

irodalmi és saját adatokkal, amennyiben az érzékenységcsökkentő gradációnövelő hatás határértéke nagyságrendben ugyanennél a koncentrációviszonynál mutatkozik. Kvantitatív összehasonlításokra az adszorpciós kísérlet és a fotográfiai kísérlet nem alkalmas (egyrészt a zselatin és az emulzió más alkotórészeinek jelenléte miatt, másrészt az adszorpciós kísérleteknél szükségképpen nagy hidrogén-bromid-koncentrációt kellett alkalmaznunk), hiszen a körülmények teljesen különbözők.

Köszönetünket fejezzük ki a Nehézipari Minisztérium Fejlesztési Főosztályának a munkánkat lehetővé tevő anyagi támogatásért, a FORTE Fotokémiai Vállalatnak értékes vegyszerek rendelkezésünkre bocsátásáért. Hálás köszönettel tartozunk *Korányi György* főosztályvezetőnek, a kémiai tudományok doktorának a munka során folytatott értékes diszkusszióért.

Összefoglalás

Kísérleteket végeztünk annak tisztázására, hogy az ún. ródiomeffektus a látens kép képződésében vagy pedig az előhívás folyamatában jelentkezik-e, valamint annak eldöntésére, hogy a hatás az ezüst-halogenid szemcsék felületén, vagy pedig belsejében elhelyezkedő ródiom(III) okozza. Egy-

értelműen bizonyítottuk, hogy a ródiomhatás a látens kép kialakulásában jelentkezik. Azt is bebizonyítottuk, hogy a fotográfiai ródiomhatásért kizárólag az ezüst-halogenid szemcsék felületén megkötött ródiom(III) felelős.

The mechanism of the photographic rhodium effect, I. M. T. Beck, P. Kiss and T. Szalay

Experiments were performed to learn whether the so-called rhodium effect is manifested in the formation of the latent image, or in the process of developing. It was also studied whether the effect is due to rhodium(III) chemisorbed on the surface of the silver halide grains or to rhodium(III) present inside the crystal lattice. Unambiguous evidence was obtained that rhodium(III) exerts its effect in the formation of the latent image. It is also proved that the rhodium(III) chemisorbed on the surface of the silver halide grains is responsible for the increase of the gradation and the decrease of sensitivity.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai-Kémiai Intézet.

Érkezett: 1970. I. 11.

A morfin társalkaloidjairól, VII.*

A gnoszkopin (dl-narkotin) szintézise

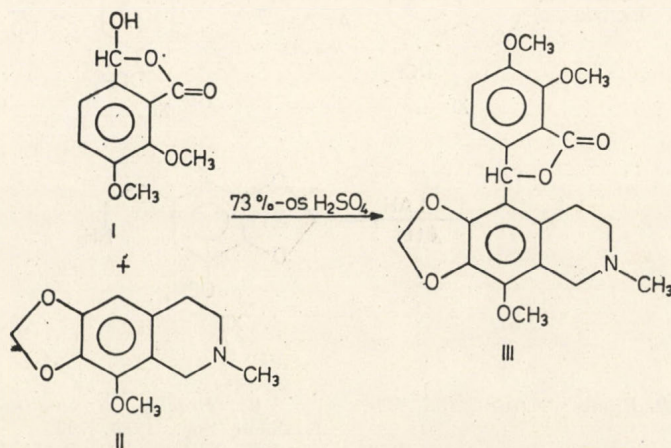
KEREKES PÉTER és BOGNÁR REZSŐ

*Liebermann*¹ kísérlete meg első ízben, hogy a narkotin hasadási termékeiből megvalósítsa a narkotin szintézisét. Vizsgálatai szerint opiánsav (I) és hidrokotarnin (II) — 73%-os kénsavval kezelve — kondenzációs reakcióba lép, s egy, a narkotinnal izomer vegyületet ad (III).

Robinson és munkatársai² alapították meg az új vegyület — az izonarkotin (III) — szerkezetét, mely 5-(3,4-dimetoxi-ftalidil)-hidrokotarnin.

Perkin és *Robinson*³ kotarnin (IV) és mekonin (V) alkoholos oldatának forralásakor a reakcióelegyből kis mennyiségű α -gnoszkopint (VI) izolált. Megvalósították az α -gnoszkopin rezolválását is.

