

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine
vicesimo quinto anniversario temporis quo primum chemia in
Universitate studiorum Saraieviensi doceri coepta est, et
professori Mladeno Deželić ad septuagesimum quintum annum,
hoc volumen dedicant.

23/24

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1975 — 76.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine
vicesimo quinto anniversario temporis quo primum chemia in
Universitate studiorum Saraieviensi doceri coepta est, et
professori Mladeno Deželić ad septuagesimum quintum annum,
hoc volumen dedicant.

23/24

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1 9 7 5 — 7 6.

Izdaje Savez hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine i
Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta
u Sarajevu

REDAKCIONI ODBOR — EDITORIAL BOARD

Glavni urednik — Editor

Franjo Krleža

Pomoćni urednik — Assistant Editor

Krunoslava Dursun

Sekretar — Secretary

Dragutin Murko

Članovi redakcionog odbora — Members of the Editorial Board

**Zvonko Knežević, Milka Milenković, Vladimir Miličević, Anica Nikolin,
Zdravko Pujić, Tibor Ribar, M. Savić**

Članovi savjeta redakcije — Members of the Editorial Committee

M. Glavaš, M. Horgas, Ć. Jelačić, M. Milenković, V. Miličević, M. Trkovnik

Adresa redakcije — Editorial Office

**REDAKCIJA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE**

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo,
Vojvode Putnika 43

Thin-Layer Chromatography of Methyl and Ethylester Hydrochlorides of Amino Acids

K. Dursun and A. Nikolin

Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Thin-layer chromatography has been applied for the separation and identification of methyl and ethylester hydrochlorides of amino acids on Silica Gel-G, Cellulose MN 300₀ and Alumina G.

Methyl and ethyl ester hydrochlorides of amino acids were prepared according to the procedure of G. Kupryazewski and T. Sokolowska.

Best results were obtained with chloroform — methanol (1 : 1) as eluent.

Detection of methyl and ethylester hydrochlorides of amino acids was carried out by the hydroxamic acid reaction which is more specific than the ninhydrine reaction.

(3 tables, 5 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

Z. PUJIĆ

Determination of the Sensitivity of the Reaction of uni-, di- and trivalent Cations with Potassium Hexacyanoferrate (II)

F. Krleža, M. Avlijaš, and G. Đoković

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The sensitivities of the reaction of uni-, di- and trivalent cations with potassium hexacyanoferrate (II) were determined by photonephelometry. The solubilities of the obtained precipitates in different inorganic solvents were investigated. The sequence of solubility products of the corresponding complexes. Analytical tables are proposed for the separation of cations, based on the reactions with potassium hexacyanoferrate (II).

(5 tables, 1 figure, 8 references, original in German)

V. ĐURKIN

Thin-Layer Chromatography of Methyl and Ethyl Esters of Hydrochlorides of Amino Acids.

545.844:547.46

GHTBH — 29

1. Thin-Layer Chromatography of Methyl and Ethyl ester hydrochlorides of Amino Acids

I. Duran K.

II. Nikolin A.

III. Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Determination of the Sensitivity of Reaction of Uni-, di- and trivalent Cations with Potassium Hexacyanoferrate (II)

544.5

GHTBH — 30

1. Determination of the Sensitivity of the Reaction of Uni-, di- and trivalent Cations with Potassium Hexacyanoferrate (II).

I. Krleža F.

II. Aviljag M.

III. Đoković G.

IV. Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

**Synthesis and Structure Determination of Metallochelates
of 1,5-Diaryle-1,3,5-pentanotrione and Ethylester of
2,4-Dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pyrrone-3-yl)-
-butyric acid**

*M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić and I. Sušnik-Rybarski
Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb, Croatia,
Faculty of Science University of Priština, Kosovo, High School of
Aeronautics, Zagreb, Croatia, Yugoslavia*

The hitherto not described metallochelates of the following
-triketones were prepared:

— 1,5-di(p-tolyl)-1,3,5-pentanotrione, (H₂TA) with Cu(II), Ni(II)
and Co(II),

— 1,5-di(biphenyl)-1,3,5-pentanotrione, (H₂BA) with Cu(II),
Ni(II) and Co(II).

Ethylester of 2,4-dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pyrrone-3-yl)-
-butyric acid (H₂DA) with Cu(II) and Ni(II).

The newly prepared compounds were characterized by elemen-
tary analysis, infrared spectroscopy, thermal degradation and mass
spectroscopy.

(2 tables, 1 figure, 34 references, original in English)

A. NIKOLIN

Essential Oils from Dalmatian Sage

Z. Devetak

*Faculty of Agriculture, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia
and Herzegovina, Yugoslavia*

Physical and chemical constants of essential oils from Dalma-
tian sage were determined. The content of thujone and camphor
in the oil was determined by cold oximation. On the basis of the
physical and chemical constants and the camphor content of the
essential oil, conclusions on the place of its original within the
limits of Dalmatia can be drawn. It has been established by gas
chromatography that the best essential oils from Dalmatian sage
contain mainly β -thujone.

(1 table, 2 figures, 11 references, original in German)

K. DURSUN

<p>Metallochelates, synthesis Structure detn. of 1,5-Diaryle-1,3,5-pentano- trione, Ethylester of 2,4-Dioxo-4-(4-hydroxy-6- methyl-2-pyrrone-3-yl)- butyric acid.</p> <p>547.29</p>	<p>1. Synthesis and Structure Determination of Metallo- chelates of 1,5-Diaryle- 1,3,5-pentantrione and Ethylester of 2,4-Dioxo- 4-(hydroxy-6-methyl-2- pyrrone-3-yl)-butyric acid</p> <p>I. Lačan M. II. Matzogu S. III. Džanić H. IV. Sušnik-Rybarski I. V. Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Faculty of Science, University of Prishtina, Kosovo, High School of Aeronautics, Zagreb, Croatia, Yugosla- via</p>
<p>Physical and chemical con- stants Essential oils of Dalmatian sage detn.</p> <p>547.59:545.844</p>	<p>1. Essential Oils from Dal- matian Sage I. Devetak Z. II. Faculty of Agriculture, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Her- zegovina, Yugoslavia</p> <p>GHTBH — 32</p>

Hydrazones and Sulphohydrazones of Helicin (Salicylaldehyde- β -D-glucoside)

A. Nikolin, M. Janković, B. Nikolin

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo,
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia*

In a search for new tuberculostatics a number of hydrazones and sulphohydrazones of the glucoside helicin have been prepared. Some of the hydrazones were tested for antituberculostatic activity.

(6 references, original in English)

K. DURSUN

Equilibria of Rosaniline in Aqueous Solution

M. Savić and J. Savić

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo,
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia*

The different forms of rosaniline were investigated in aqueous solutions in the acidity range from concentrated sulphuric acid to pH 13. The acid-dissociation constants of rosaniline were determined by spectrophotometry at $298,2 \pm 0,1$ K

(2 figures, 20 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

F. KRLEŽA

Amperometric Titrations of Some Divalent Cations with EDTA in the Presence of Al(III), Cr(III) and Fe(III) Masked with Glycerol

J. Savić, M. Savić and F. Krleža

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo,
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia*

The possibility of direct amperometric EDTA titrations of some divalent cations in the presence of aluminium (III), chromium (III) and iron (III) masked with glycerol was examined, in ammoniacal buffer solutions. It was possible to titrate cadmium (II) and nickel (II) in the presence of Al(III), Cr(III) and Fe(III) as and zinc (II) in the presence of Al(III) and Cr(III) while lead (II) could be titrated in acetate buffer solutions in the presence of Cr(III).

(2 tables, 11 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

V. DURKIN

<p>547.59:547.918</p> <p>Helicin Hydrazones and Sulphohydra- zones of Antituberculous activity</p>	<p>GHTBH — 33</p> <p>I. Hydrazones and Sulpho- hydrazones of Helicin (Salicylaldehyde- D-glucoside). I. Nikolin A. II. Nikolin B. III. Jankovic M. IV. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sa- rajevo, Bosnia and Her- zegovina, Yugoslavia.</p>	
<p>540.4:547.82</p> <p>Equilibrium Rosaniline of Aqueous Solution Concentrated sulphuric acid from Spectrophotometry detn.</p>	<p>GHTBH — 34</p> <p>I. Equilibrium of Rosaniline in Aqueous Solution I. Savic M. II. Savic J. III. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo, Bosnia and Herze- govina, Yugoslavia</p>	
<p>547.37:547.42</p> <p>Amperometric titrations Divalent Cations of Glycerol as masking agent Aluminium, Chromium(III), Iron(III) masking of</p>	<p>GHTBH — 35</p> <p>I. Amperometric Titrations of Some Divalent Cations with EDTA in the Pre- sence of Al(III), Cr(III) and Fe(III) Masked with Glycerol I. Savic J. II. Savic M. III. Krleza F. IV. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo, Bosnia and Herze- govina, Yugoslavia</p>	

Complexes of Zinc and Cadmium with N-Methylacetamide

M. Glavaš

Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The following complexes of zinc and cadmium salts with N-methylacetamide (NMA) were prepared and their thermal decomposition studied: $ZnCl_2 \cdot 2NMA$, $ZnBr_2 \cdot 2NMA$, $ZnJ_2 \cdot 2NMA$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 3NMA$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 0.5NMA$, $CdCl_2 \cdot 4NMA$, $CdBr_2 \cdot 4NMA$, $CdJ_2 \cdot 4NMA$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4NMA$ and $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 7NMA$ (1 table, 2 figures, 7 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

F. KRLEŽA

The Determination of Plasticity Parameters as a Method of Identification and Classification of Clays

N. Mandić

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

A method is suggested for the identification of »monomineral« clays, (kaolinite and montmorillonite) as natural plastic clay mixtures of these minerals with illite and chlorite.

The suggested method is an improved and more detailed procedure of J. A. Baines and is based on the facts that the effects of sodium chloride and sodium carbonate on the plasticity parameters are mutually reverse and that these effects are different in the cases of montmorillonite and kaolinite; however they are without influence on the plasticity of the mixture more abundant in illite.

(7 figures, 4 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

V. MILIČEVIĆ

The Conductivity of Electrolytes in Mixed Solvent

T. Ribar and A. Papo

Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The conductivity of $(CH_3)_4NOH$, NaOH and KCl investigated in mixed dimethyl sulphoxide — water, dimethylformamide — water and ethanol — water systems. The equivalent conductances of $(CH_3)_4NOH$ and NaOH in dimethyl sulphoxide — water and dimethylformamide — water solutions has been found to reach a minimum and slightly increases with decreasing water concentration. The equivalent conductance of KCl continuously decreases with decreasing water concentration.

(3 figures, 12 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

M. GLAVAŠ

<p>541.486:545.378</p> <p>Complexes Zinc and Cadmium of N-Methylacetamide</p>	<p>GHTBH — 36</p> <p>1. Complexes of Zinc and Cadmium with N-Methyl- acetamid I. Glavaš M. II. Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Sa- cience, Faculty of Sa- rajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugo- slavia</p>	
<p>539.388:661.68</p> <p>Parameters Plasticity Identification of Clays, kaolinite, montmorillo- nite</p>	<p>GHTBH — 37</p> <p>1. The Determination of Plasticity Parameters as a Method of Identifi- cation and Classification of Clays I. Mandić N. II. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo, Bosnia and Herzego- vina, Yugoslavia</p>	
<p>541.133</p> <p>Conductivity Electrolytes (CH_3)₄NOH, NaOH, KCl of Mixed Solvents.</p>	<p>GHTBH — 38</p> <p>1. The Conductivity of Elek- trolytes in Mixed Solvent I. Ribar T. II. Paço A. III. Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Sa- cience, Faculty of Sa- rajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugo- slavia</p>	

Chelatometric Determination of metal Ions and Sulphate Ion in the Catalytic Production of Acetaldehyde

I. Zajc, F. Križič

Laboratory of Organic Synthesis »Jugovnil«, Plastics Factory, Split, Croatia

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Procedures for the chelatometric determination of mercury (II), mercury (I), iron (II), iron (III) and sulphate ions in systems present in the catalytic production of acetaldehyde from acetylene and water.

(5 tables, 3 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian).

M. SAVIC

Preparation of Terpin hydrate, Terpeneol and their Derivatives from Turpentine

A. Nikolin, Z. Petrović, J. Vrčević and B. Nikolin

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Centre for Research and Development, »Energoinvest«, Sarajevo, Academy of Pedagogy, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Modified procedures for the preparation of terpin hydrate and terpeneol have been described. Some new esters and ethers of terpineol have been synthesised.

(3 tables, 1 figure, 14 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

Z. PUJIC

Syntheses of Derivatives of Polyhydroxycoumarin with Monocarboxylic Acids

M. Kekić and M. Trković

Laboratory and Organic Chemistry and Biochemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Derivatives of 4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin and 4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin with some aliphatic monocarboxylic acids, were prepared by the phosphor oxychloride method.

(2 tables, 2 figures, 9 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

A. NIKOLIN

<p>547.918-547.29</p> <p>4,7-Dihydroxy-8-methyl- coumarin 4,7-Dihydroxy-6-methyl- coumarin Aliphatic monocarbonic acid Phosphor oxychloride method Prepared by.</p>	<p>GHTBH — 41</p> <p>1. Syntheses of Derivatives of Polyhydroxycoumarin with Monocarbonic Acid. I. Kekic M. II. Trkovic M. III. Laboratory of Organic Chemistry and Biochemi- stry, Institute of Chemi- stry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Her- zegovina, Yugoslavia</p>	<p>547.913</p> <p>Terpin hydrate of Terpineol and derivatives of Terpineol Preparation Turpentine from</p> <p>I. Nikolai A. II. Petrovic Z. III. Vrcević J. IV. Nikolai B. V. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo VI. Centre for Research and Development, »Bnrgoin- vest«, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugo- slavia.</p>	<p>GHTBH — 40</p> <p>1. Preparation of Terpin hydrate, Terpineol and their Derivatives from Turpentine. I. Nikolai A. II. Petrovic Z. III. Vrcević J. IV. Nikolai B. V. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo VI. Centre for Research and Development, »Bnrgoin- vest«, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugo- slavia.</p>
<p>545.2:545.8</p> <p>Metal Ions of Sulphate Ion of Complete Production Catalytic Production Acetaldehyde of Hg(I), Hg₂(II), Fe(III).</p>	<p>GHTBH — 39</p> <p>1. Chelatometric Determina- tion of Metal Ions and Sulphate Ion in the Ca- talytic Production of Ace- taldehyde I. Zajc I. II. Krleža F. III. Laboratory of Organic Synthesis »Jugovnil«, Plastics Factory, Split, Croatia. Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bo- sna and Herzegovina, Yugoslavia</p>		

Syntheses of Derivatives of Polyhydroxycoumarin with Amines

M. Kekić, and M. Trkovnik

Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Mannich's bases of 4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin and 4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin with primary and secondary aliphatic amines and diamines were prepared. Analogous derivatives were obtained from 4,7-diacetoxy-8-methylcoumarin and 4,7-diacetoxy-5-methylcoumarin.

(2 tables, 2 figures, 10 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

K. DURSUN

Some Condensation of Pyrrole-2-aldehyde with Aromatic Amines

B. Bobarević and I. D. Gaon

Institute of Medical Chemistry, Sarajevo, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Azomethines of pyrrole-2-aldehyde were prepared by condensation with aromatic amines. With the hydrazide of acetic acid, hydrazone was obtained, with methionine hydroxylamine, nitron was prepared, and with the azide of barbituric acid and benzyl monohydrazone, azines were obtained.

(2 tables, 5 figures, 7 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

K. DURSUN

<p>547.918:547.23</p> <p>Mannich's bases- Polyhydroxycoumarin Amines of Prepared.</p>	<p>GHTBH — 42</p> <p>1. Syntheses of Derivatives of Polyhydroxycoumarin with amines I. Kekic M. II. Turkovnik M. III. Laboratory of Organic Chemistry and Biochemi- stry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Her- zegovina, Yugoslavia</p>	
<p>547.75:547.23</p> <p>Condensation of Pyrrrole-2-aldehyde of Aromatic Amines</p>	<p>GHTBH — 43</p> <p>1. Some Condensation of Pyrrrole-2-aldehyde with Aromatic Amines. I. Bobarevic B. II. Gaon I. D. III. Institute of Medical Che- mistry, Sarajevo, Institute of Chemistry, Faculty of Sa- science, University of Sa- rajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugo- slavia</p>	

Synthesis of Oxazole and Carboxymethyl Derivatives of 3-Aminohydroxycoumarin

M. Trković, M. Kuleš and B. Bobarević

Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Technology, University of Banja Luka, Banja Luka, Institute of Chemistry, Faculty of Science University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

2-Methyl-8-chloro-oxo-4H-(1)benzopyrro (3,4-d-oxazole was synthesized from 3-amino-4-hydroxy-6-halogen-coumarin in the presence of acetic anhydride. The same compounds were obtained from 3-arylidene-amino-4-hydroxy-6-halogenocoumarin if the cyclization was carried out in acetic anhydride. If the cyclization is carried out in nitrobenzene, 2-aryl-coumarino-(3:4)-oxazoles are obtained. From 3-amino-4-hydroxycoumarin and 3-amino-4-hydroxy-chlorocoumarin by reaction with monochloroacetic acid in the presence of sodium carbonate N,N-carboxymethyl-3-aminocoumarins were obtained. Esterification with ethanol yields the correspondent esters.

(3 figures, 7 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

A. NIKOLIN

Preparation of Derivatives of 2-Acetylpyrrole and Substituted 3-Acetylpyrrole: Hydrazones, Unsaturated Ketones and Aldoketazines

B. Bobarević, M. Trković and I. D. Gaon

Institute of Medical Chemistry, Sarajevo, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Hydrazones of 2-acetylpyrrole (pyrrol-2-methylketone), 2,4-dimethyl-3-acetyl-5-carboxypyrrrol, unsaturated ketones of 2,4-dimethyl-3-acetylpyrrole-5-carbonic acid (chalcones), as well as aldoketazines of 2,4-dimethyl-3-acetyl-5-carboxypyrrrole were prepared.

(3 tables, 1 figure, 6 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

K. DURSUN

<p>547.76:547.918</p> <p>Synthesis Oxazole of Carboxymethyl derivatives of 3-Aminohydroxycoumarin of</p>	<p>GHTBH — 44</p> <p>1. Synthesis of Oxazole and Carboxymethyl Deriva- tives of 3-Aminohydroxy- coumarin I. Trkovanik M. II. Kules M. III. Bobarevic B. IV. Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Technology, University of Banja Luka, Banja Luka. V. Institute of Chemistry, Fa- culty of Science, Univer- sity of Sarajevo, Saraje- vo, Bosnia and Herzego- vina, Yugoslavia</p>	
<p>547.75:547.28</p> <p>Preparation of Derivati- ves of 2-Acetylpyrrole and Substituted 3-acetyl- pyrrole: Hydrazones, Un- saturated and Aldoketa- zines I. Bobarevic B. II. Trkovanik M. III. Gaon I. D. IV. Institute of Medical Che- mistry, Sarajevo V. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo, Bosnia and Herze- govina, Yugoslavia</p> <p>Derivate of 2-acetylpyrrole Hydrazones, unsaturated Ketones Aldoketazines of</p>	<p>GHTBH — 45</p>	

Excretion Velocity of $C^{35}S_2$ Resorbed by the Respiratory Tract, and Explanation of the Excretion Mechanism of Inorganic Sulphates Following Carbon Disulphide Poisonings

S. Kuljak

Institute for the Health Protection of Railway Workers, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

It has been established that about 63% of the total $^{35}CS_2$ absorbed was excreted by exhalation; the remainder is retained in the organism, undergoes chemical reactions and is gradually excreted in the form of metabolites. It has been established that after poisoning with CS_2 and sodium diethyldithiocarbamates significantly larger quantities of inorganic sulphates were excreted in urine. The mechanism of biochemical processes leading to the increase of excreted sulphates is the following: CS_2 reacts with primary amines yielding dithiocarbamates, which in the presence of glutathione, CoA and penicillamine are decomposed. H_2S , a product of this decomposition, is oxidized to yield sulphated.

(5 tables, 22 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

Z. PUJIĆ

Determination of colchicine in vegetable matter

B. Redžić and M. Škraba

Institute for Research and Development, Bosnalijek-Saniteks Factories, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Colchicine can be determined in vegetable matter either volumetrically or spectrophotometrically. Spectrophotometry has over volumetry the significant advantage that is more sensitive and easier to carry out. By spectrophotometry colchicine can be quantitatively determined in the course of its extraction from vegetable matter and subsequent separation of foreign matter by thin-layer chromatography.

(1 figure, 3 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

K. DURSUN

<p>Velocity excretion of $C^{35}S_2$ resorbed of Inorganic Sulphates of Excretion mechanism of Carbon disulphide Poisoning</p> <p>541.124:661.22</p>	<p>GHTBH — 46</p> <p>1. Excretion Velocity of $C^{35}S_2$ Resorbed by the Respiratory Tract and Explanation of the Excretion Mechanism of Inorganic Sulphates Following Carbon Disulphide Poisonings</p> <p>I. Kuljak S. II. Institute for the Health Protection of Railway Workers, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	
<p>Colchicine of Vegetable matter Spectrophotometric detn. Thin-layer chromatography</p> <p>547.94</p>	<p>GHTBH — 47</p> <p>1. Determination of colchicine in vegetable matter</p> <p>I. Reditic B. II. Skraba M. III. Institute for Research and Development, Bosanskijevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	

**UZ 25 GODINA NASTAVE HEMIJE NA SARAJEVSKOM
UNIVERZITETU I UZ 75 GODIŠNJICU ŽIVOTA AKADEMIKA
PROF. dr MLADENA DEŽELIĆA**

Početak studija hemije u Sarajevu datira osnivanjem Filozofskog fakulteta (Uredba Vlade NR BiH od 14. 2. 1950. godine). Pored ostalih katedara na Filozofskom fakultetu osnovana je i Katedra hemije kao šesta katedra, odnosno vrlo brzo po osnutku Fakulteta nastava je organizovana u 8 grupa, a sedma grupa je bila hemija. Na sjednici Fakulteta od 11. 10. 1950. godine izvršen je izbor šefova novoosnovanih katedara kada je za šefa Katedre za hemiju izabran redovni profesor dr Mladen Deželić dotadanji profesor Medicinskog fakulteta. Od profesora hemičara po osnutku Fakulteta matičari su još izabrali i profesora Dojčina Jakšića kao vanrednog profesora za predmet opšta i anorganska hemija.

