoztuk és ellenőriztük azért az előállításnál alkalmazott reakciókat és közbelső termékeket.

Az első lépés, a kodein-oxid (II) szulfonálása majdnem teljesen azonos módon történik, mégis egyik esetben kodein-oxid-szulfonsavhoz, másik esetben — Freund és Speyer szerint — annak izomerjéhez, az ún. „*a*-kodein-oxid-szulfonsav”-hoz (V) jutnak. A szulfonálóelegy összetétele teljesen azonos. A kodein-oxid-szulfonsavat úgy kapják, illetve preparálják ki, hogy az ecetsavanhidrid-kénsavas elegyet, amelybe a kodein-oxidot már beadagolták, alkohollal bontják meg és vízfürdőn melegítik. Az „*a*-kodein-oxid-szulfonsav”-nál (V) viszont vízre öntik. Ez adatok ismeretében feltételeztük, hogy a tömény kénsav—ecetsavanhidrid elegyében mindkét esetben a szulfonálás mellett a C₆-os hidroxilon acetileződik is a molekula. Az alkoholos kezelésnél átésztereződés történik, így az acetyl lehasad a molekuláról és valóban kodein-oxid-szulfonsavat (III) kapunk. Erre bizonyíték a kapott termék analízise mellett, amely szerint a termék acetilt nem tartalmaz, az is, hogy 6-acetil-kodeinből kiindulva hasonló körülmények között az acetilmentes kodein-szulfonsavat kaptuk.

A másik esetben viszont, amikor a reakcióelegyet vízre öntjük, az acetyl nem hasad le és tulajdonképpen 6-acetil-kodein-oxid-szulfonsavat

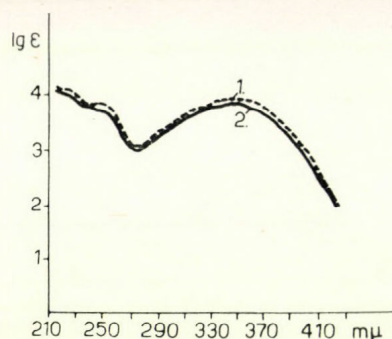
kapunk, amely az analízis szerint számított mennyiségű acetilt tartalmaz.



A Freund és Speyer által „*a*-nitro-kodein-oxid-szulfonsav”-nak (VI) nevezett vegyületben, amelyet az ún. „*a*-kodein-oxid-szulfonsav” (V) nitrálásával állítottunk elő, szintén számított mennyiségű acetilt volt. A vegyület nem szulfonsavszármazék, mivel kéntartalma nincs. A termék kénsavas kezelésével előállított, ún. „*a*-nitro-kodein” (VII) is egy acetilcsoportot tartalmaz. Fentiek alapján joggal feltehető, hogy az „*a*-nitro-kodein” (VII) tulajdonképpen az 1-nitro-6-acetil-kodeinnel (VII) azonos. Ezért más úton, az 1-nitro-kodein (I) acetilezésével előállítottuk az 1-nitro-6-acetil-kodeint (VII)¹³. A különböző úton kapott két termék az ún. „*a*-nitro-kodein” és az 1-nitro-6-acetil-kodein keverési olvadáspontja depressziót nem mutatott és ultrabolya abszorpciós spektrumuk is azonos.

Ezek alapján az ún. „*a*-nitro-kodein” (VII) az 1-nitro-6-acetil-kodeinnel (VII) az „*a*-kodein-oxid-szulfonsav” (V) a 6-acetil-kodein-oxid-szulfonsavval (V), az „*a*-nitro-kodein-oxid-szulfonsav” (VI) az 1-nitro-6-acetil-kodein-oxiddal (VI) azonos. Így tehát az irodalomban több mint 50 éve szereplő és a vegyületek szerkezetét egyébként sem kifejező nevek törölhetők.

¹³ J. Braun : Ber., 49. 750. 1916.



1. ábra

Az 1-nitro-6-acetil-kodein és az ún. „ α -nitro-kodein” ultraibolya abszorpciós spektruma alkoholban

E munka a Magyar Tudományos Akadémia és a Tiszavasvári Alkaloida Gyár támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetet mondunk. Megköszönjük továbbá Rákosiné Dávid Éva adjunktusnak, valamint Faragó Klára és Nosztray Klára technikusoknak az analízisek elvégzését és Kiss Géza technikusnak a technikai segítséget.

Kísérleti rész

6-Acetil-kodein-oxid-1-szulfonsav (V) (ún. „ α -kodein-oxid-szulfonsav”)

30,2 g kodein-oxidot (op. 231°) 150 ml ecetsavanhidrid és 15 ml konc. H_2SO_4 elegyében feloldottunk. Az elegy erősen melegedett. A teljes oldódás után kb. 10 perc múlva az oldatot 750 ml desztillált vízbe öntöttük. Jégbe hűtve, az edény falát dörzsölgetve néhány perc múlva kristályosodás indult meg.

Jégszekrényben állni hagytuk, másnap kiszűrtük, szárítottuk. Kaptunk 21,86 g kissé rózsaszínű anyagot, amelyet vízből háromszor még átkristályosítottunk, közben derítettük.

Hozam 11,3 g (26%) fehér kristályos anyag.