Nevezett szerzők azt találták továbbá³, hogy ha a mekonin C₄-es hidrogénjét halogénnel (Cl, Br, I) vagy nitrosoporttal helyettesítjük (Va-d), úgy a kotarninnal (IV) való kondenzáció hozama megnő. A halogénszármazékoknál a Cl-,

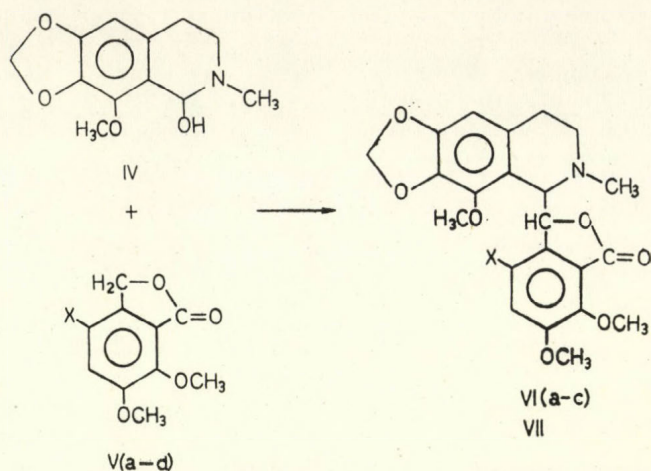


¹ C. Liebermann: Ber., 29. 183. 1896.

² E. G. Jones, W. H. Perkin and R. Robinson: J. Chem. Soc., 101. 257. 1912.

* VI. közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, 77. 531. 1971.

³ W. H. Perkin and R. Robinson: J. Chem. Soc., 99. 775. 1911.



Br-, I-gnoszkopin (VIa—c) hozama fokozatosan 50%-ig emelkedik, a nitro-gnoszkopin (VII) hozama csaknem kvantitatív.

Amíg a halogén-gnoszkopinok α -gnoszkopin-származékok, addig a nitro-mekonin és kotarnin kondenzációjakor nitro- β -gnoszkopin (VII) keletkezik. Ezt úgy bizonyították, hogy a nitrocsoportot aminoscsoporttá redukálták, s az aminoscsoportot vagy hidrazinocsoporttá alakították, majd eliminálták vagy jóddal cserélték ki. A képződött I- α -gnoszkopint redukív dehalogénezésnek vetették alá, s így β -gnoszkopinhoz jutottak. A szintetizált β -gnoszkopin rezolválását nem sikerült megoldani.

Mind az α -, mind a β -gnoszkopin ezen szintéziseit a lebontási termékekből — kotarnin és mekonin, illetve C₄-en szubsztituált mekonin — való-

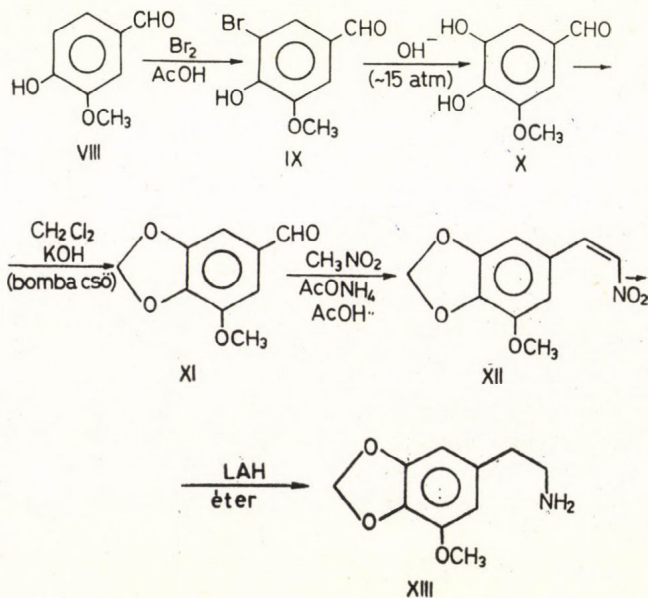
sították meg. Mivel ezen narkotin lebontási szerkezetét további lebontással, illetve szintézissel igazolták, így a fent vázolt szintéziseket az α -, illetve β -gnoszkopin totálszintézisének is tekinthetjük.

Haworth és Pinder^{4, 5} 1950-ben egy új reakcióutat javasolt a ftalid-izokinolin-vázus alkaloidok szintézisére, és elvégezték a hidrasztin és kordrasztin szintézisét.