Svečanost otvaranja Fakulteta a time i hemije obavljena je 1. 11. 1950. godine. Poteškoće na koje je naišla tada osnovana hemija bile su višestruke; nedostatak nastavnog kadra, nedostatak prostorija, nedostatak opreme.

Kao što je napomenuto hemija je otpočela rad sa dva profesora hemičara.

Prof. dr Mladen Deželić je 1949. godine izabran za redovnog profesora hemije na Medicinskom fakultetu u Sarajevu, a prilikom osnivanja Filozofskog fakulteta 1950. godine bio je član matične komisije. Od osnivanja Fakulteta je redovni profesor organske hemije i biohemije, a takođe i šef Katedre za hemiju Filozofskog fakulteta.

Prof. Dojčin Jakšić, vanredni profesor za predmet opšta i anorganska hemija, a u nedostatku profesora za analitičku hemiju on vodi i predmet analitička hemija. Do ovog izbora prof. Jakšić je predavao na Višoj pedagoškoj školi u Sarajevu od 1946—1950. godine, a takođe 1946/47. školske godine hemiju za medicinare na Medicinskom fakultetu u Sarajevu.

Nehemijske predmete predavali su; doc. dr Mahmut Barjaktarević matematiku, a fiziku varedni profesor Medicinskog fakulteta Branko Galeb.

Kako se morala odvijati teoretska i praktična nastava iz hemije, a prostorije nisu postojale da bi kako tako moglo otpočeti sa nastavom, adaptirane su u zgradi bivše Gazi-Husrevbegove medrese prostorije u dvorištu. Bio je uređen jedan laboratorij za kvalitativnu analitičku hemiju sa 33 radna mjesta i jedna manja predavaonica, jedna soba za na-

stavnike, soba za destilaciju vode, H₂S soba i magazin. Već prve godine rada Filozofskog fakulteta odnosno hemijske grupe, nastavnici hemije su isticali potrebu da se što prije izgradi u Sarajevu Univerzitetski institut za hemiju, to je ušlo u zaključke tadašnje Univerzitetske Skupštine.

Za početak bila je obezbijedena određena oprema za studentski laboratorij iz kvalitativne hemijske analize; stalci, epruvete, stativi, Kipovi aparati za H₂S, bakarni kotao za destilaciju vode, jedan mali kompresor za vazduh, tehnička i analitička vaga i slično. Hemijska literatura je bila vrlo oskudna, časopisa i referativnih žurnala još uvijek nije bilo. Nastavni plan se uglavnom oslanjao na nastavni plan studija hemije na zagrebačkom Sveučilištu, s tim što je bila jako zastupljena analitička hemija. Ukupni fond sati predavanja i vježbi iznosi između 32—36 sati sedmično. Prvi svršeni hemičari pojavljuju se 1955. godine.

Kako je vrijeme odmicalo jačala je kadrovska baza, dolaze prvi asistenti, Momir Savić, izabran je stalni profesor za mineralogiju S. Bauer, zatim profesor za analitičku hemiju dr Franjo Krleža, profesor za fizičku hemiju — dr T. Škerlak itd. Sa školskom 1960/61. godinom počeo je sa radom Prirodno-matematički fakultet koji je izrastao iz Prirodno-matematičkog odsjeka Filozofskog fakulteta. U toku prvih 8 godina obrazovao se jedinstven profil stručnjaka hemičara prvenstveno za rad u školama. Od 1958. godine nastao je smjer sa tehnologijom za potrebe naučno-istraživačkih institucija. Kasnije su ovi smjerovi prerasli u nastavni smjer (profesori hemije) i opšti smjer (diplomirani inženjeri hemije). Svakako da novo poglavlje u razvoju studija hemije na sarajevskom Univerzitetu predstavlja izgradnja zgrade Instituta za fiziku i hemiju u koji je djelimično useljeno 1964. godine. Ideju za ovu izgradnju i za objedinjavanje nastave hemije na sarajevskom Univerzitetu dao je akademik prof. dr Mladen Deželić.

Oformljena je solidna biblioteka koja prima veliki broj stručnih časopisa, cijeli niz mladih ljudi je doktoriralo, za što neosporne zasluge ima prof. Mladen Deželić. Većina njih je ostala na Fakultetu i sada čine dobar dio nastavnog osoblja. Uporedo sa razvojem studija hemije rastao je i Institut za hemiju preko koga se odvija sav naučno-istraživački rad. Institutom je najprije rukovodio prof. dr M. Deželić, a zatim prof. dr Franjo Krleža.

Za proteklih 25 godina hemiju je na ovom Fakultetu završilo preko 1000 studenata i oni sada uglavnom čine hemijski kadar Bosne i Hercegovine. Momentano Odsjek za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu vodi politiku saradnje sa privredom i što boljeg uključivanja u udruženi rad.

M. V.

TANKOSLOJNA HROMATOGRAFIJA HIDROHLORIDA METILNIH I ETILNIH ESTERA AMINOKISELINA

K. Dursun i A. Nikolin

Primljeno 1. oktobra 1975.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Razradili smo metodu tankoslojne hromatografije za separaciju i identifikaciju hidrohlorida metilnih i etilnih estera α -aminokiselina.

Vizuelizacija mrlja provedena je hidroksamskom metodom.

Tankoslojna hromatografija se koristi kao dragocjena metoda za separaciju i identifikaciju raznih prirodnih spojeva. Tankoslojna hromatografija na silica-gelu, aluminijum oksidu i celulozi uz korištenje raznih rastvarača (sistema) pokazala se kao veoma pogodna metoda za razdvajanje i identifikaciju hidrohlorida metilnih i etilnih estera α -aminokiselina. Hromatografiranje je provedeno u sljedećim sistemima rastvarača: n-butanol, acetatna kiselina, voda (4 : 1 : 5) (sistem A); n-butanol + 5% vode (sistem B); n-butanol, etanol, voda (4 : 1 : 5) (sistem C); hloroform, metanol (1 : 1) (sistem D).

Za izazivanje estera aminokiselina nakon hromatografiranja korištena je ninhidrinska reakcija¹.

Razradili smo i novu metodu izazivanja estera aminokiselina nakon provođenja hromatografiranja na tankom sloju. Esteri aminokiselina, nakon hromatografiranja, prevođeni su u hidroksamske kiseline, a ove sa rastvorom feri hlorida, ili feriamonsulfata daju karakteristično ljubičasto obojenje².

EKSPERIMENTALNI DIO

Hidrohloride metilnih i etilnih estera aminokiselina priredili smo prema metodi koju su predložili Kupryazewski i Sokolowska³.

Svi priređeni hidrohloridi metilnih i etilnih estera dobiveni su kao hromatografski čisti spojevi, pa kao takvi su mogli da se koriste za daljnja istraživanja.

Tankoslojna hromatografija je provedena na silica-gelu G »Merck«, aluminijum oksidu G »Merck« i celulozi prema Stahlu »Merck«. Veličina ploča je bila 20×20. Tanki sloj je nanošen na ploče prema standardnoj metodi⁴ pomoću aplikatora »Desaga«, prosječna debljina sloja 0,2 mm.

Zadovoljavajući rezultati su dobiveni kada je nanošena količina hidrohlorida estera od 1—5 μ g.

Hidrohloridi estera prevođeni su na pločama, nakon hromatografiranja, u hidroksamate prskanjem sa 2 M vodenim rastvorom hidroksilamina koji je dobiven rastvaranjem hidroksilaminhidrohlorida u vodi i dodavanjem 3,5 N otopine natrijum hidroksida do pH 11—12.

Nakon sušenja, ploče su držane u atmosferi HCl, a zatim su prskane 10% -tnim rastvorom feri hlorida u 0,1 N HCl.⁵ Pri tome se na žutoj podlozi javljaju violetne mrlje kompleksa hidroksamskih kiselina sa ferihloridom. Osim rastvora ferihlorida može se koristiti i kiseli rastvor feriamonsulfata. Pri tome se pojavljuje još intenzivnije obojenje.

U Tablici 1 navedene su R_f-vrijednosti dobivene hromatografiranjem estera aminokiselina u sistemima A, B, C i D na silicagelu G.

U Tablici 2 navedene su R_f-vrijednosti dobivene hromatografiranjem estera aminokiselina na aluminijum oksidu G u sistemu A.

U Tablici 3 navedene su R_f-vrijednosti dobivene hromatografiranjem estera aminokiselina na celulozi G u sistemima A, B, C i D.

Sve navedene R_f-vrijednosti predstavljaju srednje vrijednosti dobivene nakon većeg broja određivanja.

Sistem D je putovao na pločama veličine 20×20 1—1,5 sat, a u sistemima A, B i C 2,5 i više sati.

Tablica 1

Aminokiselina	Ester	R _f - u sistemima			
		A	B	C	D
Alanin	Etilni	0,73	0,36	0,32	0,36
Arginin	"	0,71	0,22	0,22	0,22
Asparaginska kiselina	"	0,84	0,27	0,35	0,28
Cistein	"	0,76	0,20	0,27	0,20
Glicin	"	0,60	0,31	0,32	0,31
Glutaminska kiselina	"	0,87	—	0,14	0,36
				0,20	0,45
Histidin	"	0,58	—	—	—
Leucin	"	0,86	0,52	0,58	0,52
Metionin	"	0,85	0,46	0,48	0,46
Fenilalanin	"	0,88	0,54	0,61	0,54
Serin	"	0,70	0,37	0,37	0,37
Triptofan	"	0,87	0,52	0,59	0,52
Valin	"	0,86	0,44	0,48	0,44
Alanin	Metilni	0,66	0,24	0,21	0,24
Arginin	"	0,72	—	—	—
Asparaginska kiselina	"	0,85	0,17	0,21	0,17
Glutaminska kiselina	"	0,79	0,27	0,30	0,27
			0,38	0,38	0,38
Histidin	"	0,52	0,36	—	0,36
Leucin	"	0,89	0,47	0,44	0,47
Metionin	"	0,80	0,40	0,38	0,40
Serin	"	0,66	0,23	0,21	0,23
Triptofan	"	0,78	0,50	0,49	0,50
Tirozin	"	0,81	0,46	0,54	0,46

Tablica 2

Aminokiselina	Ester	R _f u sistemu
		A
Alanin	-OC ₂ H ₅	0,35
Cistein	-OC ₂ H ₅	0,88
Glicin	-OC ₁ H ₃	0,60
Glicin	-OCH ₃	0,53
Glutaminska kiselina	(-OC ₂ H ₅) ₂	0,90
Leucin	-OC ₂ H ₅	0,97
Metionin	-OC ₂ H ₅	0,91
Serin	-OC ₂ H ₅	0,69
Tirozin	-OC ₂ H ₅	0,88
Triptofan	-OC ₂ H ₅	0,90
Valin	-OC ₂ H ₅	0,79

Tablica 3

Aminokiselina	Ester	R _f u sistemima			
		A	B	C	D
Alanin	etilni	0,20	0,66	0,72	0,72
Arginin	"	0,48	0,22	0,29	0,62
Asparaginska kiselina	"	0,74	0,55	0,60	0,65
Glutaminska kiselina	"	0,47	0,10	0,33	0,19
	"	0,72	0,70	0,73	0,90
Leucin	"	0,81	0,74	0,78	0,92
Metionin	"	0,70	0,64	0,69	0,86
Fenilalanin	"	0,87	0,75	0,80	0,89
Triptofan	"	0,83	0,60	0,75	0,85
Tirozin	"	0,76	0,46	0,70	0,83
Valin	"	0,78	0,62	0,67	0,88
Arginin	metilni	0,10	0,15	0,13	—
Asparaginska kiselina	"	0,44	0,27	0,56	0,78
	"	0,36	0,45	0,48	0,72
Cistein	"	0,29	0,21	0,19	0,46
Histidin	"	0,75	0,66	0,77	0,86
Leucin	"	0,62	0,70	0,87	0,67
Metionin	"	0,76	0,64	0,81	0,75
Fenilalanin	"	0,30	0,16	0,28	0,58
Serin	"	0,64	0,55	0,66	0,89
Tirozin	"	—	—	—	0,74
Valin	"	0,40	0,49	0,50	0,82

DISKUSIJA REZULTATA I ZAKLJUČAK

Tankoslojna hromatografija se pokazala kao veoma pogodna metoda za separaciju i identifikaciju hidrohlorida metilnih i etilnih estera α — aminokiselina. Pokazalo se da sistemi koji sadrže butanol daju dobro

ograničene mrlje, tako da je u tom slučaju lako odrediti R_f -vrijednosti. Nedostatak tih sistema je u dugom vremenu putovanja.

Sistem D ima znatnih prednosti u odnosu na ostale ispitivane sisteme, pri provođenju hromatografiranja na silica-gelu G, ali tankoslojna hromatografija na celulozi u ovom sistemu ne daje zadovoljavajuće rezultate. Sistemi B, C i D nisu pogodni za razdvajanje estera aminokiselina na aluminijum oksidu G kao adsorbensu.

Sistem D i Silica gel su osobito pogodni za odvajanje hidrohlorida estera aminokisena od aminokiselina, jer aminokiseline u ovom sistemu ostaju gotovo na startu. Ovo ukazuje na mogućnost korištenja ovog sistema i adsorbensa i za kolonsku hromatografiju.

Našli smo da je donja granica osjetljivosti pri prevođenju estera aminokiselina u hidroksamate i reakcija sa $FeCl_3$ 0,5 μ g estera. Svi esteri aminokiselina ne daju jednako osjetljivu reakciju. Ako se uporedi osjetljivost izazivanja estera aminokiselina hidroksamskom reakcijom i ninhidrinskom, možemo da zaključimo da je ninhidrinska reakcija osjetljivija. Uzimajući i ovu činjenicu u obzir, ipak pri provođenju tankoslojne hromatografije estera aminokiselina smatramo da hidroksamska reakcija ima veću prednost, jer je znatno specifičnija od ninhidrinske reakcije.

LITERATURA

1. G. Pataki, *Z. Klin. Chem.*, 2 (1964) 129.
2. A. K. Balls and H. N. Wood, *J. Biol. Chem.*, 219 (1956) 245.
3. G. Kupryazewski, T. Sokolowska, *Acta Biochemica Polonica*, 4 (1957) 85.
4. E. Stahl, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin 1962. S. 5—25.
5. M. M. Botviničnik i E. V. Troško, *Z. O. H.*, 32 (1962) 1389.

SUMMARY

Thin-Layer Chromatography of Methyl and Ethylester Hydrochlorides of Amino Acids

K. Dursun and A. Nikolin

Thin-layer chromatography has been applied for the separation and identification of methyl and ethylesters hydrochlorides of amino acids on Silica Gel-G, Cellulose MN 300₆ and Alumina G.

Methyl and ethyl esters hydrochlorides of amino acids were prepared according to the procedure of Kupryazewski and Sokolowska³.

Best results were obtained with chloroform — methanol (1:1) as eluent.

Detection of methyl and ethylester hydrochlorides of amino acids was carried out by the hydroxamic acid reaction which is more specific than ninhydrine reaction.

INSTITUTE OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received Oktober 1. 1975.

**ÜBER DIE EMPFINDLICHKEIT DER REAKTION AUF EIN-, ZWEI-
UND DREIWER TIGE KATIONEN MIT
KALIUMHEXACYANOFERRAT(II)**

F. Krleža, M. Avlijaš und G. Doković

Eingegangen 14. XII 1975.

INSTITUT FÜR CHEMIE DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATEMATISCHEN FAKULTÄT,
UNIVERSITÄT SARAJEVO, SARAJEVO, BOSNIEN UND HERZEGOWINA, JUGOSLAWIEN

Auf photonephelometrischem Wege wurden die Empfindlichkeiten der Reaktion von Kaliumhexacyanoferrat(II) auf 1-, 2 und 3-wertige Kationen unter Verfolgung von Trübungen bestimmt. Die Löslichkeit der entstehenden Niederschläge in verschiedenen anorganischen Lösungsmitteln wurde untersucht. Die Folge der Empfindlichkeiten dieser Reaktionen wurde mit der Folge der Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Komplexe verglichen. Zum Schluss werden die Tafeln zur Trennung der Kationen aufgrund der Reaktion mit $K_3Fe(CN)_6$ vorgeschlagen. Die Bedeutung der Faktors Zeit auf die Trennung von Kationen aufgrund der Reaktionen mit Kaliumhexacyanoferrat (II) wird hervorgehoben.

EINLEITUNG

Kaliumhexacyanoferrat(II) ist als Reagens für den Nachweis einer Reihe von Kationen bekannt. Es ist deswegen zweckmässig, die Empfindlichkeit der Reaktion der einzelnen Kationen mit diesem Reagens zu bestimmen, um entsprechende Schemata zur Trennung von Kationen bzw. Gruppen von Kationen, aufgrund ihrer Reaktion mit Kaliumhexacyanoferrat(II) aufzustellen. Der erste Teil vorliegenden Arbeit behandelt die Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktionen der einzelnen Kationen mit dem Reagens, sowie anderer Daten (Löslichkeit der einzelnen entstehenden Komplexe, in verschiedenen Lösungsmitteln, Löslichkeitsprodukte u. ä.) Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Aufstellung der Schemata zur Trennung der einzelnen Kationen von Kationengruppen, sowie zur Trennung von Kationengruppen voneinander, aufgrund der im ersten Teil behandelten Bestimmungen.

Es wurden die Empfindlichkeiten der Reaktionen von Kaliumhexacyanoferrat(II) mit folgenden Kationen bestimmt:

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}
 Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}
 Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}
 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+}

Die Kationen sind in Gruppen eingeteilt aufgrund der Elektronenkonfiguration in der äussersten Atomshale, und innerhalb der Gruppen nach

der Grösse des Ionenpotentials angeordnet. Laut Beschluss der Internationalen Kommission für analytische Reaktionen und Reagenzien¹⁾ wurde die Reaktionsempfindlichkeit als der negative Logarithmus der Grenzdünnung pD ausgedrückt.

EXPERIMENTELER TEIL

Die Fällungswirkung der einzelnen Kationen und des Kaliumhexacyanoferrat(II) aufeinander wurde nephelometrisch mittels eines Colemanschen Photonephelometers M 7 unter Anwendung der Null-Methode verfolgt, wobei die Trübungen in Colemanschen Trübungseinheiten ausgedrückt wurden.

Nach dem Vermischen der Komponenten steigt die Trübung an, während sie bei stattfindender Flokulation und Sedimentation abfällt, was alles bei Beobachtung, bzw. der Fällungseffekte vermerkt werden muss. Nach Nielsen²⁾ erhält man kristallinische Niederschläge aus übersättigten Lösungen in bestimmten Phasen. Es findet homogene und heterogene Keimbildung statt, wobei primäre Nuklei entstehen, die durch Wachstum, bzw. sekundäre Keimbildung in Kristallite übergehen. Diese geben durch Ostwaldsche Reifung³⁾ unmittelbar Einkristalle. Der Prozess kann sowohl auf dem Wege über Koagulation, als auch über Sedimentation vor sich gehen.

Die Systeme werden für die Messung vorbereitet, indem in jede Küvette 5 ml der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung eingebracht wird, oder entsprechend weniger, aber jedenfalls in alle Küvetten dieselbe Anzahl Milliliter derselben Lösung bestimmter Konzentration; in die parallelen Küvetten kommen 5—0,5 ml einer Lösung des betreffenden Kations, gewöhnlich des Nitrats, natürlich entsprechender Konzentration; die eingebrachte Menge Lösung steigt von Küvette um 0,5 ml an. Die Küvetten mit den Kationen-Lösungen werden mit Redestilliertem auf 5 ml angefüllt. Nach drei doppelten Mischungen — sie ergeben Volumen von 10 ml — schreitet man zur Messung der Trübungen und ihrer Änderungen in bestimmten Zeit-Intervallen. Aufgrund der erhaltenen Trübungswerte und zeitlichen Verfolgung des Entstehens der festen Phase, des Anfangs und Endes der Sedimentation, werden die Nephelogramme konstruiert; über dem negativen Logarithmus der Konzentration als Abszisse wird der nephelometrische Wert als Ordinate aufgetragen. Durch Extrapolation am steilsten Teil der Kurve wird die Empfindlichkeit der Reaktion auf das gegebene Kation mit dem verwendeten Reagens ermittelt.

Auf diese Weise wurden die Reaktionsempfindlichkeiten aufgrund von Fällungskurven der in Tafel 1 angeführten Systeme bestimmt. In Tafel 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt und ausserdem sind in ihr Farbe der Niederschläge angegeben, sowie Zeit in Minuten des Trübungshöchstwertes.

TAFEL 1

Die untersuchten System-Serien

5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Pb^{2+}	+	5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Sn^{2+}	+	5 ml $2,5 \cdot 10^{-2}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $3 \cdot 10^{-3}$ M Bi^{3+}	+	4 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $1 \cdot 10^{-2}$ M Ag^+	+	5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Hg^{2+}	+	5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Hg_2^{2+}	+	5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-4}$ M Cd^{2+}	+	5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Zn^{2+}	+	1,5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Mn^{2+}	+	2 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-4}$ M Co^{2+}	+	3,5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+}	+	1,5 ml $2,5 \cdot 10^{-3}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Ni^{2+}	+	4 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-1}$ M Ca^{2+}	+	1,5 ml $2,5 \cdot 10^{-3}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $5 \cdot 10^{-1}$ M Mg^{2+}	+	1 ml $2,5 \cdot 10^{-3}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $3 \cdot 10^{-3}$ M Al^{3+}	+	5 ml $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$
5 do 0,5 ml $1 \cdot 10^0$ M Sr^{2+}	+	2 ml $2,5 \cdot 10^{-3}$ M $Fe(CN)_6^{4-}$

TAFEL 2

Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen mit Kaliumhexacyanoferrat (II). Ausserdem sind die Farbe des Niederschlages und die Zeit in Min der Höchstwert der Trübung angedeutet.

Kation	pD	Farbe des Niederschlages	Zeit in Min der Höchstwert der Trübung
Fe^{3+}	5,0	blau	sofort
Cd^{2+}	4,2	weiss	240
Co^{2+}	3,8	grünlich	15
Ag^+	3,6	weiss	sofort
Hg_2^{2+}	3,5	lichtgelb	"
Cu^{2+}	3,5	rotbraun	"
Pb^{2+}	3,4	weiss	"
Hg^{2+}	3,3	lichtgelb	"
Mn^{2+}	3,3	weiss	180
Zn^{2+}	3,2	"	60
Ni^{2+}	2,9	gelbgrün	sofort
Al^{3+}	2,6	blassgrün	480
Bi^{3+}	2,5	braungelb	50
Sn^{4+}	2,4	weiss	120
Mg^{2+}	0,45	"	180
Ca^{2+}	0,35	"	nur in Gegenwart von
Sr^{2+}	-0,30	"	NH_4Cl oder NH_4NO_3

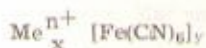
Die Empfindlichkeit der Reaktion $Fe^{3+} - K_3Fe(CN)_6$, wurde früher bestimmt.⁴ Gewisse Untersuchungen der Fällungserscheinungen $Al^{3+} - K_3Fe(CN)_6$, wurden ebenfalls früher angestellt.⁵ Zur Illustration ist in Schaubild 1 die Fällungskurve: $-\log \text{conc. Me}^{2+} - \text{nephelometrischer Wert}$ dargestellt.