Analízis ($C_{20}H_{23}O_8NS$, 437,65):

Számított: N: 3,20%, S: 7,32%, CH_3CO -: 9,60%

Talált: N: 3,12%, S: 7,31%, CH_3CO -: 9,04%

Kodein-szulfonsav 6-acetil-kodeinből

2,5 g 6-acetil-kodeint feloldottunk 12,5 ml ecetsavanhidrid és 1,25 ml konc. H_2SO_4 elegyében. Melegedett. A teljes oldódás után kb. 10 percig állni hagytuk, majd részletekben hozzáadagoltunk 37,5 ml alkoholt. Forrásig melegedett, 2 óra hosszat forró vízfürdőn tartottuk.

Vákuumban kb. 2/3-ára bepároltuk. Másnap a kristályos kiválást kiszűrtük. Kaptunk 1,88 g fehér kristályos anyagot. Vízből átkristályosítottuk.

Hozam: 1,5 g (54%).

Analízis ($C_{18}H_{21}O_6NS$, 369,42):

Számított: S: 8,65%, N: 3,79%

Talált: S: 8,05%, N: 3,52%, CH_3CO -: 0,00%

1-Nitro-6-acetil-kodein-oxid (VI) (ún. „ α -nitro-kodein-oxid-szulfonsav”)

5 g 6-acetil-kodein-oxid-1-szulfonsavat 10 ml konc. HNO_3 -ba (fs.: 1,4) adagoltunk vízhűtés mellett. A teljes oldódás után részletekben 100 ml desztillált vizet adagoltunk hozzá. A kezetben ragacsosan kiváló anyag dörzsölgetésre átkristályosodott, pár pernyi állás és hűtés után a kristályosan kivált termékeket kiszűrtük, desztillált vízzel mostuk, szárítottuk.

Hozam 1,95 g (42,5%); op.: 146–147° (b).

Analízis ($C_{20}H_{22}O_7N_2$, 402,39):

Számított: CH_3CO -: 10,68%

Talált: CH_3CO -: 10,20%, S: 0,00%

1-Nitro-6-acetil-kodein (VII) („ α -nitro-kodein”)

A) 1-Nitro-6-acetil-kodein-oxidból (VI)

1 g 1-nitro-6-acetil-kodein-oxidot 3 ml kénessavoldatba (9,7%-os H_2SO_3) adagoltunk, további összesen 18 ml kénessavat hozzáadva, közben melegen kevergetve a VI fő tömege feloldódott. A reakcióelegyet szűrtük, a halványsárga szűretet vákuumban 50°-on kén-dioxid-mentesítettük, közben kb. 2/3-ára bepárolódott. Lehűlés után híg NH_4OH -dal lúgosítottuk, és a kivált terméket szűrtük, szárítottuk. 0,47 g sárga anyagot kaptunk (op.: 192°), 20 ml alkoholból átkristályosítottuk.

Hozam: 0,29 g (30%); op.: 198–201°.

Analízis ($C_{20}H_{22}O_6N_2$, 386,39):

Számított: CH_3CO -: 11,14%, N: 7,25%

Talált: CH_3CO -: 11,43%, N: 7,29%

B) 1-Nitro-kodeinből (I)

5 g 1-nitro-kodeint 25 ml ecetsavanhidriddel 45 percen át forró vízfürdőn tartunk. Kb. 500 ml jeges vízre öntjük vékony sugárban, állandó keverés közben. Néhány órai állás után NH_4OH -dal pH = 7 körüli értékre állítjuk. Az éppen zavarosodó elegyet szeszes szűrőn szűrjük. A szűret átlátszó zöldessárga. A további ammónia adagolására kristályosan kivált anyagot leszűrjük, szárítjuk. A 3,7 g nyers-terméket (op.: 196–198°) alkoholból átkristályosítva 3,45 g (60%) sárgásfehér, csillogó kristályokat kapunk. Olvadáspont: 202 C° (irodalmi op.: 202 C°¹³).

Analízis ($C_{20}H_{22}O_6N_2$, 386,39):

Számított: CH_3CO -: 11,14%, N: 7,25%

Talált: CH_3CO -: 10,98%, N: 7,05%

Az A) és B) módszerrel előállított 1-nitro-6-acetil-kodeinek keverési olvadáspontja: 199–201 C°.

Összefoglalás

Szerzők kísérletileg igazolták, hogy az irodalomban „ α -nitro-kodein” (VII) néven ismert vegyület az 1-nitro-6-acetil-kodeinnel (VII), az ún. „ α -kodein-oxid-szulfonsav” (V) a 6-acetil-kodein-oxid-1-szulfonsavval (V), az ún. „ α -nitro-kodein-oxid-szulfonsav” (VI) pedig az 1-nitro-6-acetil-kodein-oxiddal azonos. Javasolják, hogy a fent említett helytelen elnevezések az általuk megállapított elnevezésekkel cseréltesse fel.

Structure of the so-called „ α -Nitrocodeine”.
R. Bognár and Gy. Gaál

It has been proved experimentally that the compound known in literature as „ α -nitrocodeine” (VII) is identical with 1-nitro-6-acetylcodeine (VII), while the so-called „ α -codein oxide sulphonic acid” (V) is identical with 6-acetyl-codein oxide-1-sulphonic acid (V), and the so-called „ α -nitro-codein oxide sulphonic acid” (VI) is identical with 1-nitro-6-acetyl codein oxide (VI).

It is suggested that the above-mentioned incorrect names should be replaced by the proposed structural denominations.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Erkezett: 1965. IV. 2.