Haworth és Pinder módszerének felhasználásával az alábbi módon valósítottuk meg a gnoszkopin totálszintézisét.

Vanillinból (VIII) kiindulva az ismert úton^{6, 7, 8} miriszticinaldehidet (XI) (3-metoxi-4,5-metilén-dioxi-benzaldehid) állítottunk elő.

Miriszticinaldehidből nitro-metános kondenzációval 3-metoxi-4,5-metilén-dioxi- ω -nitro-sztirol (XII) nyerhető^{9, 10}.



⁴ R. D. Haworth and A. R. Pinder: Nature, 165. 529. 1950.

⁵ R. D. Haworth and A. R. Pinder: J. Chem. Soc., 1950. 1776.

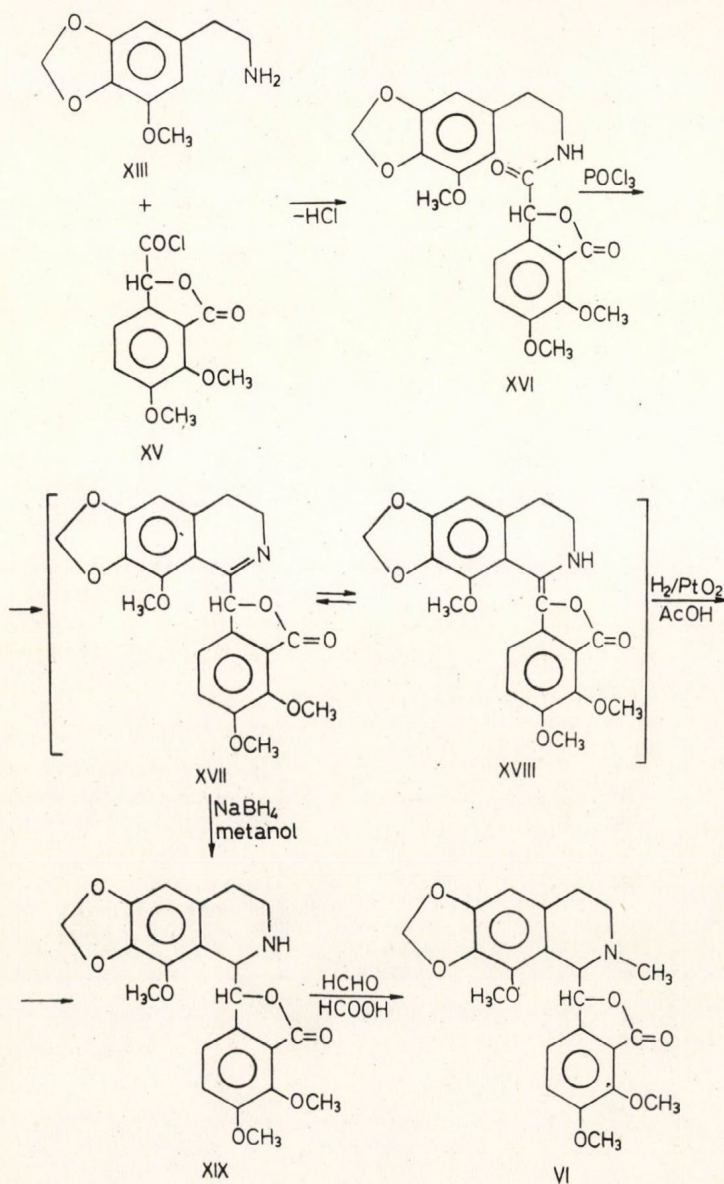
⁶ R. L. Shirner and P. McCutchan: J. Amer. Chem. Soc., 51. 2193. 1929.

⁷ W. Bradley, R. Robinson and G. Schwarzenbach: J. Chem. Soc., 1930. 793.

⁸ K. N. Campbell, P. F. Hopper and B. C. Campbell: J. Org. Chem., 16. 1736. 1951.

⁹ E. Späth and J. Gangl: Monatsh. Chem., 44. 103. 1923.

¹⁰ K. E. Hamlin and A. W. Weston: J. Amer. Chem. Soc., 71. 2210. 1949.