In Tafel 3 iste eine Übersicht über die Löslichkeiten der entstehenden Niederschläge in bestimmten Lösungsmitteln gegeben, während in Tafel 4 die Zerfallskonstanten für die Komplexe bestimmter Kationen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)^{6, 7} zusammengestellt sind.

Aus den Messungen ergibt sich die folgende Reihenfolge für die Empfindlichkeit der Reaktion $Fe(CN)_6^{4-} - Me^{n+}$ nach fallender Empfindlichkeit:

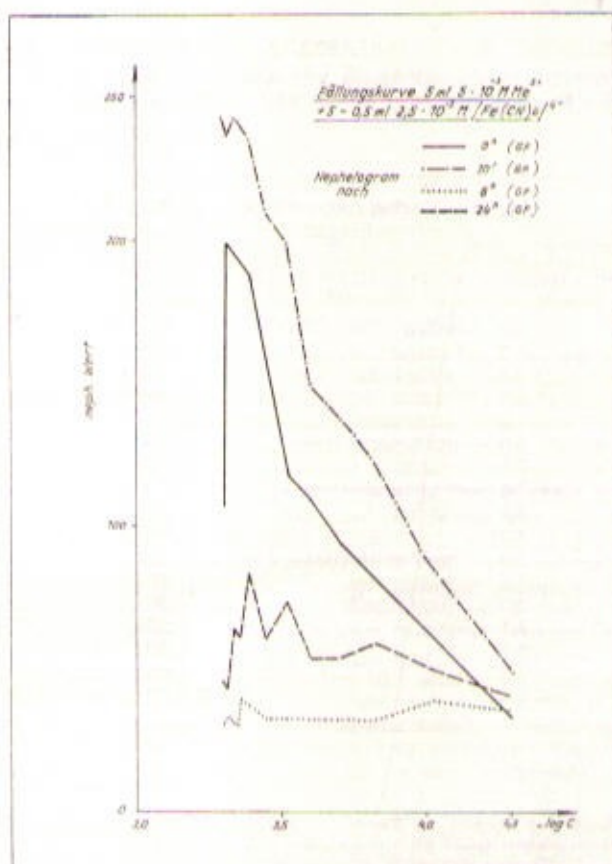
Fe^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

Die Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte der Komplexverbindungen



mit den Kationen für die das Löslichkeitsprodukt bestimmt wurde, ist folgende:

Ag^+ , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} .



TAFEL 3

Löslichkeit: $M^{n+} + Fe(CN)_6^{4-}$ — Niederschläge löslich in

Kation	NH ₄ OH	HCl	HNO ₃	KOH	KCN
Pb ²⁺		+	+c	+	
Sn ²⁺		+h			
Bi ³⁺		+h	+		+
Ag ⁺	+				+
Hg ²⁺		+h			
Cd ²⁺	+c	+	+		
Zn ²⁺	+			+	
Mn ²⁺		schl			
Co ²⁺					+
Cu ²⁺	+				
Ni ²⁺	+	+h		+	
Fe ²⁺				+	
Ca ²⁺	lw				
Mg ²⁺	lw				

+ löslich +h in heißen Lösungsmittel löslich

+c in konzentrierten Lösungsmittel löslich

lw in Wasser löslich; schl schwerlöslich

TAFEL 4

Zerfallskonstante des Komplexes $Me^{n+} - Fe(CN)_6^{4-}$

Me^{n+}	log der Gleichgewichtskonstante ^{6, 7} (des Löslichkeitsproduktes)	
Mn ²⁺		-12,10
Fe ³⁺		-40,52
Co ²⁺		-14,74
Ni ²⁺		-14,89
Cu ²⁺		-15,89
Ag ⁺		-40,81
Zn ²⁺		-15,39
Cd ²⁺		-17,38
Hg ₂ ²⁺		-11,95
Pb ²⁺		-18,02
Mg ²⁺	K1 3,87	
Ca ²⁺	K1 3,77	K12 1,42 (Ca ₂ L)

K1 und K2 konsekutive Gleichgewichtskonstante
L, ligand

Diese Reihenfolge weist gegenüber der Reihenfolge der Empfindlichkeiten gewisse Abweichungen auf, die darauf hinweisen, dass bei der Empfindlichkeitsbestimmung auch auf den Zeitfaktor Rücksicht genommen werden muss. Die Messungen haben ergeben, dass bei folgenden Kationen der Höchstwert der Trübung augenblicklich (sofort) eintritt:

Fe³⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺,

während bei den anderen der Höchstwert der Trübung innerhalb der folgenden Zeiträume eintritt:

innerhalb 15 min: Co²⁺

innerhalb 60 min: Zn²⁺, Bi³⁺

innerhalb 120 min: Sn²⁺

innerhalb 180 min: Mn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ (nur in konzentr. NH₄Cl- oder NH₄NO₃-Lösung)

innerhalb 240 min: Cd²⁺

innerhalb 480 min: Al³⁺ (Hydrolyse).

Aufgrund der Unterschiede in der Reaktions Empfindlichkeit und der Fällungsgeschwindigkeit der Me^{n+} mit $Fe(CN)_6^{4-}$ können einzelne Me^{n+} von einer Reihe von Kationen getrennt werden, z. B.:

Trennung des Mg²⁺ von folgenden Kationen:

Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺

Die Komplexverbindungen dieser Kationen mit $Fe(CN)_6^{4-}$ bleiben im Niederschlag, das Mg²⁺ im Filtrat.

Ca²⁺ und Sr²⁺ können von folgenden Kationen, einzeln und in Gruppen, getrennt werden:

Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Ca²⁺ und Sr²⁺ bleiben im Filtrat.

Al³⁺ kann von folgende Kationen enthaltenden Gruppen, bzw von einzelnen dieser Kationen getrennt werden:

Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺.

Das Al^{3+} bleibt im Filtrat, die genannten Kationen werden vom Reagens gefällt. Trennung von Ag^+ , Cu^{2+} und Bi^{3+} voneinander; auf den Zusatz von $Fe(CN)_6K_4$ entstehenden Niederschlag lässt man konzentrierten Ammoniaklösung einwirken. Im Niederschlag bleibt $Bi(OH)_3$; Ag^+ und Cd^{2+} gehen in Lösung. Wenn man Ca^{2+} , Sr^{2+} und Mg^{2+} mit $K_4Fe(CN)_6$ im Niederschlag bekommen will, muss man die Fällung vorgenommen unter Zugabe von NH_4Cl oder NH_4NO_3 bis zur Sättigung. Zum Schluss sei in Tafel 5 der Gang der Trennung einer Reihe von Kationen aufgrund der Reaktion mit Kaliumhexacyanoferrat (II) dargestellt.

TAFEL 5

Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}
+ $K_4Fe(CN)_6$

Niederschlag 1 Stunde absetzen lassen und danach mit KCN behandeln:

Lösung: Ag^+ , Bi^{3+} , Co^{2+}	Niederschlag: Komplexe von $Fe(CN)_6^{4-}$ mit Me^{n+} Me^{n+} : Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} + KOH
---	--

Lösung: Pb^{2+} , Fe^{2+} Zn^{2+} , Ni^{2+}	Niederschlag: Komplexe von $Fe(CN)_6^{4-}$ mit Me^{2+} . Me^{2+} : Cu^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} + NH_3
---	---

Lösung: Cu^{2+}	Niederschlag: Komplexe von $Fe(CN)_6^{4-}$ mit Hg^{2+} und Hg_2^{2+} + HCl conc
----------------------	---

Lösung: Hg^{2+}	Niederschlag: Komplexe $Fe(CN)_6^{4-}$ mit Hg_2^{2+}
----------------------	---

ERGEBNISSE, SCHLUSSFOLGERUNG UND DISKUSSION

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, können einzelne Kationen voneinander getrennt werden aufgrund von Unterschieden in der Empfindlichkeit ihrer Reaktion mit Kaliumhexacyanoferrat (II), wobei auch die Unterschiede in der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung bei der Reaktion zwischen Kationen und dem genannten Reagens eine wichtige Rolle spielen. Natürlich werden diese Trennungen möglich hauptsächlich durch die Unterschiede zwischen Löslichkeitsprodukten der von den einzelnen Kationen Me^{n+} mit $K_4Fe(CN)_6$ gebildeten Komplexe. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der NH_4Cl und NH_4NO_3 auf die Trübungsbildung und auf die Sedimentationsgeschwindigkeit der Komplexe von Ca^{2+} , Sr^{2+} und Mg^{2+} mit Kaliumhexacyanoferrat (II) untersucht. Es entstehen Doppelsalze, aber da die Sedimentationsgeschwindigkeit beschleunigt ist, kann geschlossen werden, dass die entstehenden Flocken typische kolloide Gebilde im Sinne Balarews⁸ sind, die auskoagulieren durch Elektrolytzusatz.

LITERATURA

1. Malissa H., *Anal. Chim. Acta*, 4 (1951) 1.
2. Nielsen I., *Croat. Chem. Acta*, 42 (1970) 319.
3. Oswald W., cit. nach Lottermoser, *Kurze Einführung in die Kolloidchemie*, 1944, Dresden u. Leipzig, 15.
4. Okač A., *Qualitative analytische Chemie*, Leipzig 1960, 310.
5. F. Krleža, S. Ramić, *Glasnik Društva hem. i tehnol. NR BiH* 8 (1959) 29.
6. Sillen L. G., and Martell A. E., *Stability Constant of Metal-ion Complexes*, London 1964, 101 (10).
7. Siehe 6. Supplement № 1, 49 (10) 1971.
8. Baiarew D., *Der disperse Bau der festen Systeme*, Leipzig 1939, 113.

SAŽETAK

Određivanje osjetljivosti reakcije jedno-, dvo- i tro- valentnih kationa sa kaliumheksacianoferatom (II).**F. Krleža, M. Avlijaš, G. Doković**

Fotonefelometrijskim putem određene su osjetljivosti reakcije kaliumheksacianoferata (II) na 1-, 2- i 3-valentne katione. Ispitivana je topivost nastalih taloga u različitim anorganskim otapalima. Redosljed osjetljivosti ovih reakcija kompariran je sa redosljedom produkata topivosti odgovarajućih kompleksa.

Na koncu su predložene tablice odvajanja kationa na bazi reakcije sa $K_4Fe(CN)_6$. Istaknuta je važnost vremenskog faktora na mogućnost odvajanja kationa na bazi reakcije sa kaliumheksacianoferatom (II).

INSTITUT ZA HEMIJU PRIRODNO-
-MATEMATICKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 14. 12. 1975.

**SYNTHESIS AND STRUCTURE DETERMINATION OF METALLO-
CHELATES OF 1,5-DIARYL-1,3,5-PENTANETRIONE AND 2,4-DIOXO-
-4-(4-HYDROXY-6-METHYL-2-PIRONE-3-YL) BUTYRIC ACID
ETHYL ESTER**

M. Laćan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski

Received september 5, 1976.

FACULTY OF TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF ZAGREB, FAKULTY OF SCIENCE
UNIVERSITY OF PRISTINA, AVIOTECHNICAL HIGH SCHOOL, ZAGREB, CROATIA,
YUGOSLAVIA

The hitherto undescribed metal chelates of β -triketones were synthesized:

- Cu(II), Ni(II), and Co(II) chelates of 1,5-di (p-tolyl)-1, 3, 5-pentanetrione, (H₂TA).
- Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) and Fe(III) chelates of 1,5-di (biphenyl)-1, 3, 5-pentanetrione, (H₂BA).
- Cu(II) and Ni(II) chelates of 2,4-dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pirone-3-yl) butyric acid ethyl ester, (H₂DA). The prepared compounds were characterized by elemental analysis, IR spectra, thermal decomposition and mass spectra.

During the past two decades, a number of books¹⁻⁷, reviews^{8, 9} and a great number of papers dealing with the reactivity, structure and applications of metal chelates were published. Metal chelates of β -triketones¹⁰⁻²², which are the subject of this work, metal chelates of 1,3,4,6-hexanetetrone²³, 1,3,5,7-heptanetetrone²⁴ and other polyoxo compounds received comparatively little attention.

For that reason, Cu(II), Ni(II) and Co(II) chelates of 1,5-di(p-tolyl)-1,3,5-pentanetrione, (H₂TA)²⁵, Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), and Fe(III) chelates of 1,5-di(biphenyl)-1,3,5-pentanetrione, (H₂BA)²⁵ and Cu(II) and Ni(II) chelates of 2,4-dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pirone-3-yl) butyric acid ethyl ester, (H₂DA)²⁶ were synthesized and their structures studied.

In the less polar solvents, the degree of enolization of β -triketones increases with temperature. For that reason copper chelate of 2,4,6-heptanetrione^{10, 15, 18}, ML₂ is formed in methanolic solutions at 0°C, and upon heating to 30°C, the chelate ML₂ is transformed into a dinuclear chelate M₂L₂.

Depending on the experimental conditions and the nature of the solvent, metal chelates of β -diketones form adducts with water, pyridine, piperidine, piperazine²⁷, oxygen^{28, 29} and other electophilic molecules.

We report the preparation of various types of metal chelates of 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetrione H₂TA, H₂BA and H₂DA²². Cu(II), Ni(II) and

Fe(III) chelates of H_2TA , H_2BA and H_2DA , which belong to the binuclear metal chelates type A (M_2L_2) as well as the Fe(II) chelate of H_2BA , which belongs to the mononuclear metal chelate type B (ML_2), were obtained. Co(II) chelates of 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetrione (Ar = *p*-tolyl and biphenyl) which belong to the metal chelates type C (M_2L), and which according to the experimental conditions and the nature of ligands form metal chelates with various adducts, were obtained.

EXPERIMENTAL

The decomposition temperatures were determined with a Kofler micro hot-stage apparatus and are uncorrected. Infrared spectra were recorded for potassium bromide pellets with a Perkin-Elmer Model 377 spectrometer.

Mass spectra were taken with a CEC 21-110B instrument, operated at 70 eV, 100 μ A and variable temperatures.

Thermogravimetric analyses were conducted with a Perkin-Elmer and Mettler Thermoanalyser TA2 in a stream of nitrogen. Ligands for this synthesis were prepared by known methods^{25, 26}.

I Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) chelates of 1,5-di(*p*-tolyl)-1,3,5-pentanetrione, (H.TA).

Bis [1,5-di(*p*-tolyl)-1,3,5-pentanetrionato] dicopper(II), $Cu_2(TA)_2$ (I).

H.TA (0.2 g, 0.679 mmol) was dissolved in methanol (30 ml) on heating, and conc'd ammonia (2 ml) was then added. 0.136 g (0.679 mmol) Copper acetate was dissolved in methanol (20 ml) and water (7 ml). The addition of ammonia yielded a copper acetate complex. Both solutions were mixed together and refluxed for 5 hrs. The excess ammonia was evaporated, the resulting green product cooled, filtered off and washed with a methanol-water (1:1) mixture (200 ml).

The product was recrystallized from pyridine and washed with methanol. Yield 0.145 g (60%). The product is poorly soluble in benzene, dimethylsulfoxide and chloroform. It undergoes exothermal decomposition at 270° C.

Anal. ($C_{20}H_{16}O_5$)₂Cu₂ (711.72)

Calc'd.: C 64.12; H 4.53; Cu 17.85%

Found: C 64.09; H 4.74; Cu 17.80%

Bis [1,5-di(*p*-tolyl)-1,3,5-pentanetrionato] tetraaquodnickel(II), $Ni_2(TA)_2 \cdot 4H_2O$ (II).

$Ni_2(TA)_2 \cdot 4H_2O$ was obtained by the procedure described for the preparation of compound I.

H.TA (0.2 g, 0.679 mmol) was dissolved in methanol (60 ml) with the addition of conc. ammonia (2 ml). 0.191 g (0.679 mmol) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ was dissolved in methanol (25 ml) and water (10 ml), with the addition of conc. ammonia (50 ml). Both solutions were mixed together and refluxed. The resulting precipitate was suspended in water (200 ml) and filtered off. The product was taken up with hot ethanol (120 ml), filtered and washed with hot anhydrous ethanol. Yield 0.163 g (62%). This yellowgreen metal chelate loses upon drying for 8 hrs the water of crystallization and turns red-brown. It is poorly soluble in ethanol, acetone, dimethylsulfoxide and chloroform. Upon heating it gradually loses water and undergoes complete decomposition at 400° C.

Anal. ($C_{20}H_{16}O_5$)₂Ni₂ · 4H₂O (774.08)

Calc'd.: C 58.96; H 5.21; Ni 15.16%

Found: C 59.04; H 5.34; Ni 14.85%

[1,5-Di(p-tolyl)-1,3,5-pentanetrionato] tetraaquodicobalt(II), dihydrate
Co₂(TA)·6H₂O (III).

H₂TA (0.2 g, 0.679 mmol) was dissolved in hot ethanol (25 ml). 0.162 g (0.679 mmol) CoCl₂·H₂O was dissolved in ethanol (25 ml) and conc. ammonia was added (20 ml). The solutions were mixed together and refluxed for 5 hrs. After 24 hrs the precipitate separated and was collected on a filter, washed with the ethanol-water (1:1) mixture (100 ml). The air dried precipitate was suspended in water (100 ml) and filtered. This procedure was repeated with ethanol. The air dried product was then dried under reduced pressure. Yield 0.106 g (60.6%). The product is soluble in ethanol, acetone, dimethylsulfoxide and chloroform. It gradually loses water from 108 to 330° C turning from orange to yellow-brown, and undergoes decomposition at 347° C.

Anal. (C₁₀H₁₀O)Co₂·6H₂O (518.29).

Calc'd.: C 44.02; H 5.44%

Found: C 44.21; H 5.40%

II Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Iron(II) and Iron(III) chelates of 1,5-di(biphenyl)-1,3,5-pentanetrione, (H₂BA).**Bis (1,5-dibiphenyl)-1,3,5-pentanetrionato)dicropper(II), Cu₂(BA)₂ (IV).**

H₂BA (0.2 g, 0.478 mmol) dissolved in toluene (10 ml) was mixed with a solution of 0.1 g (0.5 mmol) Cu(C₂H₃O₂)₂·H₂O in toluene (10 ml) and conc. ammonia (20 ml). The reaction mixture was refluxed for 1 hr. The resulting product was filtered off, washed with water and ethanol, and recrystallized from pyridine/water. Thus obtained product was washed with ether and dried for 2 hrs under reduced pressure (10⁻² mm Hg). Yield 0.124 g (54%). Dark green, powdery product is poorly soluble in chloroform and insoluble in ethanol, benzene and dimethylsulfoxide. It undergoes thermal decomposition at 335° C.

Anal. (C₂₀H₁₀O)₂Cu₂ (959.98).

Calc'd.: C 72.56; H 4.20; Cu 13.24%

Found: C 72.40; H 4.24; Cu 12.86%

Bis (1,5-dibiphenyl)-1,3,5-pentanetrionato) tetraaquodinicel(II), Ni₂(BA)₂·4H₂O (V).

The preparation of the compound Ni₂(BA)₂·4H₂O is analogous to the preparation of the compound (IV).

H₂BA (0.2 g, 0.478 mmol) and 0.140 g (0.5 mmol) NiSO₄·7H₂O yielded 0.104 g (43.62%) yellow-orange powdery product which is soluble in dimethylsulfoxide, pyridine and only slightly soluble in chloroform. Upon drying under reduced pressure (10⁻² mm Hg), the yellow product loses water and turns brown. It undergoes thermal decomposition at 425° C.

Anal. (C₂₀H₁₀O)₂Ni₂·4H₂O (1022.34)

Calc'd.: C 68.14; H 4.73; Ni 11.48%

Found: C 67.84; H 5.04; Ni 11.66%

(1,5-Dibiphenyl)-1,3,5-pentanetrionato) tetraaquoperoxodicobalt(II)**Co₂BA₂·O₂·4H₂O (VI).**

To a mixture of conc'd ammonia (150 ml) and ethanol (200 ml) 0.2 g (0.478 mmol) H₂BA was added and refluxed until H₂BA dissolved.

CoCl₂·6H₂O (0.1356 g, 0.574 mmol) dissolved in ethanolic ammonia (1:1) (100 ml) was added to the refluxing mixture. The resulting reaction mixture was refluxed for 5 hrs. On cooling, the orange precipitate formed, was filtered off and washed with water (100 ml) and ethanol (100 ml). The air dried product was then dried for 5 hrs under reduced pressure. Yield 0.180 g (53%). The greyish-brown powdery product is soluble in toluene and dimethylformamide. It gradually thermally decomposes with the liberation of adducts to 405° C, while ligand decomposes from 405 to 455° C.

Anal. (C₂₀H₁₀O)₂Co₂·4H₂O (638.39)

Calc'd.: C 54.56; H 4.42; Co 18.46%

Found: C 54.14; H 4.05; Co 18.27%

(1,5-Dibiphenyl-1,3,5-pentanetrionato) tetraaquodibalt(II), $\text{Co}_2(\text{BA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VII).

H_2BA (0.1 g, 0.239 mmol) was dissolved in hot toluene (25 ml) and filtered. To the filtrate, the solution of 0.057 g (0.239 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in ethanol (15 ml) and conc'd ammonia (25 ml) was added. The mixture was refluxed for 4 hrs. After cooling, ether was added and the mixture kept in a refrigerator overnight. The resulting orange precipitate was filtered off, washed with water (100 ml), methanol (100 ml) and abs. ethanol (20 ml). Dry product was dissolved in ethanol (200 ml), filtered and precipitated with water. Upon cooling for 4 hrs in a refrigerator, the precipitate was formed, filtered off, washed with ethanol and dried for 5 hrs under reduced pressure. Yield 0.0895 g (61.7%) of yellowbrown product.

Anal. $(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2\text{Co}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (606.39)

Calc'd.: C 57.44; H 4.65%
 Found: C 57.16; H 4.50%

Bis (1,5-dibiphenyl-1,3,5-pentanetrionato) iron(II), $\text{Fe}(\text{BA})_2$ (VIII).