Kísérleteink során *Raiford* és *Fox*¹¹ módszerével állítottunk elő a 3-metoxi-4,5-metilén-dioxi- ω -nitro-sztirolt: mirisztinaldehid és nitro-metán elegyét jégecet és ammónium-acetát jelenlétében melegítettük két órán keresztül, lehűléskor a termék kivált a reakcióelegyből.

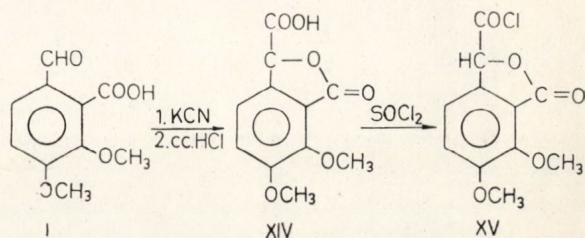
A nitro-sztirol-származék cink-jégecetes, majd ezt követő nátrium-amalgám-jégecetes redukciója⁹ során 3-metoxi-4,5-metilén-dioxi- β -fenil-etil-amin (XIII) képződik. Az újabb irodalmi adatok szerint¹⁰ célszerűbb a redukciónál abszolút éteres közegben lítium-alumínium-hidriddel elvégezni. A nitro-sztirol-származék rossz oldékonysága miatt azonban itt is Soxhlet-extrakciós technikát kell alkalmazni¹².

Ezen az úton jutottunk el az alkaloidszintézis egyik komponenséhez, a 3-metoxi-4,5-metilén-dioxi- β -fenil-etil-aminhoz (XIII).

¹¹ L. C. Raiford and D. E. Fox: J. Org. Chem., 9. 170. 1944.

¹² R. F. Nystrom and W. G. Brown: J. Amer. Chem. Soc., 69. 1197. 1947.

A szintézishez szükséges másik komponenst, a mekonin-3-karbonsav-kloridot (XV) *Robinson* és munkatársai¹³ nyomán opiánsavból (I) állítottuk elő.



A szubsztituált fenil-etil-amin (XIII) és mekonin-3-karbonsav-kloridot (XV) N-(β -3-metoxi-4,5-metilén-dioxi-fenil-etil)-mekonin-3-karbonsav-amiddá (XVI) kondenzáltuk.

A sav-amidot a Bischler-Napieralski módszerrel^{15, 14} gyűrűbe zártuk. A gyűrűzárást foszfor-

¹³ W. H. Perkin, J. N. Ray and R. Robinson: J. Chem. Soc., 127. 741. 1925.

-oxid-kloriddal, abszolút toluolban, polifoszfor-savval, polifoszfor-sav-észterrel és foszfor-pentakloriddal próbáltuk meg. A további vizsgálatokhoz a legjobb eredményt adó foszfor-oxid-kloridos gyűrűzárast választottuk ki. A gyűrűzárás során kapott sárga színű termék vékonyrétegen két-komponensű volt és nem tudtuk kristályosítani. A komponenseket oszlopkromatográfiásan sem lehetett elválasztani, mivel már az első frakció rétegekromatogramja ismét két komponens jelenlétét mutatta.

Részben az anyag ezen tulajdonsága, részben azon megfigyelés alapján, hogy a termék mind hosszabb ideig végzett nátrium-bór-hidrides redukciója metanolban, mind jégecetben történő hidrogénezése platina-oxid jelenlétében azonos norgnoszkopinhoz (XIX) vezetett, valószínű, hogy egyensúlyi keverék képződött ahol az 1-(3,4-dimetoxi-ftalidil)-6,7-metilén-dioxi-8-metoxi-3,4-dihidro-izokinolin (XVII), az 1-(3,4-dimetoxi-ftaliden)-6,7-metilén-dioxi-8-metoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinnal (XVIII) van egyensúlyban.

E termék redukciója során kapott norgnoszkopin (XIX) elementáranalízis, ultraibolya és infravörös spektrum, valamint vékonyréteg-kromatogram alapján a várt szerkezetű, egységes anyag. Papírkromatográfiásan azonban kétkomponensű a termék, a két komponens nor- α -, illetve nor- β -gnoszkopin keveréke. A norgnoszkopinok keverékét *Eschweiler—Clarke* szerint^{16, 17, 18} formaldehid-hangyasav elegyével metileztük.