H_2BA (0.1 g, 0.239 mmol) dissolved in toluene (30 ml) was mixed with a solution of 0.0664 g (0.239 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in ethanol (40 ml) and a solution of 0.098 g sodium acetate in ethanol (60 ml). The resulting mixture was refluxed for 4 hrs, evaporated to a volume of 60 ml and kept overnight at room temperature. Thus obtained brown product was filtered off and washed with the ethanol/water (1:1) mixture (200 ml) and hot ethanol (15 ml). The air dried product was suspended in water (100 ml) and mixed for 1/2 hr and then filtered off, air dried, suspended in abs. ethanol (70 ml), filtered off and washed with ethanol (30 ml). Upon drying under reduced pressure for 5 hrs, the dark brown product was obtained. Yield 0.072 g (68%).

Anal. $(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2\text{Fe}$ (888.75)

Calc'd.: C 78.38; H 4.54; Fe 6.28%
 Found: C 78.24; H 5.11; Fe 6.19%

Bis (1,5-dibiphenyl-1,3,5-pentanetrionato) diiron(III), $\text{Fe}_2(\text{BA})_2$ (IX).

The compound $\text{Fe}_2(\text{BA})_2$ was prepared according to the above mentioned procedure for the compound (VIII).

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.043 g, 0.159 mmol) yielded 0.07 g (62%) of purified product.

Anal. $(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2\text{Fe}_2$ (944.60)

Calc'd.: C 73.74; H 4.27; Fe 11.82%
 Found: C 73.27; H 4.14; Fe 11.32%

III Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) chelates of 2,4-dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pirone-3-yl) butyric acid ethyl ester, (H_2DA) .**Bis [2,4-dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pirone-3-yl) butyric acid ethyl ester] diaquocopper(II), $\text{Cu}_2(\text{DA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X).**

H_2DA (0.4 g, 1.491 mmol) and 0.612 g sodium acetate was dissolved in methanol (20 ml). The solution was filtered and mixed with a hot filtered solution of copper acetate (0.298 g, 1.491 mmol) $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in methanol (20 ml). Upon standing, the dark green precipitate separated, was filtered off, and washed with ether (50 ml). The dried product was suspended in water (100 ml) and ethanol (96%) (100 ml), filtered off and washed with ether (20 ml) and ethanol (70 ml). The product was dried under reduced pressure for 3 hrs. Yield 0.314 g (60.6%). Upon heating the product loses water up to 220° C, and undergoes complete thermal decomposition at 680° C.

Anal. $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7)_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (695.51)

Calc'd.: C 41.44; H 3.48; Cu 18.27%
 Found: C 41.13; H 3.19; Cu 18.60%

Bis [2,4-dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pirone-3-yl) butyric acid ethyl ester] tetraaquodinicke(II), Ni₂(DA)₂·4H₂O (XI).

H₂DA (0.21 g, 0.783 mmol) and 0.468 g sodium acetate was dissolved in methanol (40 ml). To this solution 0.22 g (0.783 mmol) NiSO₄·7H₂O was added. The reaction mixture was kept at room temperature overnight. Upon standing, the orange solution turned green. The solution was filtered, and water was added to the filtrate. The resulting green precipitate was filtered off, washed with ether and ethanol and dried under reduced pressure for 5 hrs. Yield 0.123 g (43.46%). The product is soluble in pyridine and dimethylformamide. Upon heating it starts to decompose at 135°C and undergoes complete thermal decomposition at 520°C.

Anal. (C₂₂H₂₈O₇)₂Ni₂·4H₂O (721.84)

Calc'd.: C 39.93; H 3.91; Ni 16.26%
 Found: C 40.23; H 4.03; Ni 16.45%

RESULTS AND DISCUSSION

In the earlier work on the synthesis and structure of metal chelates of β-triketones¹⁰⁻²⁰, the thermal behaviour of these compounds and other physical and chemical properties were not studied.

Depending on the method used for the synthesis and the nature of ligands, metal chelates with coordinated water were obtained. Upon heating these chelates are losing the coordinated water.

The thermal decomposition of metal chelates of β-triketones which do not contain water, as shown in Table I and Figure 2., occurs between 200 and 500°C. Metal chelates with coordinate water start to decompose above 120°C, and those containing oxygen decompose already above 50°C. The dehydration upon heating is endothermic, while the liberation of pyrolytic products from ligands is exothermic process. Differential thermal analysis curves (DTA, 5°C/min., air), show big exotherm with an intense peak at 540°C for Cu₂(TA)₂, which is related to the liberation of two ligands. Since the thermogravimetric analysis has been conducted in a stream of nitrogen (20 ml/min., heating rate 16°C/min.), the exothermic pyrolytic decomposition of ligands in the first phase, is an autooxydation process. It seems, that with metal chelates of 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetrione, the decomposition temperature increases with the decrease of molecular mass of symmetric β-triketone radical. It should be noted, that the investigated metal chelates do not melt or sublime.

Table 1.

Thermal dehydration and decomposition of metal chelates of β-triketones

Compound	H ₂ O%		Temperature of decomposition, °C	
	Calc'd	Found	Adduct	Chelate
Cu ₂ (TA) ₂	—	—	—	264—512
Ni ₂ (TA) ₂ ·4H ₂ O	9,31	9,08	139,5—225	225—448
Co ₂ (TA) ₂ ·6H ₂ O	20,86	20,33	128—348	348—513
Cu ₂ (BA) ₂	—	—	—	156—513
Ni ₂ (BA) ₂ ·4H ₂ O	7,05	6,71	118—226	226—513
Co ₂ (BA) ₂ ·O ₂ ·4H ₂ O	11,29	10,61	190—315 for H ₂ O	315—453
	5,04	5,01	50—190 for O ₂	
Cu ₂ (DA) ₂ ·2H ₂ O	4,60	4,86	105—211	211—510
Ni ₂ (DA) ₂ ·4H ₂ O	9,98	10,07	128—250	250—442

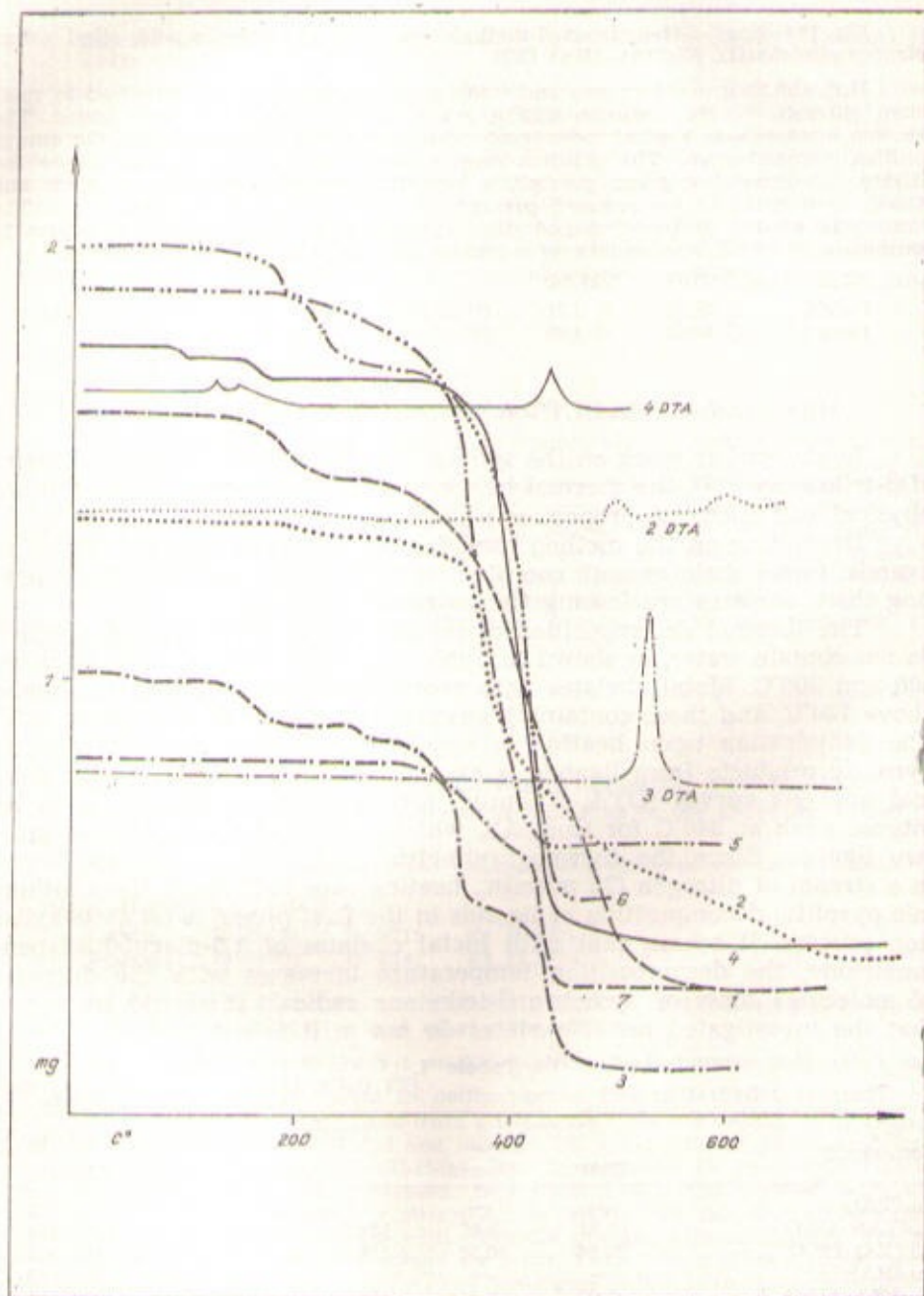
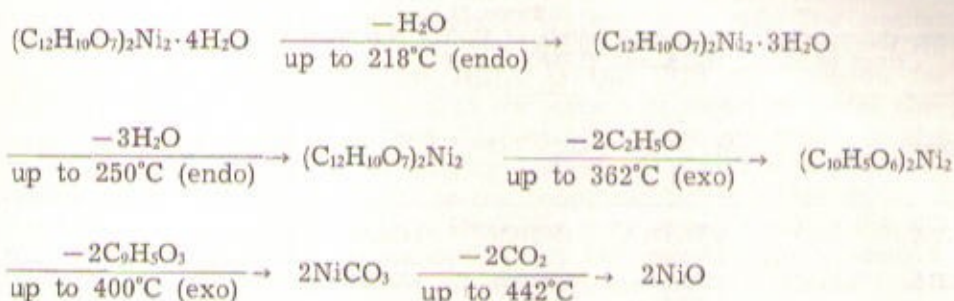


Figure 1. TG and DTA curves of Cu(II), Ni(II) and Co(II) chelates of H_2TA , H_2BA , and H_2DA :

- | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1) $Ni_2(BA)_2 \cdot 4H_2O$; | 2) $Cu_2(BA)_2$; | 3) $Cu_2(TA)_2$; |
| 4) $Cu_2(DA)_2 \cdot 2H_2O$; | 5) $Ni_2(DA)_2 \cdot 4H_2O$; | 6) $Ni_2(TA)_2 \cdot 4H_2O$; |
| 7) $Co_2(BA) \cdot O_2 \cdot 4H_2O$. | | |

The following scheme is proposed for the thermal decomposition³³:



Upon drying under reduced pressure, the metal chelates of β -triketones do not lose coordinatively bonded water molecules.

Infrared spectra of metal chelates of β -diketones^{7,31} and of some 1,6-diaryl-1,3,4,6-hexanetetrones³² have been extensively studied which is however not the case with metal chelates of β -triketones.

The interpretation of IR spectra in the 1600—200 cm^{-1} region afforded numerous informations on the structure of metal chelate rings of β -triketone type. The absorption bands at 1580 $\nu_s(\text{C}\cdots\text{C})$, 1554 $\nu_s(\text{C}\cdots\text{O})$, 1534 and 1464 $\nu_{\text{as}}(\text{C}\cdots\text{O}$ bonded to $\text{C}-\text{H})$ cm^{-1} respectively, in $\text{Cu}(\text{acac})_2$ have been assigned to the metal chelate ring^{7,31}.

Comparing the above mentioned data with our results, we assigned bands at 1605 and 1582 $\nu_s(\text{C}\cdots\text{C})$, strong and broad band at 1522 $\nu_s(\text{C}\cdots\text{O})$, bands at 1434 and 1385 $\nu_{\text{as}}(\text{C}\cdots\text{O}$ bonded to $\text{C}-\text{H})$ cm^{-1} respectively in $\text{Cu}_2(\text{TA})_2$, to the conjugated metal chelate rings with β -triketones.

The intensities of the reported absorption bands, summarized in Table II, are in good agreement with the proposed assignment. The pronounced influence of the metal and the surrounding of the metal chelate ring on the absorption of $\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{CH}\cdots\text{CO}\cdots\text{CH}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ system was observed. The infrared spectra of copper chelates of 1,5-diaryl-1,3,5-pentanetrione show a single intense band for stretching vibrations in the region 1605 cm^{-1} $\nu_s(\text{C}\cdots\text{C})$, while spectra of nickel chelates show a very intense double band. The intense band for $\nu_s(\text{C}\cdots\text{O})$ of nickel chelates is splitted into two strong bands. The very intense and broad bands in the IR spectra of the free ligands H_2TA and H_2BA in the 1600—1580 cm^{-1} region, which have been assigned to the $\text{Ar}-\text{CO}$ group, are less intense in the IR spectra of their metal chelates.

The downward shift in the frequencies of the absorption bands in the IR spectra of metal chelates is probably due to the stronger $\text{M}-\text{O}$ bond.

The broad band in the 1675 cm^{-1} region, in the IR spectrum of $\text{Fe}(\text{BA})_2$ could be assigned to the enole OH bond.

Table II

Some characteristic vibrational bands of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Co}(\text{II})$ chelate rings of rings of H_2TA , H_2BA and H_2DA .

Compound	$\nu_s(\text{C} \cdots \text{C})$	$\nu_s(\text{C} \cdots \text{O})$	$\nu_m(\text{C} \cdots \text{O})$ +CH	$\nu(\text{C} - \text{H})$	$\nu(\text{M} - \text{O})$	
H_2TA	1590(17)	1505(42)	1430(56)	1190(52)		
	1565(24)		1378(48)	810(40)		
H_2BA	1605(16)	1482(49)	1370(62)	1185(73)		
	1582(41)		1340(67)	1170(48)		
	1564(48)			815(51)		
H_2DA	1580(17)	1520(25)	1448(50)	1200(37)		
			1398(51)	798(76)		
			1340(25)			
$\text{Cu}_2(\text{TA})_2$	1605(70)	1522(15)	1434(10)	1195(22)	638(79)	
	1582(47)		1385(24)	795(33)	485(60)	
$\text{Cu}_2(\text{BA})_2$	1604(62)	1515(22)	1424(22)	1198(40)	460(68)	
	1570(50)		1385(30)	801(68)	494(68)	
					485(58)	
$\text{Cu}_2(\text{DA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1570(27)	1518(30)	1442(30)	1220(33)	460(64)	
			1490(34)	1408(23)	800(70)	640(64)
						540(21)
					475(51)	
$\text{Ni}_2(\text{TA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1605(55)	1519(21)	1450(27)	1190(41)	695(74)	
	1587(42)		1420(23)	800(54)		
	1555(41)		1380(22)			
$\text{Ni}_2(\text{BA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1600(49)	1500(20)	1450(21)	1195(37)	690(57)	
	1585(39)		1418(22)	805(57)		
	1570(36)		1378(23)			
$\text{Ni}_2(\text{DA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1568(15)	1490(26)	1412(42)	1220(32)	605(36)	
			1375(34)	800(66)	535(30)	
			1335(30)		470(44)	
$\text{Co}_2(\text{TA})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1605(22)	1521(22)	1440(28)	1183(46)	690(75)	
	1592(23)		1430(27)	805(63)	472(38)	
			1385(30)			
$\text{Co}_2(\text{BA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1600(33)	1520(19)	1450(17)	1190(21)	698(39)	
	1585(30)		1415(13)	810(37)	480(61)	
	1570(26)		1375(16)		452(63)	
$\text{Co}_2(\text{BA})_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1585(16)	1518(13)	1445(18)	1190(30)	695(34)	
	1570(17)		1410(12)	810(50)		
$\text{Fe}(\text{BA})_2$	1600(35)	1522(12)	1440(22)	1188(23)	695(32)	
	1585(27)		1420(12)	810(30)	490(61)	
	1570(26)		1481(26)	1381(24)	448(53)	
$\text{Fe}_2(\text{BA})_2$		1525(4)	1675(60)(CO)			
	1605(43)		1431(4)	1181(21)	628(56)	
	1580(32)		1390(18)	810(30)	440(55)	

In the IR spectra of Cu(II) and Ni(II) chelates, the influence of metal on the absorption of α -pirone ring and the up-scale shift of the absorption band (1700 cm^{-1} for H_2DA , 1710 cm^{-1} for $\text{Ni}_2(\text{DA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 1720 cm^{-1} for $\text{Cu}_2(\text{DA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectively) was observed. The similar up-scale shift is characteristic for the absorption bands of $\nu_s(\text{C}-\text{CH}_3)$ from the 1245 cm^{-1} region for H_2DA to the 1270 cm^{-1} region for $\text{Cu}_2(\text{DA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It was observed that the nature of metal in metal chelates $\text{Cu}_2(\text{BA})_2$, $\text{Ni}_2(\text{BA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Co}_2(\text{BA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, does not influence the absorption in the $770-730\text{ cm}^{-1}$ region, where the multiple medium intense band occurs. In difference to the above mentioned metal chelates, in the IR spectrum of $\text{Co}_2(\text{BA}) \cdot \text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, the very strong band in the 750 cm^{-1} region, with the typical shoulders at 740 and 770 cm^{-1} , occurs. Those bands and the shoulder at 790 cm^{-1} on the band at 810 cm^{-1} , can be assigned to the peroxyde bond.

The low volatility of the obtained metal chelates prevented the recording of mass spectra. With the addition of KHSO_4 to the metal chelate sample, the spectra were recorded in which ligand ion was present³⁴. In the mass spectrum of $\text{Co}_2(\text{TA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ the $(\text{M}^+ - 6\text{H}_2\text{O})$ ion was present, which indicated a metal chelate of the M_2L type.

Acknowledgement The authors thank Prof. F. Križič, Director of Institute of Chemistry, Sarajevo, and Prof. M. Čelap, Faculty of Science, University of Belgrade, for useful suggestions, TG and DTA analyses.

LITERATURA

1. J. H. Harwood, *Industrial Applications of the Organometallic Compounds* 1. Aufl., S. 284-328, Chimija, Leningrad 1970.
2. F. P. Dwyer and D. P. Meller, *Chelating Agents and Metall Chelates*, 2. Aufl., Academic Press, New-York-London 1965.
3. M. R. Litzow and T. R. Spalding, *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*, 1. Aufl. S. 563-601, Elsevier, Amsterdam, 1973.
4. A. E. Martell und M. Calvin, *Die Chemie der Metallchelate Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
5. C. J. Hawkins, *Absolute configuration of Metal complexes*, S. 384-391, Mir, Moskva 1974.
6. V. I. Spicins, L. I. Martinenko, *Koordinacionaja himija retkozemeljnih elementov*, S. 31-71, Moskovskij universitet, Moskva 1974.
7. K. Nakamoto, P. J. McCarthy, S. J., *Spectroscopy and structure of metal chelate compounds*, John Wiley, New York, London, Sydney, S. 216-282, (1968).
8. J. Müller, *Angew. Chem.*, **84** 16, 725 (1972).
9. M. J. Lacey, J. S. Shannon, *Org. Mass. Spectrom.*, **6**, 931 (1972).
10. F. Sagara, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 266 (1968); **45**, 794 (1972); **45**, 900 (1972); **40**, 484 (1973).
11. D. P. Graddon, I. T. Townsend, *Aust. J. Chem.*, **22**, 505 (1969).
12. A. Furuhashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3604 (1970).
13. D. Baker, C. W. Dudley, C. Oldham, *J. Chem. Soc.*, (A) 2608 (1970).
14. C. W. Dudley, T. N. Huckerby, C. Oldham, *J. Chem. Soc. (A)*, 2605 (1970).

15. T. Yano, T. Ushijima, M. Sasaki, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2452 (1972).
16. A. D. Toy, T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc. (A)*, 2600 (1970).
17. Y. Taguchi, F. Sagara, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2470 (1970).
18. D. P. Murtha, R. L. Lintvedt, *Inorg. Chem.*, **9**, 1531 (1970).
19. R. L. Lintvedt, L. L. Borer, D. P. Murtha, J. M. Kuszaj, M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, **13**, 18 (1974).
20. J. Kuszaj, B. Tomljenovic, D. P. Murtha, R. L. Lintvedt, M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, **12**, 1297 (1973).
21. B. Tomljenovic, R. L. Hough, M. D. Glick, R. L. Lintvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2925 (1975).
22. M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski, *Bull. Chem. Soc. & Technol. Sarajevo*, **21**, 35 (1973).
23. M. Lačan, H. Džanić, *Liebigs, Ann. Chem.*, 1613 (1975).
24. B. Andrejczyk, R. L. Lintvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8633 (1972).
25. S. Koprivanac, Technolo. Facult. Disertacija, Universitet, Zagreb, 1965.
26. M. Lačan, I. Sušnik-Rybarski, A. Brbot, B. Katusin i V. Drenovački in preparation.
27. G. Marcotrigiano, R. Battistuzzi, G. C. Pillacani, *Can. J. Chem.*, **50**, 2557 (1972).
28. C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. (A)*, 946 (1969).
29. M. Zehnder, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 13 (1975); **57**, 1493 (1974).
30. A. F. Isaev, V. B. Margulis, O. M. Petruhin, Ju. A. Zolotov, *Koordinacionaya himiya*, **1**, 384 (1975).
31. K. Nakamoto, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1066 (1961) and 1272 (1961).
32. M. Lačan, H. Džanić, *Bull. Soc. Chem. & Technol. Sarajevo*, **21**, 1 (1973).
33. M. Tođor, F. Malnar and Z. Poko, *Thermal Analysis*, **2**, 311 (1974).
34. M. Lačan, M. Vukićević, H. Džanić, D. Stefanović, *Org. Mass. Spectrom.*, **10**, 899 (1975).

IZVOD

Sinteza i struktura metalohelata 1,5-diaril-1,3,5-pentantriona i etilestera [2,4-dioksa-4-(4-hidroksi-6-metil-2-piron-3-il)] maslačne kiseline

M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik—Rybarski

Pripravljeni su do sada neopisani metalohelati β -triketona:

- 1,5-di (p-tolil)-1,3,5-pentantriona, (H₂TA) sa Cu(II), Ni(II) i Co(II),
- 1,5-di (bifenilil)-1,3,5-pentantriona, (H₂BA) sa Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) i Fe(III) i
- etilester 2,4-dioksa-4-(4-hidroksi-6-metil-2-piron-3-il) maslačne kiseline, (H₂DA) sa Cu(II) i Ni(II).

Novi spojevi su okarakterizirani elementarnom analizom, infracrvenim spektrom, termičkom degradacijom i masenim spektrima.

ZAVOD ZA ORGANSKU KEMIJU TEHNOLOŠKOG FAKULTETA SVEUČILIŠTA, ZAGREB, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET SVEUČILIŠTA, PRISTINA I VIŠA ZRAKOPLOVNA SKOLA, ZAGREB, HRVATSKA JUGOSLAVIJA

Primijeno 5. septembra 1976.

DALMATINISCHES SALBEIÖL

Z. Devetak

Eingegangen am 21. December 1976.

LANDWIRTSCHAFTLICHE FAKULTÄT, UNIVERSITÄT SARAJEVO

Der Salbei wurde längs des adriatischen Festlandes gesammelt und auf den Gehalt und die Eigenschaften des Öls geprüft. Dabei wurde festgestellt, dass der Salbei kein einheitliches Salbeiöl liefert, dagegen geben die verschiedene Gebiete die Salbeiöle, welche sich durch die Eigenschaften unterscheiden.

EINLEITUNG

Aus den Angaben¹⁻⁸ geht es hervor, dass die Minimum- und Maximum-Werte der Konstanten des Salbeiöls in ziemlich breiten Grenzen liegen. Die bisherigen Erfahrungen veranlassen den Salbei und Salbeiöl erneut zu untersuchen in Beziehung auf den Gehalt und die Eigenschaften des Öls.

Das natürliche Areal von *Salvia officinalis* L. auf der Balkanhalbinsel erstreckt sich von Triest längs des adriatischen Küstenlandes und erreicht seine Südgrenze in Mittel-Albanien. Auserhalb des Hauptareals kommt der Salbei in einigen mehr oder weniger isolierten Standorten vor, und in einigen ganz getrennten Beständen in Ost-Serbien und Mazedonien.

Der Salbei hat in Jugoslawien seine grösste natürliche Verbreitung längs des adriatischen Küstenlandes, weshalb Dalmatien der Hauptproduzent der Droge und Salbeiöl ist.

Als ausgesprochene Fremdbestäubungspflanze der Salbei umfasst zahlreiche Formen, welche aber sehr schwer untereinander zu unterscheiden sind. Bis heute haben wir keine festeren Beziehungen zwischen der Form und Eigenschaften des Öls festgestellt. Morphologisch ganz gleiche Formen wurden, unter gleichen Bedingungen, mehrere Jahre kultiviert. Die Eigenschaften der ätherischen Öle waren dagegen ziemlich verschieden, zum Beispiel das optische Drehungsvermögen war von einer Pflanze $+7^{\circ}4'$ und von der anderen $-3^{\circ}3'.$ ⁹



EXPERIMENTELLES

Der Salbei wurde im gleichen Entwicklungsstadium an 72 Punkte längs des adriatischen Festlandes gesammelt. Die Muster sind im Schatten getrocknet und die lufttrockene Droge *Folia Salviae* auf den Inhalt und die Eigenschaften des Öls geprüft. Ketongehalt, berechnet als Thujon, wurde nach der Hydroxylamin-Standard-Methode durchgeführt.¹⁰

Nach der Oximierung in der Kälte während 24 Stunden, um den Thujongehalt festzustellen, haben wir durch fortgesetzte Oximierung in der Wärme den Campher bestimmt. Bei der Oximierung in der Kälte verläuft die Reaktion nicht ganz quantitativ, da eine gewisse Menge Campher und die gesamte Menge von Carvon, die neben α -Thujon und β -Thujon vorkommen, ebenfalls oximiert werden. Man erhält dann für Thujongehalt zu hohe Werte. Die kleine Menge von Carvon (0,1 bis 0,2%) kann man ausnehmen. Andererseits bei Oximierung in der Wärme erhält man zu niedrige Werte für Campher.¹¹

Das beste Salbeiöl haben wir gas-chromatographisch geprüft — durch Zuvorkommenheit der Fa. Carlo Erba, Milano. Der Apparat Fractovap mod. GV, Kolonne 2 m lang un 4×2 mm mit 10% Carbowax auf Chromosorb W 60/80 mech, Trägergas

Stickstoff 30 ml/min, Helfergase : Wasserstoff 25 ml/min und Luft 300 ml/min, programmierte Temperatur von 80° bis 190° C mit 2°/min., Einspritzblock 280° C, Detektor 270° C.

Tabellarische Übersicht der Konstanten der Salbeiöle

Ausbeute %	d_{20}	α_D^{20}	n_D^{20}	Ketonen % berechnet als			
				Thujon	Campher	Gesamt	
I. Gruppe, Gebiet von Hrvatsko primorje und Crna Gora							
Min.	1,97	0,9218	- 2°18'	1,4614	30,01	9,77	40,90
Max.	2,62	0,9290	+ 15°42'	1,4682	53,19	16,46	69,65
Mitt.	2,33	0,9258	+ 9°05'	1,4653	42,54	13,08	55,20
II. Gruppe, Gebiet von Neretva und Trebižat Tal							
Min.	2,07	0,9170	- 11°03'	1,4625	19,90	6,73	30,77
Max.	3,13	0,9261	+ 3°42'	1,4691	49,14	10,87	58,57
Mitt.	2,54	0,9207	- 2°58'	1,4649	37,63	9,43	48,75
III. Gruppe, Gebiet von Popovo polje, Herzegowina							
Min.	2,01	0,9168	+ 2°00'	1,4611	41,44	1,77	45,60
Max.	2,72	0,9229	+ 13°42'	1,4650	57,67	8,51	59,44
Mitt.	2,37	0,9199	+ 8°10'	1,4632	50,66	4,11	54,18
IV. Gruppe, Gebiet von Šibenik bis Split							
Min.	2,02	0,9186	+ 9°03'	1,4620	45,35	3,26	51,05
Max.	2,34	0,9230	+ 27°06'	1,4657	53,58	6,96	58,61
Mitt.	2,21	0,9201	+ 14°52'	1,4631	49,71	5,33	54,94
V. Gruppe Gebiet von Dubrovačko primorje (Ston bis Trsteno)							
Min.	2,01	0,9173	+ 10°00'	1,4592	50,23	0,00	57,39
Max.	2,52	0,9204	+ 33°48'	1,4631	66,83	5,12	67,13
Mitt.	2,28	0,9187	+ 17°32'	1,4613	56,86	2,01	60,16
VI. Gruppe, Gebiet von Dalmatinska Zagora (Zagvozd)							
Min.	1,81	0,9139	- 4°18'	1,4602	49,10	0,47	52,86
Max.	2,65	0,9197	+ 8°20'	1,4646	64,54	7,43	68,47
Mitt.	2,30	0,9165	+ 2°28'	1,4618	54,61	3,80	58,88

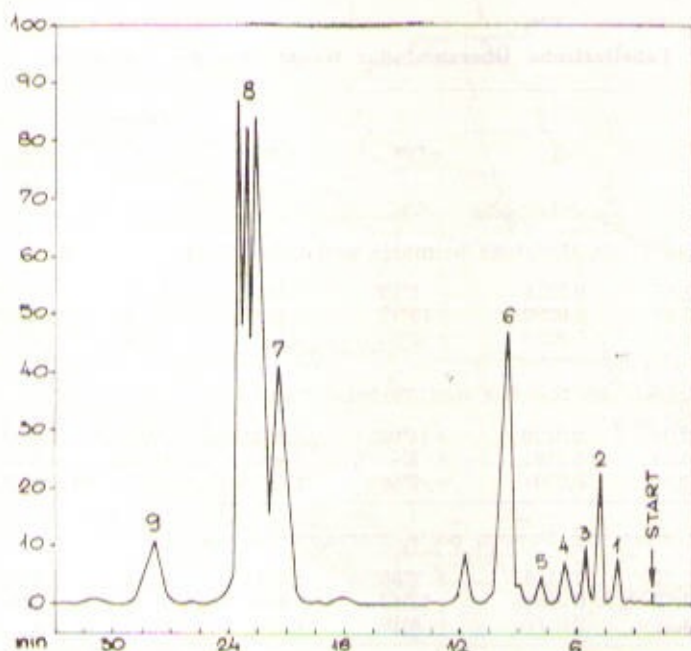
RESULTATE UND DISKUSSION

Alle geprüften Öle haben wir in sechs Gruppen verteilt und zwar nach den Eigenschaften des Öls und der Herkunft des Salbeis.

Gas-chromatographisch deprüfte Salbeiöl hatte die Konstanten:

$$d_{20} 0,9196, \alpha_D^{20} + 33^\circ 48', n_D^{20} 1,4607$$

Thujon 61,63%, Campher 0,42%, Gesamtketonen 62,05%



1. Salven 2. α -Pinen 3. Campher 4. β -Pinen 5. Mircen 6. Cineol
7. α -Thujon 8. β -Thujon 9. Campher

Die I. Gruppe stellt die Salbeiöle vom südlichen und nördlichen Teil des Salbeiareals dar. Diese Öle haben vorwiegend einen niedrigen Thujongehalt und den höchsten Camphergehalt.

Die Herkunft der Öle in II. Gruppe ist nur auf zwei Täler im Inneren des Areals begrenzt. Diese Öle charakterisiert vorwiegend das linke Drehungsvermögen und niedrigen Thujon- und ziemlich hohen Camphergehalt. Die Zusammensetzung des Öls dieser Gruppe ist noch nicht geklärt.

Die V. Gruppe stellt die besten dalmatinische Salbeiöle mit betonten starken rechten Drehungsvermögen, hohen Thujon- und niedrigen Camphergehalt dar.

Die VI. Gruppe, umfasst die Öle deren Herkunft keine grösseren Verbreitungsgebiete, sondern mehrere kleinere Bestände an der Festlandsgrenze des Salbeiareals hat. Die Öle dieser Gruppe verhalten sich als Antipode zu den Ölen der V. Gruppe, mit schwachen rechten Drehungsvermögen und hohen Thujongehalt.

Die III. und IV. Gruppe stellen die Öle dar, welche nach ihren Eigenschaften zwischen den Ölen aus der V. und VI. Gruppe liegen, und nur teilweise zu den Ölen aus der I. Gruppe neigen.

In der III, IV, V. und VI. Gruppe sind Salbeiöle aus dem Mittelgebiet des Salbeiareals dargestellt. Dieses Gebiet ist der Hauptproduzent der Droge und des Salbeiöls.

Nach unseren Erfahrungen stehen bei Salbeiöl die Thujon- gegenüber den Campher-mengen in gegensätzlichen Verhältnissen. Deswegen haben wir die durch Oximierung in der Wärme erhaltenen Werte als Campher berechnet und als eine bedeutende Konstante zur Beurteilung eines Salbeiöls eingeführt. Diese Konstante zum Beispiel, nebst den anderen, ist wesentlich zur Beurteilung der Herkunft eines Salbeiöls.

Das Gas-Chromatogramm zeigt ebenfalls dass eine Überprüfung des Camphergehaltes der Salbeiöle erforderlich ist, was unsererseits vorgeschlagen wurde, wegen besserer Beurteilung der Qualität des Salbeiöls.

Es wird auf Grund den durchgeführten Untersuchungen festgestellt, dass der Salbei kein einheitliches Salbeiöl liefert, dagegen geben die verschiedene Gebiete die Salbeiöle, welche sich durch Eigenschaften unterscheiden.

LITERATUR

1. N. Vernazza, P. Nadali, *Farm. gl.*, **4** (1948) 141.
2. N. Vernazza, *Acta Pharm. Jug.*, **7** (1957) 163.
3. N. Vernazza, *Acta Pharm. Jug.*, **9** (1959) 3.
4. J. Tucakov, *Ann. Pharm. Franc.*, **11** (1953) 394.
5. H. Kunt, Z. Devetak, *Glas. druš. hem. BiH*, **5** (1956) 15.
6. E. Gildemeister, Fr. Hoffmann, *Die ätherischen Öle*, Akademie Verl., Berlin 1961, Bd. VII, 106.
7. E. Guenther, *The Essential Oils*, D. Van Nostrand Comp., Toronto, New York, London, 1949, Vol. III, 710.
8. Z. Devetak, A. Cenci, *Riv. Ital. Ess. Prof.*, Febr. 1967.
9. Z. Devetak, *Radovi Polj. fak. Univ. Sarajevo*, **12** (1963) 241.
10. E. Guenther, *The Essential Oils*, D. Van Nostrand Comp., Toronto, New York, London, 1948, Vol. I.
11. O. Simon, H. K. Thomas, *Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe*, W. Knapp Verl., Halle (Saale) 1950.

SAŽETAK

Eterično ulje od dalmatinske kadulje

Z. Devetak

Izvršeno je ispitivanje fizikalnih i kemijskih konstanta eteričnog ulja od kadulje.

Oksimiranjem na hladno i na toplo određen je sadržaj tujona i kamfora. Podatak o sadržaju kamfora je veoma karakterističan. Na osnovu fizikalnih i kemijskih konstanta i podataka o sadržaju kamfora, mogu se donositi zaključci o porijeklu eteričnog ulja od kadulje na našem području.

Plinskom kromatografijom je ustanovljeno da naša najbolja eterična ulja od kadulje sadrže uglavnom β -tujon.

Na osnovu izvršenih ispitivanja može se zaključiti da pojedina područja daju eterična ulja od kadulje koja se razlikuju po svojim fizikalnim i kemijskim osobinama.

HYDRAZONES AND SULPHOHYDRAZONES OF HELICIN (Salicylaldehyde- β -D-glucoside)

A. Nikolin, M. Janković, B. Nikolin

Received November 18, 1976.

INSTITUTE OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF SARAJEVO, YUGOSLAVIA

In a search for new tuberculostatics a number of hydrazones and sulphohydrazones of the glucoside helicin have been prepared. Some of the hydrazones were tested for antituberculostatic activity.

Isoniazid synthesized by Gomberg is a well known tuberculostatic. L. Likar and M. Deželić¹ synthesized helicinizoniazid which showed marked antituberculous activity especially against *Mycobact. Tbc.* In the continuation of this work a number of hydrazones and sulphohydrazones of helicin have been prepared.

Since no antituberculous activity was found among the aliphatic and aromatic carboxylic acid hydrazones the emphasis in our work has been on hydrazones of aromatic sulphocarboxylic acid. The acid hydrazides were prepared by refluxing the methyl or ethyl esters of carboxylic acids with an excess of hydrazine hydrate. Sulphohydrazides of aromatic acids have been prepared by treatment of corresponding aromatic acids with chlorosulphonic acid and the obtained sulphonylchlorides were converted into hydrazides in reaction with hydrazine hydrate.

The direct chlorosulphonation of benzoic acid by treatment with a large excess of chlorosulphonic acid was first reported by Smiles and Steward.² This method was extended to the preparation of sulphonylchlorides of cinnamic, salicyl and phenyl acetic acid.³ R. J. W. Cremlyn⁴ synthesized sulphonylhydrazides of aromatic acids by condensation of the chlorosulphonyl aryl carboxylic acids with hydrazine hydrate.

The hydrazides and sulphohydrazides listed in the experimental section were converted into the corresponding hydrazones by reaction with helicin (2-hydroxybenzaldehyde- β -D-glucopyranoside) and its derivatives.

The $-C=N-$ linkage of hydrazones could be selectively hydrogenated in water, alcohol or acetic acid as solvent with platinum catalyst under pressure. This procedure afforded a convenient method for the preparation of 1,2-disubstituted hydrazones.

EXPERIMENTAL

Following the procedure of Smiles and Steward² the following chlorosulphonylaromatic acids were prepared:

1. **3-Chlorosulphonylbenzoic acid** — Benzoic acid (6 g) was heated with (3 mol) chlorosulphonic acid at 130° C for 1 hour and gave 6 g of 3-chlorosulphonylbenzoic acid m. p. 129—130° C.
2. **5-Chlorosulphonyl-2-hydroxybenzoic acid** — Salicylic acid (9 g) was gradually added to chlorosulphonic acid (3 mol) at 0° C and the mixture warmed at 50—60° C for 1 hour. The solution was poured on ice to give white powder (7 g) m. p. 164—166° C.
3. **4-Chlorosulphonylcinnamic acid** — Cinnamic acid (10 g) was warmed with chlorosulphuric acid (4 mol) at 50—60° C for 3 hours to give light brown powder (7 g) m. p. 164—166° C.
4. **2-Chloro-5-chlorosulphonylbenzoic acid** — 2-chlorobenzoic acid (7 g) was gradually added to chlorosulphuric acid (3 mol) at 0° C and the mixture warmed at 120—130° C. The solution poured on ice gave white powder (7 g) m. p. 141—145° C.
5. **3-Chlorosulphonyl-3-methyl-2-hydroxybenzoic acid** — 3-methyl-2-hydroxybenzoic acid (10 g) was gradually added to chlorosulphuric acid (3 mol) at 0° C and the mixture warmed at 60—70° C for 1 hour to give after cooling white powder (8 g) m. p. 157—160° C.

The synthesised chlorosulphonylaromatic acids were converted to following sulphohydrazides:

1. **3-(N-sulphonylhydrazino)-benzoic acid** — 3-chlorosulphonylbenzoic acid (9.5 g) was condensed with hydrazine hydrate (98%) (4 mol) in ethanol (10 cm³) at 0° C with stirring. The solution was left at 0° C for 2 hours, subsequent acidification with conc. hydrochloric acid gave a pale yellow solid (10 g) m. p. 172—174° C.
2. **5-Hydroxy-5-(N-sulphonylhydrazino)-benzoic acid** — 5-chlorosulphonyl-2-hydroxybenzoic acid (12 g) was treated with hydrazine hydrate (98%) in dioxan (10 ml) at 5° C for 3 hr. The solution was cautiously acidified with conc. hydrochloric acid to give hydrazide (10 g) m. p. 182° C.
3. **4-Sulphonylhydrazinocinnamic acid** — 4-chlorosulphonylcinnamic acid (1.5 g) was treated with hydrazine hydrate (98%) (3 mol) at 0° C for 2 hr. Acidification with conc. hydrochloric acid gave hydrazide (2 g) m. p. 185° C (decomp).
4. **2-chloro-5-(N-sulphonylhydrazino)-benzoic acid**. — The sulphonylchloride (12 g) (2-chloro-5-chlorosulphonylbenzoic acid) was condensed with hydrazine hydrate (98%) (10 mol) in ethanol (10 ml) at 0° C for 2 hr. and carefully acidified with hydrochloric acid to give the hydrazide (2 g) m. p. 162—164° C (decomp).

Helicin (m. p. 174° C) was prepared from salicin by oxidation with nitric acid⁵. By treatment with bromine it was converted to bromohelicin (m. p. 140° C)⁶.

The listed hydrazones and sulphohydrazones were prepared by refluxing the aliphatic or aromatic hydrazides or sulphohydrazides (1 mol) with helicin (1 mol) in 50% ethanol 1 hr. The products were recrystallized from ethanol. The same procedure was used to prepare hydrazones and sulphohydrazones of bromohelicin and tetracetylhelicin.

The following hydrazones and sulphohydrazones were prepared:

1. **Helicin-formylhydrazone**. White plates m. p. 214° C (Found N: 8.33% Calc. for C₁₅H₁₅O₇N₂ M. W. 326.29 N — 8.34%. Ir spectrum ν max: 3350 s (broad), 1700 m cm⁻¹ (KBr).
2. **Helicinacetylhydrazone**. White prisms m. p. 224° C (Found N 8.61% Calc. for C₁₇H₂₀O₇N₂ M. W. 340.32 N-8.24%. Ir spectrum ν max: 3300 s, (broad), 1690 cm⁻¹ (KBr).