A reakcióelegyből frakcionált kristályosítással elkülönítettük az α -gnoszkopint, amely minden tekintetben azonos volt az 1- α -narkotinból racemizálással előállított termékkel. A kristályosítási anyalúgból nyert termékről papírkromatográfiásan kimutattuk, hogy α -gnoszkopin mellett β -gnoszkopint tartalmaz.

Kísérleti rész

A kísérleti részben megadott olvadáspontok nem korrigáltak.

A papírkromatogramokat Schleicher—Schüll 2045 Bgl papíron leszálló technikát alkalmazva készítettük. A futtatást kétszer egymás után végeztük butil-acetát—n-butanol—ecetsav—víz (85 : 15 : 30 : telítéssig) rendszerben. A vékonyréteg-kromatogramokat szilikagél G (Merck) rétegen, benzol : metanol (8 : 2) rendszerben futtatva készítettük. Az előhívást mindkét esetben Dragendorff-reagenssel végeztük.

Az infravörös spektrumok felvétele Ucam SP-200 G, illetve UR-10 készülékeken történt.

N-(β -3-Metoxi-4,5-metilén-dioxi-fenil-etil)-mekonin-3-karbonsav-amid (XVI)

4,5 g 3-metoxi-4,5-metilén-dioxi- β -fenil-etil-amin 20 ml benzolban és 1 g nátrium-hidroxid 25 ml vízben készült oldatának elegyéhez 5,2 g mekonin-3-karbonsavból előállított sav-klorid 20 ml benzolos oldatát adagoltuk jeges hűtés mellett. Fokozatosan fehér csapadék vált le. A reakcióele-

gyet időnként összeráztuk, majd egy éjszakán keresztül állni hagytuk. A nyerterméket szűrtük, vízzel, 15 ml alkohollal mostuk, 7,85 g (86,6%); op.: 143–146 °C. A nyerterméket 65 ml etanolból átkristályosítottuk; 6,15 g (67,8%); op.: 151 °C.

Analízis (C₂₁H₂₁O₈N, 415,39):

Számított: C: 60,72%, H: 5,09%, N: 3,37%

Talált: C: 60,71%, H: 4,97%, N: 3,36%

Bischler—Napieralski-féle gyűrűzárás

1,5 g sav-amid és 15 ml foszfor-oxid-klorid elegyét 5 órán keresztül forró vízfürdőn melegítettük, majd a reakcióelegyet 300 g tört jégre öntöttük. A kivált anyagot kiszűrtük, a szűrletet 3 × 50 ml éterrel extraháltuk. A vizes oldatot vákuumban oldószermentesítettük, majd 20%-os nátrium-hidroxid-oldattal semlegesítettük. A levált sárga színű anyagot szűrtük, vízzel mostuk, vákuumexszikkátorban szárítottuk. 0,67 g (46,7%) sárga amorf anyagot nyertünk. A termék vékonyréteg-kromatográfiásan kétkomponensű. A kristályosítási kísérletek, valamint oszlopkromatográfiás elválasztás nem vezettek eredményhez.

Analízis (C₂₁H₁₉O₇N, 397,39):

Számított: C: 63,47%, H: 4,82%, N: 3,52%

OCH₃: 23,42%

Talált: C: 61,36%, H: 4,70% N: 3,48%

OCH₃: 22,94%

Norgnoszkopin (XIX)

a) 50 mg platina-oxidot 5 ml jégecetben szuszpendáltunk, majd hidrogénatmoszférában ráztunk. A katalizátor redukciójának befejezése után 0,5 g gyűrűbe zárt termék 20 ml jégecetben készült oldatát adtuk hozzá és hidrogénatmoszférában 4 órán keresztül redukáltuk. A katalizátor kiszűrése után nyert csaknem színtelen oldatot vákuumban bepárooltuk. A maradékot 20 ml vízben oldottuk, szeneztük, szűrtük. A szűrletet 1 : 1 hígítású ammónium-hidroxiddal lúgosítottuk. A kiszűrt terméket vákuumexszikkátorban szárítottuk, majd 10 ml etanolból kristályosítottuk; 300 mg (59,7%); op.: 170–172 °C. Az anyagot 8 ml etanolból átkristályosítottuk; 238 mg (47,4%); op.: 172–174 °C; fehér kristályos termék.