3. **Helicin-propionylhydrazone.** White plates m. p. 242° C (Found N-7.77%) Calc. for $C_{16}H_{27}O_2N_2$ M. W. 354.34 N-7.91%. Ir spectrum ν max: 3300 s (broad), 1710 cm^{-1} (KBr).
4. **Helicin-oxalylhydrazone.** White yellow powder m. p. 291° C (Found N-8.82%) Calc. for $C_{26}H_{34}O_4N_4$ M. W. 650.58 N-8.60%. Ir spectrum ν max: 3350 s (broad), 1715 cm^{-1} (KBr).
5. **Helicin-malonylhydrazone.** White plates m. p. 253—254° C. (Found N-8.30) Calc. for $C_{25}H_{37}O_4N_4$ M. W. 661.60 N-8.42%. Ir spectrum ν max: 3350 s (broad), 1715 cm^{-1} (KBr).
6. **Helicin-benzoylhydrazone.** White prisms. (Found N-6.98%) Calc. for $C_{26}H_{32}O_2N_2$ M. W. 402.40 N-6.97%. Ir spectrum ν max: 3300 s (broad), 1705 cm^{-1} (KBr).
7. **Helicin-salicylhydrazone.** White powder m. p. 225—227° C. (Found N-5.73%) Calc. for $C_{26}H_{32}O_4N_2H_2O$ M. W. 436.21 N-6.37%. Ir spectrum ν max: 3350 s, 1680 cm^{-1} (KBr).
8. **Helicin-3-sulphobenzoylhydrazone.** Pale yellow green powder m. p. 176° C. (Found N-5.44%) Calc. for $C_{26}H_{32}O_3N_2S$ M. W. 482.48 N-5.89%. Ir spectrum ν max: 3300 m (broad), 1700 s, 1180 s, 1070 cm^{-1} (KBr).
9. **Helicin-2-hydroxy-5-sulphobenzoylhydrazone.** Pale yellow brown prisms m. p. 168° C. (Found N-6.01%) Calc. for $C_{26}H_{32}O_4N_2S$ M. W. 498 N-5.62%. Ir spectrum ν max: 3550 m, 3300 m (broad), 1690 s, 1150 s, 1080 cm^{-1} (KBr).
10. **Helicin-4-hydroxy-2-sulphobenzoylhydrazone.** Yellow brown powder m. p. 172° C. (Found N-5.45%) Calc. for $C_{26}H_{32}O_4N_2S$ M. W. 498 N-5.62%. Ir spectrum ν max: 3500 m, 3350 m (broad), 1700 s, 1150 s, 1060 cm^{-1} (KBr).
11. **Helicin-2-chloro-5-sulphobenzoylhydrazone.** Green powder m. p. 160° C. (Found N-5.35%) Calc. for $C_{26}H_{31}O_4N_2S$ M. W. 515.5 N-5.43%. Ir spectrum ν max: 3350 m (broad), 1700 s, 1180 s, 1100 cm^{-1} (KBr).
12. **Helicin-cinnamoyl-4-sulphohydrazone.** Yellow powder m. p. 142° C. (Found N-5.75%) Calc. for $C_{28}H_{34}O_4N_2S$ M. W. 508 N-5.50%. Ir spectrum ν max: 3350 m (broad), 1690 m, 1180 s, 1080 cm^{-1} (KBr).
13. **Helicin-3-methyl-2-hydroxy-4-sulphohydrazone.** Yellow crystals m. p. 185° C (found N-5.69%) Calc. for $C_{25}H_{30}O_3N_2S$ M. W. 512 N-5.46%. Ir spectrum ν max: 3560 m, 3300 m (broad), 1680 s, 1150 s, 1060 cm^{-1} (KBr).
14. **Tetraacetylhelicin-oxalylhydrazone.** Pale yellow powder m. p. 214—216° C. (Found N-5.91%) Calc. for $C_{46}H_{50}O_{12}N_4$ M. W. 986.84 N-5.78%. Ir spectrum ν max: 3300 m, 1760 cm^{-1} (KBr).
15. **Tetraacetylhelicin-malonylhydrazone.** Yellow powder m. p. 75° C. (Found N-6.00%) Calc. for $C_{46}H_{50}O_{12}N_4$ M. W. 1000.20 N-5.60%. Ir spectrum ν max: 3250 m, 1750 cm^{-1} (KBr).
16. **Tetraacetylhelicin-3-sulphobenzoylhydrazone.** Yellow crystals m. p. 105° C (Found N-3.91%) Calc. for $C_{27}H_{36}O_4N_2S$ M. W. 650 N-4.30%. Ir spectrum ν max: 3300 m, 1710 s, 1180 s, 1070 cm^{-1} (KBr).
17. **Tetraacetylhelicin-2-hydroxy-5-sulphobenzoylhydrazone.** Yellow powder m. p. 145° C. (Found N-3.94%) Calc. for $C_{27}H_{36}O_5N_2S$ M. W. 666 N-4.20%. Ir spectrum ν max: 3550 m, 3300 m, 1690 s, 1160 s, 1100 cm^{-1} (KBr).
18. **Tetraacetylhelicin-4-hydroxy-2-sulphobenzoylhydrazone.** Yellow powder m. p. 140° C (Found N-4.01%) Calc. for $C_{27}H_{36}O_5N_2S$ M. W. 666.62 N-4.20%.
19. **Tetraacetylhelicin-3-methyl-2-hydroxy-4-sulphohydrazone.** Yellow crystals m. p. 105° C. (found N-3.96%) Calc. for $C_{26}H_{34}O_3N_2S$ M. W. 688.6 N-4.11%.
20. **Bromohelicin-2-hydroxybenzoylhydrazone.** m. p. 181° C. (Found N-5.86%) Calc. for $C_{26}H_{32}O_3N_2Br$ M. W. 496 N-5.64%.
21. **Bromohelicin-isonicotinoylhydrazone.** m. p. 258° C. (Found N-4.82%) Calc. for $C_{19}H_{20}O_2N_2Br$ M. W. 483.99 N-8.68%. Ir spectrum ν max: 3350 m, 1700 s, 850 cm^{-1} (KBr).
22. **Bromohelicin-3-sulphobenzoylhydrazone.** Yellow powder m. p. 160° C (decomp.) (Found. N-5.07%) Calc. for $C_{27}H_{32}O_3N_2SBr$ M. W. 561.35 N-4.99%.
23. **Bromohelicin-2-hydroxy-5-sulphobenzoylhydrazone.** (Found N-4.18%) Calc. for $C_{27}H_{32}O_4N_2SBr$ M. W. 577 N-4.85%. Ir spectrum ν max: 3550 m, 3300 (broad) 1700 s, 1150 s, 1080 s, 895 cm^{-1} (KBr).
24. **Bromohelicin-3-methyl-2-hydroxy-4-sulphobenzoylhydrazone.** m. p. 175° C. (Found N-5.02%) Calc. for $C_{26}H_{32}O_3N_2SBr$ M. W. 591 N-4.70%.

PRELIMINARY PHARMACOLOGICAL INVESTIGATIONS

Preliminary investigations of helicin-salicylhydrazone and helicin-2-hydroxy-5-sulphobenzoylhydrazone were carried out on bacillus tuberculosis H-37-R-W. At concentration of 0.60 $\mu\text{g/ml}$ the syntetised hydrazones showed the same tuberculostetic activity as the helicinhydrazone of izoniazid in the same concentration. The tuberculostetic activity of helicinisoniazidhydrazone was determined by M. Deželić and L. Likar.¹

Preliminary experiments for determining the toxicity showed that the tested hydrazones are less toxic than izoniazid what can be explained by the fact that hydrazones contain in their molecules the glucosid helicin with hight molecular weight.

LITERATURA

1. M. Deželić, L. Likar, *Croat. Chem. Acta*, **30** (1958) 237—242.
2. S. Smiles, J. Steward, *J. Chem. Soc.*, **121** (1921) 1792.
3. J. Steward, *J. Chem. Soc.*, **121** (1922) 2555.
4. R. J. W. Cremlyn, *J. Chem. Soc.*, **1** (1968) 11.
5. M. Deželić, N. Novaković, *Glasnik Društva hem. NR BiH*, **5** (1956) 5.
6. N. Novaković, Ph. D. Thesis, University of Zagreb 1943.

IZVOD

Hidrazoni i sulfohidrazoni glikozida helicina

A. Nikolin, M. Janković, B. Nikolin

U želji da se pripreme novi tuberkulostatici sintetizirani su brojni hidrazoni i sulfohidrazoni glikozida helicina (2-hidroksi-benzaldehid- β -D-glukopiranozid), tetraacetilhelicina i bromhelicina iz odgovarajućih kiselinskih hidrazida i sulfohidrazida.

Hidrazoni i sulfohidrazoni su pripremljeni zagrijavanjem alifatskih i aromatskih hidrazida ili sulfohidrazida (1 mol) sa helicinom (1 mol) u 50% etanolu 1 sat. Produkti su prekrstalsani iz etanola. Isti postupak je primjenjen pri pripremi hidrazona i sulfohidrazona tetraacetilhelicina i bromhelicina.

Kiselinski hidrazidi alifatskih i aromatskih kiselina pripremljeni su zagrijavanjem metilnog ili etilnog estera karbonskih kiselina sa viškom hidrazin hidrata. Sulfohidrazidi aromatskih kiselina dobiveni su po metodi R. J. W. Cremlyn, tretiranjem odgovarajućih aromatskih kiselina sa hlorsulfonskom kiselinom, a dobiveni sulfohloridi su obradom sa hidrazin hidratom dali sulfohidrazide.

Helicin je pripremljen iz glikozida salicina oksidacijom sa HNO₃. Acetiliranjem helicina dobiven je tetraacetilhelicin, a bromiranjem bromhelicin.

Tuberkulostatska ispitivanja vršena su na bacilu tuberkuloze H-37-R-W na senzibilnom soju, parcijalno rezistentnom soju i rezistentnom soju. Ispitano je djelovanje salicilhidrazona helicina i sulfosalicilhidrazona helicina. Kao test supstanca korišten je izonijazid helicina, čije baktericidno djelovanje su ispitali M. Deželić i L. Likar kao i izonijazid.

Sintetizirani hidrazoni u koncentraciji od 0,60 $\mu\text{g/ml}$ izazivaju isto tuberkulostatsko djelovanje kao ista koncentracija izonijazida, ali se ne smije izgubiti iz vida da su hidrazoni sa helicinom manje toksični jer sadrže glukozni dio.

RAVNOTEŽE ROZANILINA U VODENIM RASTVORIMA

M. Savić i J. Savić

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 15. decembra 1976.

Ispitani su pojavni oblici rozanilina u vodenim rastvorima, u oblasti aciditeta od koncentrovane sulfatne kiseline do pH 13. Spektrofotometrijski su određene konstante disocijacije rozanilina na temperaturi od $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Triaminotrifenilmetanska boja rozanilin (ili fuksin) je jedan od najstarijih predstavnika trifenilmetanskih boja. Zbog svoje velike osjetljivosti prema svjetlosti odavno je izgubio svoj značaj u direktnoj primjeni kao boja u industriji, ali je ostao polazna sirovina za druge stabilnije derivate¹. Iako u manjoj mjeri nego npr. kristal-violet ili malahit-zeleno, rozanilin je sačuvao i svoj značaj u analitičkoj hemiji, gdje se i danas koristi kao reagens na aldehide², alkilsulfate³, brom i bromide⁴, antimon⁵, kao i za određivanje sulfita i sumpordioksida⁶. Rozanilin se isto tako ne može zaobići kod uporednog ispitivanja baznih triaminotrifenilmetanskih boja, kao boja sa nesupstituisanim amino-grupama, koja se od pararozanilina razlikuje samo za jednu metil-grupu u orto položaju prema amino-grupi.

U ovom radu željeli smo da ispitamo spektrofotometrijske karakteristike rozanilina značajne za njegovu analitičku primjenu, kao i oblast preovlađivanja i stabilnosti pojedinih pojava oblika rozanilina, za šta je bilo neophodno odrediti njegove konstante disocijacije. U onim ravnotežama rozanilina u kojima učestvuje bezbojni leuko-oblik ove boje, određivanje konstanti disocijacije se komplikuje, kao i kod većine baznih trifenilmetanskih boja, uslijed istovremenog odvijanja procesa građenja leuko-jedinjenja (koji je vjerovatno redoks-proces) i procesa kiseline disocijacije. Pošto priroda i mehanizam procesa obezbojavanja baznih trifenilmetanskih boja u kiselim sredinama još nisu sasvim poznati^{1, 7-10}, i pošto te ravnoteže pokazuju jasnu zavisnost od aciditeta, ali i od vremena stajanja sistema, ograničili smo se na to da ih definišemo kao kiselinno-bazne ravnoteže. Dobijena konstanta disocijacije vezana je za određeni vremenski interval stajanja sistema. Naime, i tako dobijeni

Napomena: Ovaj rad je izrađen uz materijalnu pomoć Zajednice za naučni rad SR BiH.

podaci su od značaja za analitičku (a i drugu) primjenu rozanilina, jer daju realnu sliku o oblastima preovlađivanja pojedinih pojavnih oblika rozanilina u zavisnosti od aciditeta sredine.

EKSPERIMENTALNI DIO

Upotrijebljen je rozanilin (CI Basic Violet 14, CI 42510) sastava $C_{20}H_{16}N_3 + H_2O$, molekulske težine 319,41, proizvodnje Merck. Polazni rastvor rozanilina (0,0005M) pravljen je tačnim odvagivanjem boje i rastvaranjem u vodi uz dodatak nekoliko kapi 0,1 M hloridne kiseline. Posebno je kontrolisana potpunost rastvaranja boje.

Sve ostale hemikalije bile su čistoće p. a.

Apsorpcioni spektri su snimani na spektrofotometru Unicam SP1800, dok je precizno mjerenje apsorbancija na izabranim talasnim dužinama vršeno na spektrofotometru Unicam SP 500, model 2. Mjerenja pH izvođena su na pH-metru Orion, model 801.

Način rada bio je kao u ranijim radovima ^{11, 12, 13}.

Apsorbancije rastvora mjerene su uvijek istog dana kada su uzorci i pripremani, dakle poslije stajanja sistema od nekoliko sati. Kod sulfatno-kiselih sistema mjerenja su vršena u odnosu na odgovarajuće slijepe probe, a kod tamponiranih proba u odnosu na destilovanu vodu.

Sredine različitog aciditeta postizane su pomoću koncentrovane sulfatne kiseline poznate koncentracije, zatim pomoću fosfatnih tampona, ikao i pomoću rastvora KOH poznate koncentracije. U tamponskim rastvorima jonska sila je održavana konstantno na vrijednosti 0,1.

REZULTATI I DISKUSIJA

Iz apsorpcionih spektara i promjene apsorbancije u zavisnosti od aciditeta sredine određeni su pojavni oblici rozanilina u pojedinim sredinama, ravnoteže kojima ovi oblici podliježu i konstante tih ravnoteža. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se rozanilin u oblasti aciditeta od koncentrovane sulfatne kiseline do 0,1 M rastvora KOH, pojavljuje u tri obojena i dva (ili više) bezbojnih oblika.

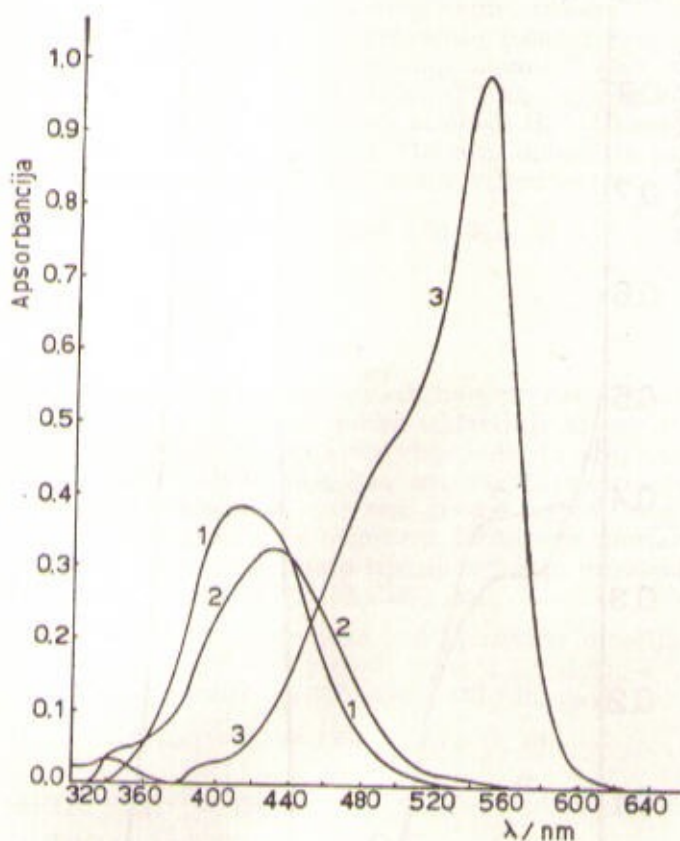
Bojeni oblici su svijetlo-žuti trikatjon H_3R^{3+} (ako kao skraćenicu za osnovni dio molekula rozanilina uzmemo »R«), sa maksimumom apsorpcije na 410 nm (Sl. 1, kriva 1). Maksimalni sadržaj ovog oblika imamo u najkiselijoj sredini.

Drugi bojeni oblik je dikatjon HR^{2+} , takođe svijetlo-žute boje, sa maksimumom apsorpcije na 430 nm (Sl. 1, kriva 2). Maksimalni sadržaj ovog oblika imamo u oblasti H_0 od -7 do -5 (Sl. 2, krive 1 i 2).

Treći obojeni oblik jeste svijetlo-ljubičasti monokatjon, R^+ , sa maksimumom apsorpcije na 545 nm i slabim maksimumom na 340 nm (Sl. 1, kriva 3). Maksimalni sadržaj ovog oblika nalazi se u sistemima čiji je pH 4—5,5.

Prvi bezbojni oblik jeste leuko-oblik rozanilina, koga ćemo skraćeno označavati sa »LR«, nikako time ne prejudicirajući prirodu i jonsko stanje ovog oblika. On preovlađuje u rastvorima u oblasti aciditeta od H_0 -2 do pH 2, tako da je tu praktično sva boja u bezbojnom obliku

(Sl. 2, krive 1—3). U literaturi¹ se navodi i vrlo je vjerovatno da ovaj bezbojni oblik u kiselim sredinama podliježe protonaciji dajući bezbojne katjone, tako da postoji mogućnost da na jednom i drugom kraju ove oblasti obezbojavanja rozanilina jonsko stanje bezbojnog oblika nije isto.

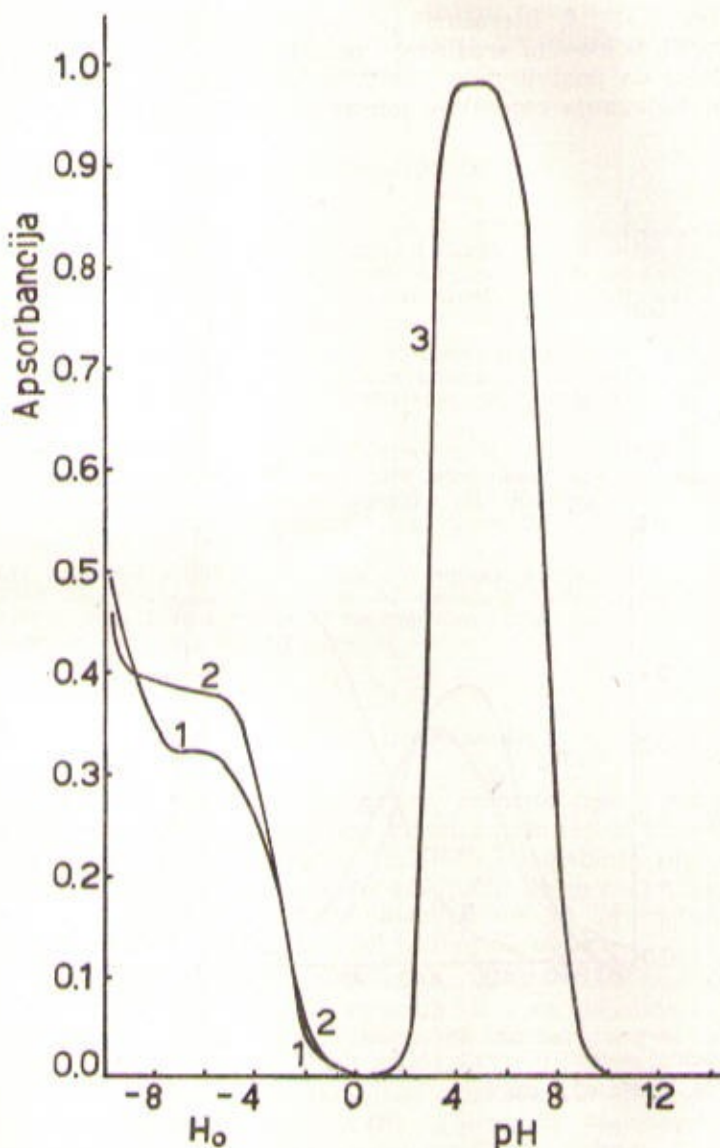


Sl. 1. Apsorpcijski spektri pojavnih oblika rozanilina (R) 1: H_2R^{3+} ; 2: HR^{2+} ; 3: R^+ . $C_a = 2 \cdot 10^{-5} M$, kivete od 1 cm.

Drugi bezbojni oblik jeste karbinol ROH, koji u alkalnim sredinama nastaje hidrolizom svijetlo-ljubičastog monokatjona R^+ . Iznad pH 9 sva je boja praktično u ovom obliku.

U istraživanoj oblasti aciditeta kvantitativno su ispitane slijedeće ravnoteže.





Sl. 2. Promjena apsorbancije rozanilina s aciditetom u oblasti od $H_0 = -9,5$ do pH 13, na raznim talasnim dužinama. 1: 410 nm; 2: 430 nm; 3: 545 nm. $C_k = 2.10^{-5}M$, kivete od 1. cm.

Postojanje ravnoteže između ova dva oblika potvrđeno je postojanjem dvije izobestičke tačke, na 360 i 435 nm (Sl. 1), kao i kriterijom unutarnje linearnosti¹⁴⁻¹⁶ provjerenom vrijednostima apsorbancije na 360, 410, 435 i 490 nm.

Kao što se vidi iz krivih promjene apsorbancije s promjenom aciditeta sredine, snimljenih na 410 i 430 nm (Sl. 2, krive 1 i 2). Pomjeranje ove ravnoteže izgleda još nije potpuno završeno ni u najkiselijoj sredini. Zato smo za ispitivanje ove ravnoteže primijenili metodu konkurirajućih pravaca Maroni i Calmon-a¹⁹, varijantu za slučajeve kada se ne zna maksimalna apsorbancija kiselog oblika. Metoda Maroni i Calmon-a se, inače, smatra jednom od najboljih spektrofotometrijskih metoda za određivanje konstanti disocijacije¹⁷. Po vjerovatnoj lokaciji reagujućeg pozitivnog naboja na centralnom ugljenikovom atomu^{1,6}, kao i na osnovu ispitivanja iste ravnoteže kod malahit-zelenog¹⁸, kao najpogodnija za praćenje ove ravnoteže pokazala se funkcija piselosti H_R ¹⁹. Uzimajući u obzir vrijednosti apsorbancija na 405, 410 i 415 nm, dobija se za konstantu ove ravnoteže i njenu standardnu devijaciju vrijednost

$$pK_{HR^{2+}/LR} = -3,09 \pm 0,08 \text{ (s, 9)}$$

II ravnoteža: $HR^{2+} \rightleftharpoons LR + H^+$
 žut bezbojan

Kao i kod drugih baznih trifenilmetanskih boja proces nastajanja leuko-oblika rozanilina u ovoj ravnoteži toliko iskrivljuje zavisnost apsorbancije od aciditeta sredine, da se ispravna vrijednost za broj razmijenjenih protona ne može dobiti. Ovde smo kao odgovarajuću primijenili Hammett-ovu²⁰ funkciju kiselosti H_0 , jer ona prema prirodi ovde reagujuće grupe rozanilina treba najbolje da odgovara. Kriterium unutarne linearnosti je, međutim, i ovde dosta dobro ispunjen, što je provjeravano mjerenjima apsorbancije na 490, 430, 400 i 330 nm.

Određivanje konstante ravnoteže kao konstante disocijacije dikatjona HR^{2+} , izvršeno po direktnoj metodi Maroni i Calmon-a¹⁹, uzimajući u obzir mjerenja apsorbancije na 425, 430 i 435 nm, daje

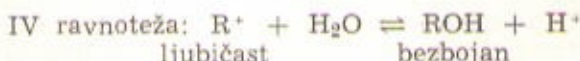
$$pK_{HR^{2+}} = -3,09 \pm 0,08 \text{ (s, 9)}$$

III ravnoteža: $LR \rightleftharpoons R^+ + H^+$
 bezbojan ljubičast

I u ovoj ravnoteži imamo proces nastajanja bezbojnog leuko-oblika, odnosno nastajanja boje u kiseloj sredini. Kriterium unutarne linearnosti provjeren mjerenjima apsorbancije na 545, 490, 455 i 430 nm ispunjen je, međutim, vrlo dobro. I ovde smo se ograničili da ravnotežu definišemo kao ravnotežu disocijacije bezbojnog oblika LR. Uzimajući u obzir vrijednosti apsorbancije mjerene na 540, 545 i 550 nm i koristeći mjerene vrijednosti pH, po direktnoj metodi Maroni i Calmon-a za konstantu ove ravnoteže dobili smo

$$pK_{LR/R^+} = 2,87 \pm 0,16 \text{ (s, 15)}$$

pri jonskoj sili $I = 0,1$.