Analízis (C₂₁H₂₁O₇N, 399,4):

Számított: C: 63,15%, H: 5,30%, N: 3,51%

OCH₃: 23,30%

Talált: C: 63,33%, H: 5,32%, N: 3,52%

OCH₃: 23,31%

b) 0,5 g gyűrűbe zárt termék 20 ml abszolút metanolban készült oldatához 0,5 g nátrium-bór-hidridet adagoltunk részletekben. Erős pezsgés volt észlelhető, az oldat kezdeti intenzív sárga színe halványodott. A reakcióelegyből fokozatosan kristályleválás indult meg. A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül állni hagytuk, a kivált kristályokat kiszűrtük (170 mg). Az anyalúgot bepárooltuk, a maradékhoz vizet adtunk, és a sárgásfehér szilárd anyagot kiszűrtük (100 mg). Nyertermék 270 mg (53,7%). Az első frakciót 6 ml, a másodikat 2 ml etanolból átkristályosítottuk (122 mg; 34,4 mg). 156,4 mg (31,1%); op.: 172–174 °C.

Mindkét redukciós módszerrel nyert norgnoszkopin vékonyréteg-kromatográfiásan egységes, papíron két foltra választható szét, a két folt feltehetően nor- α -, illetve nor- β -gnoszkopin.

Gnoszkopin (VI)

1,0 g norgnoszkopin, 1,5 ml hangyasav és 2,0 ml formalin elegyét 3 órán keresztül forró vízfürdőn tartottuk, majd vákuumban bepárooltuk. A maradékot 40 ml 10%-os sósavval eldörzsöltük, szeneztük, szűrtük. A szűrletet 1 : 1 hígítású ammónium-hidroxiddal lúgosítottuk. A levált anyagot kiszűrtük, vízzel mostuk, vákuumexszikkátorban szárítottuk. A nyerterméket (0,9 g) 50 ml etanolból kristályosítottuk; 470 mg; op.: 200–220 °C. Az anyagot kloroform—etanol elegyből még kétszer átkristályosítottuk;

¹⁴ A. Bischler and B. Napieralski: Ber., 26. 1903. 1893.

¹⁵ W. M. Whaley and T. R. Govindachari: Org. Reactions, 6. 74. 1951.

¹⁶ W. Eschweiler: Ber., 38. 880. 1905.

¹⁷ H. T. Clarke, H. B. Gillespie and S. Z. Weisshaus: J. Amer. Chem. Soc., 55. 4571. 1933.

¹⁸ M. L. Moore: Org. Reactions, 5. 301. 1949.

210 mg (20,3%); op.: 227–231 °C (irodalmi op.: 231–233 °C). Az anyag 1- α -narkotinból racemizálással előállított α -gnoszkopinál nem mutatott olvadáspont-depressziót és papírkromatográfiásan azonos R_f -értékű foltot adott.

Analízis ($C_{22}H_{23}O_7N$, 413,43):

Számított: C: 63,91%, H: 5,61%, N: 3,39%,

OCH_3 : 22,52%

Talált: C: 63,96%, H: 5,36%, N: 3,45%,

OCH_3 : 22,60%

A kristályosítási anyalúgból nyert termék papírkromatográfiásan kétkomponensű. A nagyobb R_f -értékű komponens az α -gnoszkopinál, a kisebb R_f -értékű komponens a β -gnoszkopinál adott azonos R_f -értéket.

Összefoglalás

Az ismert úton 3-metoxi-4,5-metilén-dioxi- β -fenil-etil-amint (XIII) és mekonin-3-karbonsav-kloridot (XV) állítottunk elő. A (XIII) és (XV) kondenzációjával nyert sav-amidot (XVI) Bischler–Napieralski-módszerrel gyűrűbe zártuk. A gyűrűzárásnál keletkezett keverék (XVII) és

(XVIII) redukiójával norgnoszkopint (XIX) nyerünk. (XIX) metilezésével gnoszkopinhoz (VI) jutottunk.

The minor alkaloids of morphine, VII. Synthesis of gnoscopine (dl-narcotine). P. Kerekes and R. Bognár

3-Methoxy-4,5-methylenedioxy- β -phenylethylamine (XIII) and meconin-3-carboxylic acid chloride (XV) have been prepared by the known method. Condensation of (XIII) and (XV) yielded the amide (XVI), which was cyclized by phosphorus oxychloride to a mixture of (XVII) and (XVIII). Reduction of (XVII) and (XVIII) resulted in norgnoscopine (XIX), which on methylation gave gnoscopine (VI).