Ovo je prava kiselinsko-bazna ravnoteža hidrolize katjona R^+ . Određivanje broja razmijenjenih protona iz apsorbanacija mjenjenih na 545 nm daje vrijednost 0,98. Kriterium unutarnje linearnosti provjeren s apsorbanacijama snimljenim na 545, 490, 455 i 430 nm, u potpunosti je ispunjen, što znači da u ovoj ravnoteži učestvuju samo dva oblika rozanilina. Određivanje konstante ravnoteže po direktnoj metodi Maroni i Calmon-a, uzimajući u obzir vrijednosti apsorbanacije snimljene na 540, 545 i 550 nm, uz jonsku silu $I = 0$, daje

$$\text{p}K_{\text{R}^+/\text{ROH}} = 7,43 \pm 0,01 \text{ (s, 8)}$$

LITERATURA

1. The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. IV, Ed. by K. Venkataraman, Academic Press, London, 1971, str. 109—160.
2. I. M. Kogan, *Himija krasitelei*, Goshimizdat, Moskva, 1956, str. 276.
3. I. M. Korenman, *Fotometričeskij analiz, Metodi opredelenija organičeskijh soedinenij*, »Himija«, Moskva, 1970, str. 228.
4. E. F. Joy, J. D. Bonn, and A. J. Barnard, *Anal. Chem.*, **45** (1973), 856.
5. Z. M. Arstamijan, ref. u *CA* **80** (1974) 90755 d.
6. A. K. Babko, A. T. Pilipenko, *Fotometričeskij analiz, Metodi opredelenija nemetallov*, »Himija«, Moskva, 1974, str. 200—202.
7. S. Bodfors, S. Ahrlund, and R. Cigen, *Z. phys. Chem.* **203** (1954) 73.
8. N. G. Belocerkovskaja, O. F. Ginzburg, *Zur obšč. him.* **34** (1964) 2275; O. F. Ginzburg, P. M. Zavlin, *Zur obšč. him.* **31** (1961) 75.
9. G. Bengtson, *Acta Chem. Scand.*, **23** (1969) 435, 455.
10. D. Ratard, P. Belin, et V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.*, **48** (1973) 81.
11. M. M. Savić, *Glas. Društ. hem. NRBiH*, **9** (1960) 55.
12. M. Savić i J. Savić, *Glas. hem. i tehn. BiH*, **16** (1968) 55.
13. P. Maroni et J. P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 519.
14. C. Chylewski, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 214.
15. J. Brynestad, C. R. Boston, and G. P. Smith, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 3179.
16. T. R. Griffiths, P. J. Potts, *Anal. Chim. Acta* **71** (1974) 1.
17. R. F. Cookson, *Chem. Rev.*, **74** (1974) 1.
18. M. Savić i J. Savić, nepublikovani podaci.
19. N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, and A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 3044.
20. R. S. Rjabova, I. M. Medveckaja i M. I. Vinnik, *Zur. fiz. him.*, **40** (1966) 339.

SUMMARY

Equilibria of Rosaniline in Aqueous Solutions

M. Savić and J. Savić

The different forms of rosaniline were investigated in aqueous solutions in the acidity range from concentrated sulphuric acid to pH 13. The acid-dissociation constants of rosaniline were determined by spectrophotometric method at temperature of $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

INSTITUTE OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received December 15, 1976.

AMPEROMETRIJSKE TITRACIJE NEKIH DVOVALENTNIH KATJONA SA EDTA U PRISUSTVU Al(III), Cr(III) I Fe(III) MASKIRANIH GLICEROLOM

J. Savić, M. Savić i F. Krleža

Primijeno 8. decembra 1976.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Ispitivana je mogućnost amperometrijskog određivanja završne tačke titracije nekih dvovalentnih katjona u prisustvu aluminijuma(II), hroma(III) i gvožđa(III) maskiranih glicerolom. Nađeno je da se u amonijačnim puferkim rastvorima amperometrijski mogu titrovati kadmium (II) i nikl (II) u prisustvu Al(III), Cr(III) i Fe(III), kao i cink (II) u prisustvu Al(III) i Cr(III), dok se olovo(II) može titrovati u acetatnim puferkim rastvorima pored Cr(III).

Poznato je da se veliki broj elemenata periodnog sistema može određivati kompleksometrijski standardnim rastvorom etilendiamintetraacetatne kiseline (EDTA), metodom direktne titracije, retitracije ili indirektnim putem. Ova opšta sposobnost EDTA da gradi komplekse predstavlja s jedne strane njeno veliko preimućstvo, jer se pomoću jednog jedinog reagensa može određivati veliki broj različitih elemenata, a s druge strane ona je i njen nedostatak, jer je selektivnost određivanja niska. Zato se kod kompleksometrijskih titracija, počev od njihove prve primjene, najveća pažnja poklanja upravo povećanju selektivnosti. Povećanje selektivnosti kompleksometrijskih titracija postiže se maskiranjem katjona koji smetaju, podešavanjem kiselosti rastvora, pronalaženjem novih helatnih reagenasa, kao i primjenom visoko selektivnih metoda odvajanja. U tom pogledu svakako najveće mogućnosti pruža maskiranje, i to prvenstveno maskiranje vezivanjem katjona koji smetaju u stabilan kompleks.

U ovom radu je za maskiranje trovalentnih katjona korišten glicerol, koji ispunjava niz uslova koji se postavljaju pred sredstva za maskiranje. Maskirajuće djelovanje glicerola poznato je već ranije, pa je glicerol primjenjivan za maskiranje Al(III) Cr(III) i Fe(III) u kvalitativnoj hemijskoj analizi¹, kao i kod nekih taložnih reakcija^{2,3}. F. Krleža⁴⁻⁸ je pokazao da se glicerol može uspješno koristiti i za maskiranje kod kompleksometrijskih titracija, i da je moguće kvantitativno određivati veliki broj dvovalentnih katjona u prisustvu nekih trovalentnih

katjona maskiranih glicerolom. Ovdje smo željeli da ispitamo mogućnost amperometrijskog određivanja završne tačke titracije nekih dvovalentnih katjona sa EDTA, u prisustvu Al(III), Cr(III) i Fe(III) maskiranih glicerolom. Poznato je, naime, da amperometrijsko određivanje završne tačke titracije često ima izvjesne prednosti pred upotrebom indikatora, ali se u većini slučajeva mogućnost primjene ove metode mora eksperimentalno utvrditi. U radu smo primijenili metodu direktne titracije, uz praćenje promjene difuzijske struje slobodnog metalnog jona u rastvoru za vrijeme titracije. Ovakav postupak je najjednostavniji, najbrži i za praksu sigurno najprikladniji. Kako se po tom postupku amperometrijski mogu titrovati samo elektroaktivni metalni joni, naš izbor dvovalentnih katjona smo ograničili na kadmium(II), bakar(II), nikel(II), olovo(II) i cink(II).

EKSPERIMENTALNI DIO

Aparati i reagensi

Amperometrijske titracije su vršene na polarografu »Polariter« PO4, »Radiometer«, Kopenhagen. Kao indikatorska elektroda korištena je kapljuća živina elektroda, a kao referentna je služila zasićena kalomelova elektroda.

Titracije su vršene sa »Metrohm«-ovom mikrobiretom E 457 i biretom E 274.

Rastvori su miješani strujom čistog hidrogena koji je dobijen elektrolizom, a čistćen provođenjem kroz ispiralice sa alkalnim rastvorom pirogalola. Hidrogenom je istovremeno vršeno i istjerivanje rastvorenog oksigena iz titrovanih rastvora.

Sve upotrijebljene hemikalije bile su čistoće »pro analysi«. Rastvor EDTA standardizovan je pomoću spektrografski čistog cinka. Koncentracije rastvora soli dvovalentnih katjona određene su standardnim rastvorom EDTA amperometrijski u identičnim uslovima u kojima je kasnije vršeno njihovo amperometrijsko titrovanje u prisustvu trovalentnih katjona maskiranih glicerolom. Radi eliminisanja polarografskih maksimuma korišten je Triton X-100.

Način rada

U posudicu za elektrolizu odmjeravana je određena zapremina rastvora soli dvovalentnog i trovalentnog katjona, zatim su dodavani glicerol, Triton X-100, pufer, i rastvor na kraju razblaživan destilovanom vodom do zapremine od 50 mililitara. Kroz rastvor je, zatim, u toku od oko 30 minuta provoden hidrogen, a isto tako poslije svakog dodatka standardnog rastvora EDTA provoden je hidrogen nekoliko minuta. Nakon toga sniman je polarogram, određivan najpogodniji potencijal indikatorske elektrode i pri tom potencijalu vršena titracija i praćena promjena difuzione struje u toku titracije.

REZULTATI I DISKUSIJA

Kao osnovni elektrolit za titracije Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Zn(II) odabrali smo amonijačni pufer. Amonijačni pufer predstavlja vrlo pogodnu sredinu za polarografsko, pa prema tome i amperometrijsko određivanje ovih metalnih jona, a isto tako i za njihovo kompleksometrijsko titrovanje. U acetatnim puferskim rastvorima titrovali smo Pb(II).

Kod odabiranja najpovoljnije koncentracije osnovnog elektrolita trebalo je voditi računa o nekoliko činjenica. Radi eliminisanja migracio-

ne struje koncentracija soli pufera morala je biti relativno visoka. Takođe je bilo potrebno da i koncentracija amonijaka u titrovanim rastvorima bude dovoljno visoka radi održavanja dvovalentnih katjona u rastvoru, kao i radi potpunijeg maskiranja trovalentnih katjona glicerolom. Međutim, sa stanovišta titracija sa EDTA visoka koncentracija amonijaka u rastvoru smeta zbog građenja amonijačnih kompleksa s titrovanim metalnim jonima, tako da reakcije ovih metalnih jona sa EDTA postaju manje kvantitativne^{9,10}. Zato smo najpovoljniju koncentraciju amonijaka prethodno eksperimentalno odredili varirajući sastav puferskih rastvora. Pokazalo se da je najpovoljniji pufer kod koga je odnos koncentracije amonijaka i amonijum-hlorida oko 4 : 1. Kada je ovaj odnos niži, obično je dolazilo do zamućivanja rastvora sa Al(III), a često i sa Cr(III), koje nije iščezavalo ni pored povećavanja koncentracije glicerola.

Radi potpunosti maskiranja, na 5 mg trovalentnog katjona dodavano je 15 ml glicerola u svakih 50 ml rastvora. Ispitivanja su pokazala, da je ova količina glicerola bila dovoljna za maskiranje i nekoliko puta veće količine Fe(III) u rastvoru, da rastvori sa dvaput većom količinom Cr(III) u početku pokazuju slabo zamućenje koje stajanjem iščezne, dok je za veću količinu Al(III) potrebno i količinu glicerola povećavati. Vjerovatno je do zamućivanja rastvora sa Al(III), pa i Cr(III) dolazilo zbog njihovog relativno slabijeg maskiranja u prisustvu visoke koncentracije amonijum-hlorida u rastvoru.

Rezultati amperometrijskih titracija prikazani su u tabelama 1 i 2. Titracije u amonijačnim puferskim rastvorima izvedene su uz 0,1M NH₄Cl i 0,4M NH₃, kao i uz 0,2M NH₄Cl i 0,8M NH₃. Dobiveni rezultati bili su praktički identični i navedeni su kao srednje vrijednosti, a data je i njihova standardna devijacija. Iz dobivenih rezultata se vidi, da se u amonijačnim puferskim rastvorima metodom direktne titracije amperometrijski mogu titrovati kadmium (II) i nikel (II) u prisustvu aluminijuma (III), hroma (III) i gvožđa (III), kao i cink (II) uz aluminijum (III) i hrom (III) maskirane glicerolom. U acetatnim puferskim rastvorima (pH oko 5) uspješno se titruje olovo (II) pored hroma (III) maskiranog glicerolom. Mjerenja su vršena kod kadmijuma (II) pri -0,95V, nikla (II) pri -1,30V, cinka (II) pri -1,45V i olova (II) pri -0,65V.

Nažalost, olovo (II) i cink (II) se ne mogu titrovati u prisustvu gvožđa (III). Naime, u prisustvu glicerola Fe(III) daje dva polarografska talasa, od kojih je jedan manji sa polutalasnim potencijalom između -0,6 do -0,7V, i drugi veći sa polutalasnim potencijalom oko -1,4 do -1,5V. Ovi talasi vjerovatno odgovaraju redukciji glicerato kompleksa Fe(III) do Fe(II) i Fe(II) do Fe, analogno kao i u prisutnosti manitola¹¹, a njihova se visina dodatkom rastvora EDTA nije smanjivala, što ukazuje na veliku stabilnost nagrađenog kompleksa Fe(III) i glicerola. Postojanje ovih talasa sužava mogućnost amperometrijskih titracija u prisustvu Fe(III), tako da se Pb(II) i Zn(II) nisu mogli titrovati, jer se redukuju upravo u području potencijala prve, odnosno druge polarografske stepenice Fe(III). Iz rezultata se, takođe, vidi, da se Pb(II) ne može titrovati ni u prisustvu Al(III), jer se u kiselijim acetatnim puferskim rastvorima troši više, a u neutralnijim rastvorima manje standardnog rastvora EDTA

Tabela 1.
Titracije Cd^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+}

M^{2+}/mg	Uzeto u 50 ml		Nadeno M^{2+}/mg	Broj odred.	Stand. dev.
	M(III)/mg	glic./ml			
4,92 mg Cd	—	15	4,92	8	0,04
9,85 mg Cd	—	15	9,85	5	0,04
4,92 mg Cd	5 mg Al	15	4,98	8	0,06
4,92 mg Cd	5 mg Al	25	4,98	8	0,06
9,85 mg Cd	5 mg Al	15	9,92	4	0,05
9,85 mg Cd	10 mg Al	25	9,94	4	0,05
4,92 mg Cd	5 mg Cr	15	4,88	8	0,06
4,92 mg Cd	10 mg Cr	15	4,87	4	0,06
9,85 mg Cd	5 mg Cr	15	9,83	4	0,05
4,92 mg Cd	5 mg Fe	15	4,93	8	0,04
9,85 mg Cd	5 mg Fe	15	9,90	5	0,04
5,00 mg Ni	—	15	5,00	8	0,04
10,00 mg Ni	—	15	10,01	5	0,05
5,00 mg Ni	5 mg Al	15	5,07	8	0,05
10,00 mg Ni	5 mg Al	15	10,07	5	0,05
10,00 mg Ni	10 mg Al	25	10,08	4	0,05
5,00 mg Ni	5 mg Cr	15	4,98	8	0,03
5,00 mg Ni	10 mg Cr	15	4,99	4	0,03
5,00 mg Ni	5 mg Fe	15	5,02	8	0,04
5,00 mg Ni	10 mg Fe	15	5,03	4	0,05
5,00 mg Ni	5 mg Al				
	5 mg Cr				
10,00 mg Ni	5 mg Fe	25	5,04	4	0,04
	5 mg Al				
	5 mg Cr				
	5 mg Fe	25	10,05	4	0,05
5,00 mg Zn	—	15	5,00	8	0,05
10,00 mg Zn	—	15	10,01	4	0,06
5,00 mg Zn	5 mg Al	15	5,07	8	0,06
10,00 mg Zn	5 mg Al	15	10,08	4	0,05
5,00 mg Zn	5 mg Cr	15	4,96	8	0,06
10,00 mg Zn	5 mg Cr	15	9,95	4	0,07
5,00 mg Zn	5 mg Al				
	5 mg Cr	25	4,98	4	0,05
10,00 mg Zn	5 mg Al				
	5 mg Cr	25	9,97	4	0,05

Tabela 2.
Titracije Pb^{2+}

Pb^{2+}/mg	Uzeto u 50 ml			Sastav pufera		Nadeno Pb^{2+}/mg	Broj odred.	Stand. dev.
	M(III)/mg	glic./ml		NaOAc/M	HOAc/M			
4,98	—	15		0,1	0,04	4,98	6	0,03
4,98	5 mg Cr	15		0,1	0,04	4,97	6	0,03
4,98	5 mg Al	15		0,1	0,04	7,69	2	
4,98	5 mg Al	15		0,2	0,08	7,51	2	
4,98	5 mg Al	15		0,2M	CH_3COONH_4	2,98	2	
4,98	5 mg Al	15		1,0M	CH_3COONH_4	3,04	2	

SUMMARY

AMPEROMETRIC TITRATIONS OF SOME DIVALENT CATIONS WITH EDTA IN THE PRESENCE OF Al(III), Cr(III) AND Fe(III) MASKED WITH GLYCEROL*J. Savić, M. Savić, and F. Križić*

The possibility of direct amperometric EDTA titrations of some divalent cation in the presence of aluminium(III), chromium(III), and iron(III) masked with glycerol was examined. In ammoniacal buffer solutions it was possible to titrate cadmium(II) and nickel(II) in the presence of Al(III), Cr(III), and Fe(III), zinc(II) in the presence of Al(III) and Cr(III), while lead(II) could be titrated in acetate buffer solutions in the presence of Cr(III).

INSTITUTE OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received December 8, 1976.

KOMPLEKSI CINKA I KADMIUMA SA N-METILACETAMIDOM

M. Glavaš

Primljeno 21. decembra 1976.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Sintetizirani su i termički okarakterisani kompleksi sa N-metilacetamidom (NMA): $ZnCl_2 \cdot 2NMA$, $ZnBr_2 \cdot 2NMA$, $ZnJ_2 \cdot 2NMA$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 3NMA$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 0,5NMA$, $CdCl_2 \cdot 4NMA$, $CdBr_2 \cdot 4NMA$, $CdJ_2 \cdot 4NMA$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4NMA$ i $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 7NMA$.

Ispitivanja su pokazala da ona anorganska jedinjenja, koja se dobro rastvaraju u vodi i grade hidrate, općenito pokazuju dobru rastvorljivost u amidima i s njima stvaraju solvate¹.

N-metilacetamid (NMA) može se po svojim fizičkim osobinama svrstati u vrlo podesne nevodene rastvarače². Visoka dielektrična konstanta ovog amida omogućava potpunu disocijaciju soli u tom rastvaraču. Većina soli se dobro rastvara u NMA, samo je brzina rastvaranja manja nego u formamidu³.

U prethodnim člancima dali smo rezultate proučavanja termičkog ponašanja kompleksa cinka i kadmiuma sa formamidom⁴ i N,N-dimetilacetamidom⁵. Predmet ovog rada je termičko razlaganje kompleksa, koje smo izolirali pri reakciji nekih soli cinka i kadmiuma sa NMA.

Za sintezu i termičku karakterizaciju ovih NMA — kompleksa primjenjena je eksperimentalna tehnika, koja je ranije detaljno opisana⁶.

REZULTATI

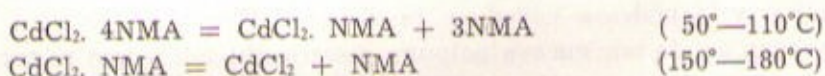
Svi pripremljeni NMA-kompleksi su bijele kristalne supstance, koje se u vodi vrlo dobro rastvaraju. U tabeli 1. su dati rezultati analiza ovih jedinjenja.

TABELA 1.
Analiza NMA-kompleksa cinka i kadmiuma

Kompleks	Analiza				Termogravimetrijska analiza			
	Kation		Anion		NMA		Oksid	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
ZnCl ₂ . 2NMA	23,14	23,05	25,10	24,98	51,76	51,9	28,81	...
Zn Br ₂ . 2NMA	17,60	17,65	43,03	43,08	39,36	38,9	21,91	...
ZnJ ₂ . 2NMA	14,08	13,98	54,53	54,51	31,41	30,8	17,49	...
Zn(NO ₃) ₂ . 3NMA	16,00	16,50	30,34	30,13	53,66	...	19,91	20,3
Zn(CH ₃ COO) ₂ . 0,5NMA	29,73	29,79	53,65	53,58	16,61	17,1	37,00	37,4
CdCl ₂ . 4NMA	23,63	23,71	14,90	15,02	61,46	60,9	21,02	...
CdBr ₂ . 4NMA	19,91	19,88	28,30	28,51	51,79	51,5	22,74	...
CdJ ₂ . 4NMA	17,07	17,12	38,56	38,48	44,40	44,7	19,49	...
Cd(NO ₃) ₂ . 4NMA	21,26	21,35	23,45	23,41	55,29	...	24,28	24,6
Cd(CH ₃ COO) ₂ . 7NMA	15,15	15,05	15,90	15,85	68,90	69,4	17,30	17,8

Sastav većine ovih kompleksa je isti kao i njihovih DMA-analoga.⁵

Na sl. 1 prikazane termogravimetrijske krive pokazuju da termičko razlaganje ovih NMA-kompleksa predstavlja u većini slučajeva kontinuiran proces. Jasno izražen stupnjevit karakter desolvatacije konstatovan je samo kod CdCl₂.4NMA (sl. 1, kriva 1);



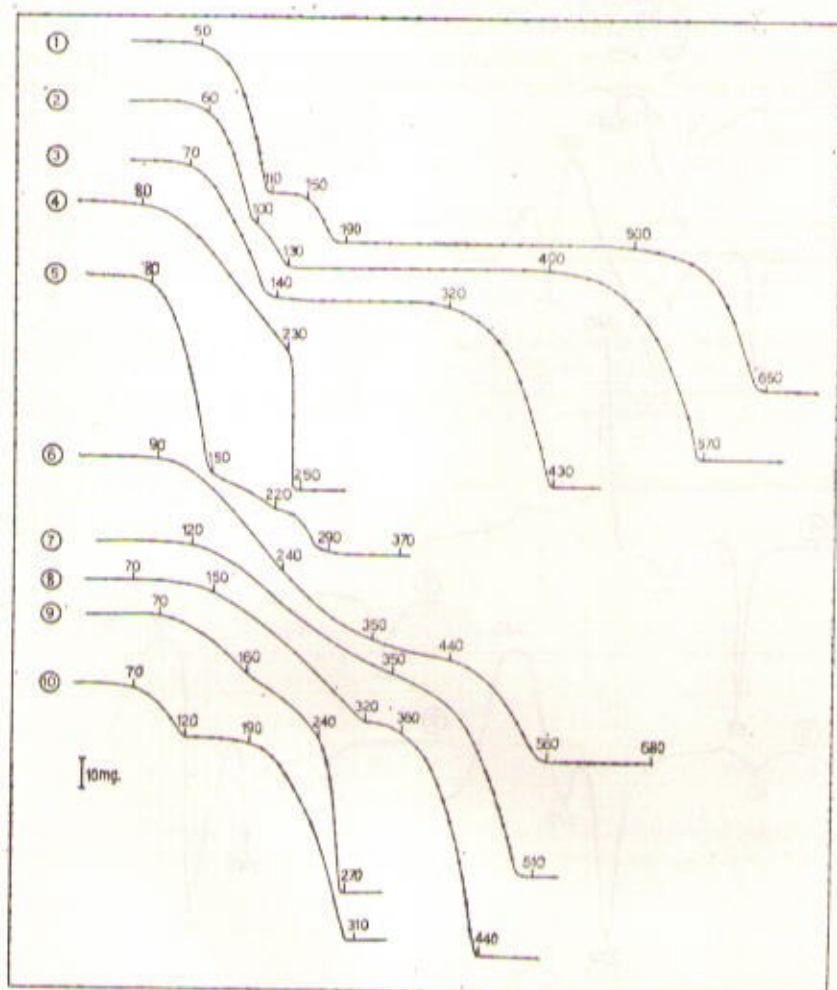
Stvaranje monosolvata kadmium klorida u toku termolize konstatovali smo i kod solvata ove soli sa N,N-dimetilacetamidom⁵, formamidom⁴ i N,N-dimetilformamidom⁷.