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1971. I. 14.

Az 1,1-difenil-2-pikril-hidrazil mono- és diszulfoszármazékának szintézise

PUTIRSZKAJA GALINA V. és SZILÁGYI JUDIT

Az első stabil szabad gyök, 1,1-difenil-2-pikril-hidrazil (DPPH) szintézise óta¹ nagyszámú, a fenil- és pikrilgyűrűn különböző szubsztituenseket és funkcionális csoportokat tartalmazó analógját szintetizáltak^{2, 3, 4, 5}, vizsgálták stabilitásukat és kémiai tulajdonságaikat a szubsztituensek jellegétől, számától és a molekulákban való helyzetétől függően. Ezek a stabil gyökök hasznos vegyületeknek bizonyultak a polimerizációs, biológiai és sugárhatáskémiai folyamatok kinetikai vizsgálatában.

Különösen érdekesek a vízben oldható stabil szabad gyökök a víz és vizes oldatok radiolízisének kutatásában.

A vízben oldható DPPH pikrilgyűrűjén orto-helyzetben szulfocsoportot tartalmazó szabad gyök létezésére Jarett⁶ mutatott rá, aki a gyök paramágneses tulajdonságait vizsgálta, de nem közölt adatot a szintézisre vonatkozóan.

Egy korábbi dolgozatunkban⁷ leírtuk a *p,p'*-diszulfó-1,1,-difenil-2-pikril-hidrazil szintézisét, ez a vegyület azonban vizes oldatban nem bizonyult elég stabilnak. Ezért azt a célt tűztük magunk elé, hogy a monoszulfoszármazékot is előállítsuk azzal a reménnyel, hogy stabilabb lesz, mint a diszulfó-

DPPH. A monoszulfoszármazék szintézisénel is azt az eljárást vettük alapul, amelyet a diszulfó-difenil-pikril-hidrazil előállításánál használtunk⁷, vagyis a száraz nitro-benzolban szuszpendált aszimmetrikus difenil-hidrazint klór-szulfonsav segítségével szulfonáltuk és az így kapott anyagot vizes—alkoholos közegben klór-pikrillel kondenzáltuk az alábbi vázlat szerint.

A klór-szulfonsav és az aszim.-difenil-hidrazin molarányának változtatásával, amint azt előkísérletekben megállapítottuk, a reakció úgy irányítható, hogy vagy a monoszulfó-hidrazint vagy a diszulfoszármazékot kapjuk főtermékként. Mivel a szintézisek során a ⁷-ben közöltekhez képest bizonyos módosításokat vezettünk be, ezért mindkét szulfo-DPPH-származék előállítását leírjuk.

Kísérleti rész

I. *p*-Szulfo-1,1-difenil-2-pikril-hidrazil (VI) előállítása

1. Kiindulási anyagok:

Az aszim. difenil-hidrazint⁸ szerint szintetizáltuk, majd az *N*-nitrozo-difenil-amint⁹ szerint redukáltuk $LiAlH_4$ -del absz. éteres közegben. Az így kapott aszim.-difenil-hidrazint etilalkoholból 2–3-szor átkristályosítottuk. A sötét színű kristályok bomlási hőmérséklete 139–142 °C volt.

Megjegyzendő, hogy a szintézis sikere mindig a difenil-hidrazin tisztaságától függött.

⁸ Nyekraszov V. V.: Szerves-kémiai kis praktikum. Moszkva, 1950. (orosz) 229. o.

⁹ R. H. Poirier and F. Benington: J. Amer. Chem. Soc., 74. 3192.

¹ S. Goldschmidt: Ber., 53. 44. 1920.

² R. J. Valter, R. S. Cordington, F. D. Amado Amedeo and J. R. Torrey: J. Chem. Phys., 25. 319. 1956.

³ F. Tüdös és Azori M.: Magy. Kém. Folyóirat, 64. 305. 1958.

⁴ R. O. Matevoszjan, J. Ja. Posztovszkij i A. K. Csirkov: Zs. O. H., 29. 858. 1959.

⁵ M. A. Ikrina, R. O. Matevoszjan: Zs. O. H., 32. 1962.

⁶ H. S. Jarett: J. Chem. Phys., 21. 761. 1953.

⁷ Putirszkaja G. V.: MTA KKKI Közleményei, 8. 39. 1963.