I Cd Br₂. 4NMA (Sl. 1, kriva 2) se razlaže uz intermedijarno stvaranje monosolvata, ali je ovaj mnogo manje stabilan od Cd Cl₂. NMA.

Na osnovu navedenih kriva termolize proizlazi da su kompleksi halogenida cinka termički stabilniji od kompleksa halogenida kadmiuma. Desolvatacija adukata halogenida cinka se odvija u primjetnoj mjeri tek iznad 120°C, dok su adukti halogenida kadmiuma do te temperature potpuno desolvatizirani.

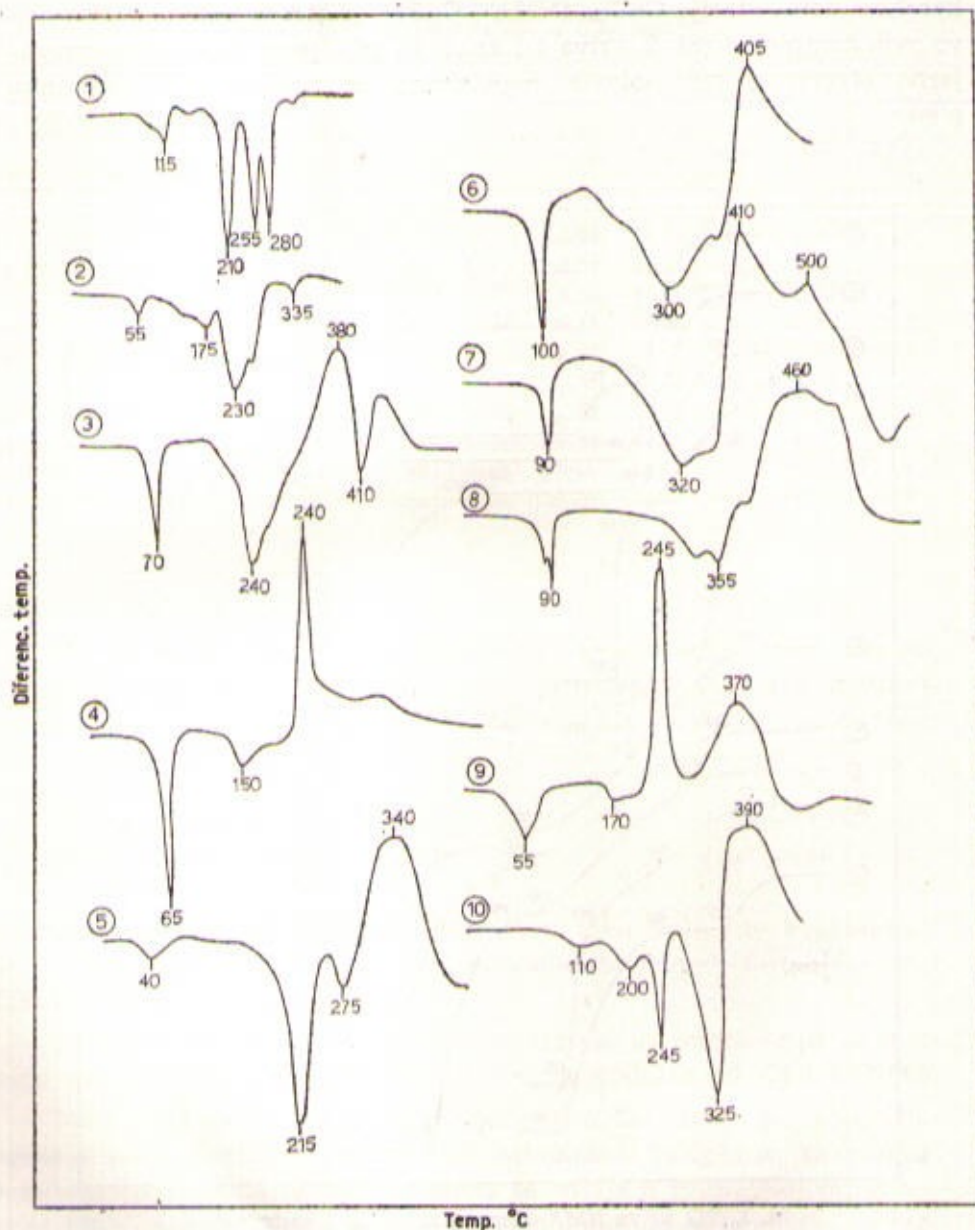
Proces termičke disocijacije ovih kompleksa prouzrokuje na DTA-krivama (Sl. 2) endotermne efekte. Egzotermni pikovi su rezultat oksidacije desolvatizirane metalne soli kod viših temperatura. Diskontinuiran

karakter desolvatacije $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NMA}$ i $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NMA}$ pokazuju i DTA-kri-
 ve ovih kompleksa (Sl. 2, kriva 1 i kriva 2), gdje je razlaganje intermedij-
 jarno stvorenog monosolvata registrirano sa posebnim endotermnim
 pikom.



Sl. 1. TG krive NMA-kompleksa cinka i kadmiuma

1) $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NMA}$, 2) $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NMA}$, 3) $\text{CdJ}_2 \cdot 4\text{NMA}$, 4) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NMA}$, 5) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 7\text{NMA}$, 6) $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NMA}$, 7) $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{NMA}$, 8) $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{NMA}$, 9) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NMA}$, 10) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{NMA}$.



Sl. 2. DTA krive NMA-kompleksa cinka i kadmijuma

1) $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NMA}$, 2) $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NMA}$, 3) $\text{CdJ}_2 \cdot 4\text{NMA}$, 4) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NMA}$, 5) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 7\text{NMA}$, 6) $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NMA}$, 7) $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{NMA}$, 8) $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{NMA}$, 9) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NMA}$, 10) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{NMA}$.

LITERATURA

1. R. C. Paul, Amides as Non-aqueous Solvents, u »New Pathways in Inorganic Chemistry« (E. A. V. Ebsworth, A. G. Sharpe eds.), Cambridge University Press, 1968.
2. R. S. Drago, K. F. Purcell, Co-ordinating Solvents, u »Non-Aqueous Solvent Systems« (T. Waddigton ed.) Academic Press, London 1965.
3. L. Weeda, G. Somson, *Rec. Trav. Chim.*, **86**, (1967) 263.
4. M. Glavaš, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, **19/20** (1971—72) 1.
5. M. Glavaš, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, **21/22** (1973—74) 39.
6. M. Glavaš, i T. Ribar, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, **19/20** (1971—72) 69.
7. M. Glavaš, T. Ribar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31** (1969) 291.

SUMMARY

Complexes of Zinc and Cadmium with N-Methylacetamide

M. Glavaš

Several complexes of zinc and cadmium salts with N-methylacetamid (NMA): $ZnCl_2 \cdot 2NMA$, $ZnBr_2 \cdot 2NMA$, $ZnJ_2 \cdot 2NMA$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 3NMA$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 0.5NMA$, $CdCl_2 \cdot 4NMA$, $CdBr_2 \cdot 4NMA$, $CdJ_2 \cdot 4NMA$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4NMA$ and $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 7NMA$ were prepared and their thermal decomposition was studied.

INSTITUTE OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received December 21, 1976.

PARAMETRI PLASTIČNOSTI KAO METODA ZA IDENTIFIKACIJU I KLASIFIKACIJU GLINA

N. Mandić

Primljeno 7. decembra 1976.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Predložena je metoda za identifikaciju koja je dopuna i razrada metode po J. A. Baineu¹, a sigurnije identifikuje »monomineralne« gline, kaolinittne i montmorilonittne, i prirodne plastične gline — smješe ovih minerala sa illtom i hloritom.

Predložena metoda identifikacije osniva se na činjenici da su promjene parametara plastičnosti pod dejstvom natrijum hlorida i natrijum karbonata međusobno dijametralno suprotne, a istovremeno različite kod kaolinita i kod montmorilonita, dok su ovi reagensi praktično bez uticaja na plastičnost smješa sa kvantitativno jače zastupljenom illtnom komponentom.

UVOD

Plastične osobine glina su dovoljno različite, a istovremeno za industrijsku preradu glina vrlo značajne, pa su pokušaji da se one koriste za klasifikaciju glina uvijek interesantni. Prikazani rezultati i predloženi dijagram u studiji J. A. Bainea¹ su vrijedan doprinos.

Određivanje Atterbergovih granica plastičnosti dovoljno omogućuje povezivanje osnovnih karakteristika gline sa tehnološkim karakteristikama, pa je potrebno isticati prednosti ove metode za određivanje plastičnosti, kako bi se više primjenjivala i u prerađivačkoj praksi. Istovremeno, brza i jednostavna metoda identifikacije, koja ne zahtijeva komplikovanu i skupu opremu, bila bi u geološkim istraživanjima od neprocjenjive koristi.

EKSPERIMENTALNI DIO

1. Određivanje Atterbergovih konzistentnih granica vršeno je prema standardnoj metodi B. S. 1377, 1967.

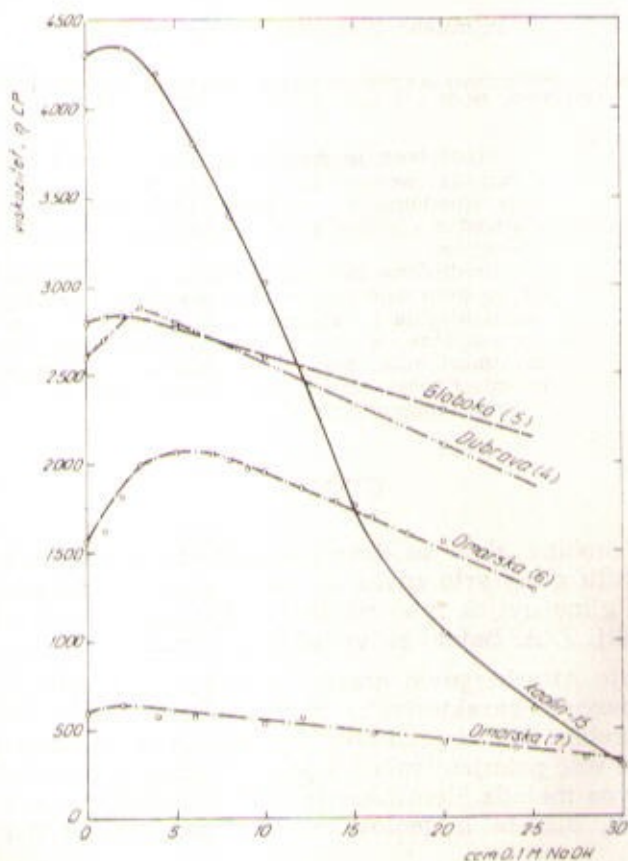
NAPOMENA: Ovaj rad je izrađen uz materijalnu pomoć Fonda za naučni rad SR BiH u Sarajevu.

2. Primjenjena je i ispitana metoda i dijagram po J. A. Bainu¹.

Pored natrijum karbonata, ispitano je dejstvo na plastičnost sistema glina-voda i drugih elektrolita uobičajenih u keramičkoj praksi, posebno dejstvo natrijum hlorida. Ispitivanjima je utvrđeno da natrijum hlorid djeluje u suprotnom smislu od natrijum karbonata na plastičnost montmorilonita i kaolinita, dok na illit ne djeluje, kao ni karbonat².

3. Prema datom postupku, na suhu glinu dodavani su reagensi u količinama ekvivalentnim 0,5, 1,0 2,0 i 4,0% bezvodnog Na_2CO_3 . Rađeno je sa destilisanom vodom.

4. Vršeno je poređenje sa ispitivanjima kapaciteta katjonske izmjene i snimljenim difraktogramima. Paralelno je poređeno dejstvo elektrolita na viskozitet glina-voda sistema, rađene su deflokulacione (sl. 1, 2) i flokulacione krive (sl. 3), kao i titracione krive.

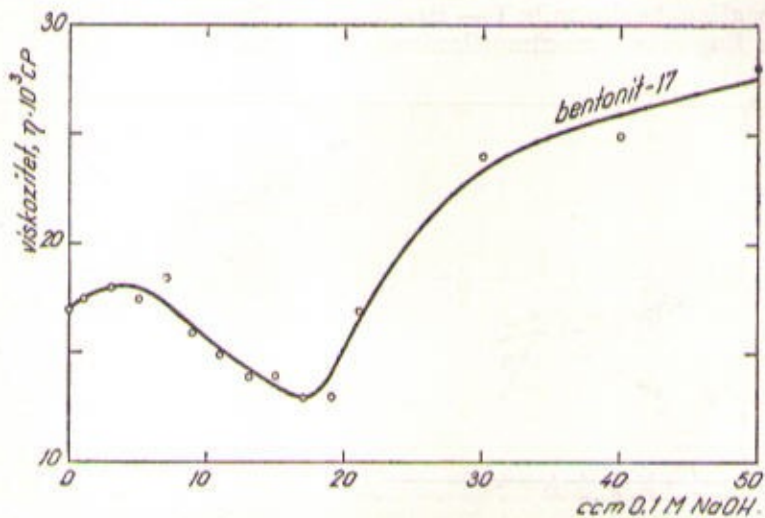


Sl. 1

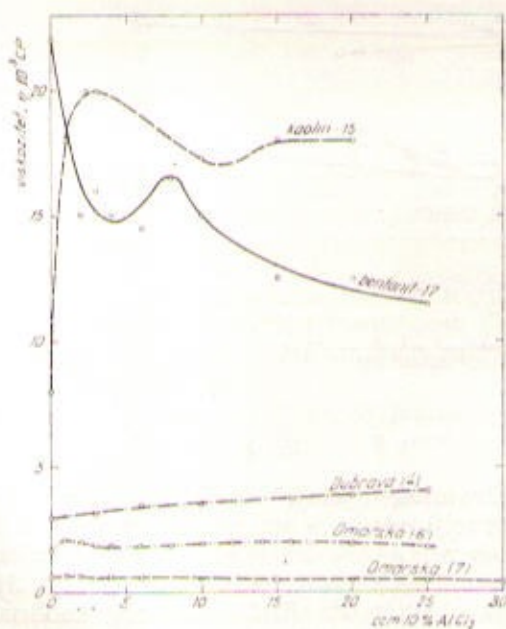
5. Ispitivana je vještačka smješa čiste montmorilonitne gline sa kvarcom, kako bi se ustanovio uticaj primjese na plastičnost³, ispitano je i dejstvo natrijum karbonata na plastičnost ovakve smješe. Konstatovano je da je, i kod koncentracije gline od samo 25,0%, dejstvo natrijum karbonata na granicu tečljivosti primjetno, na granicu plastičnosti je kod svih koncentracija neznatno. Prema ovim

rezultatima, odmuljivanje uzoraka radi odvajanja glinene supstance nije neophodno, a znatno bi usporilo postupak.

Metoda određivanja donje granice, granice plastičnosti, nije dovoljno precizna za konstatovanje malih promjena ovog parametra.



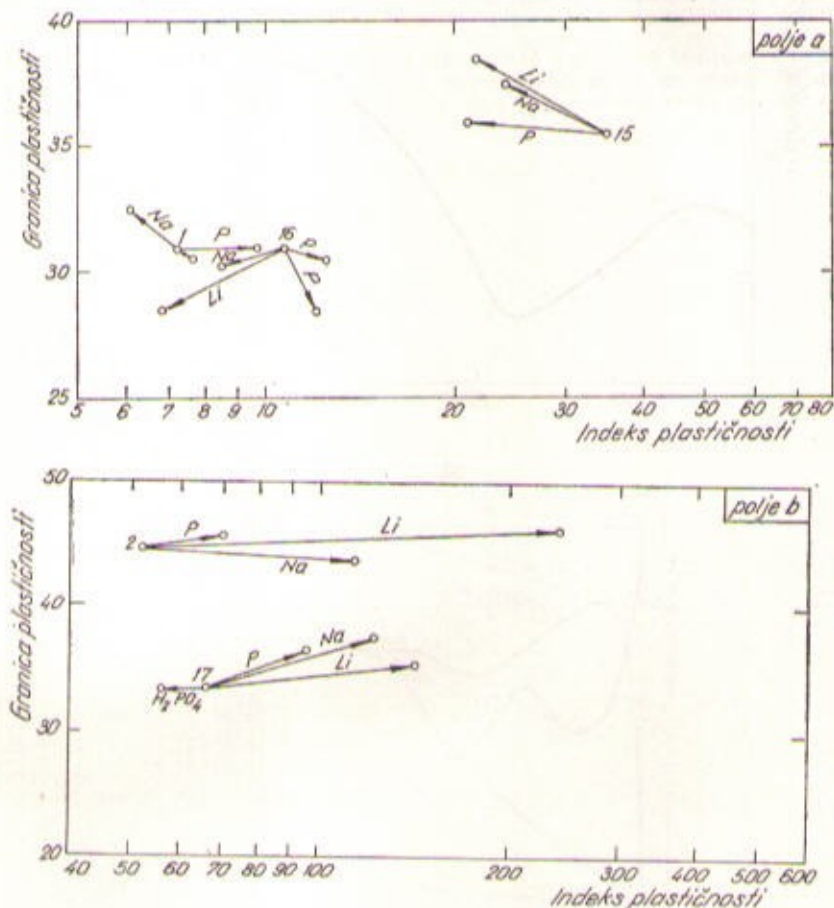
Sl. 2



Sl. 3

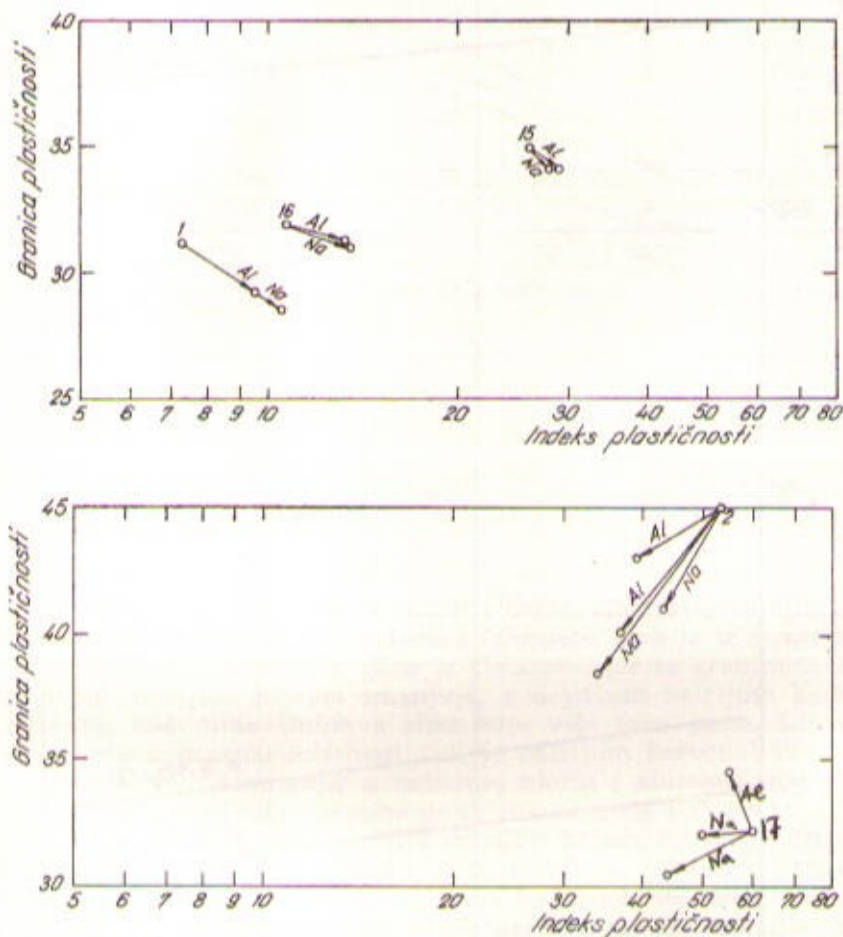
REZULTATI I DISKUSIJA

Na dijagramima po J. A. Bainu (indeks plastičnosti — granica plastičnosti) prikazano je dejstvo deflokulanata (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4) (Sl. 4) i flokulanata (NaCl i AlCl_3) (Sl. 5) na plastičnost nekih »monomineralnih« glina, kaolinitnih: 1 — Bratunac, 15 »Osmoza« Č. S. R. i 16- »China Clay« Engleska i montmorilonitnih: 2-Šipovo, 17-Petrovac.



Sl. 4

Na kaolin 1-Bratunac djeluje Na_2HPO_4 povećavajući plastičnost, a Na_2CO_3 u koncentraciji od 0,5% smanjujući. Na_2CO_3 u koncentraciji od 2,0% ne reaguje, kao ni Li_2CO_3 . Na englesku porcelansku glinu -16 djeluje Li_2CO_3 jače nego Na_2CO_3 , ali fosfat-joni i ovdje djeluju u pravcu nezatnog povećanja plastičnosti. Kod plastičnog kaolina iz Čehoslovačke-15, svi ove reagensi djeluju tako da smanjuju plastičnost. Na uzorke bentonita djeluje daleko intenzivnije Li_2CO_3 , ali je i sa Na_2CO_3 promjena



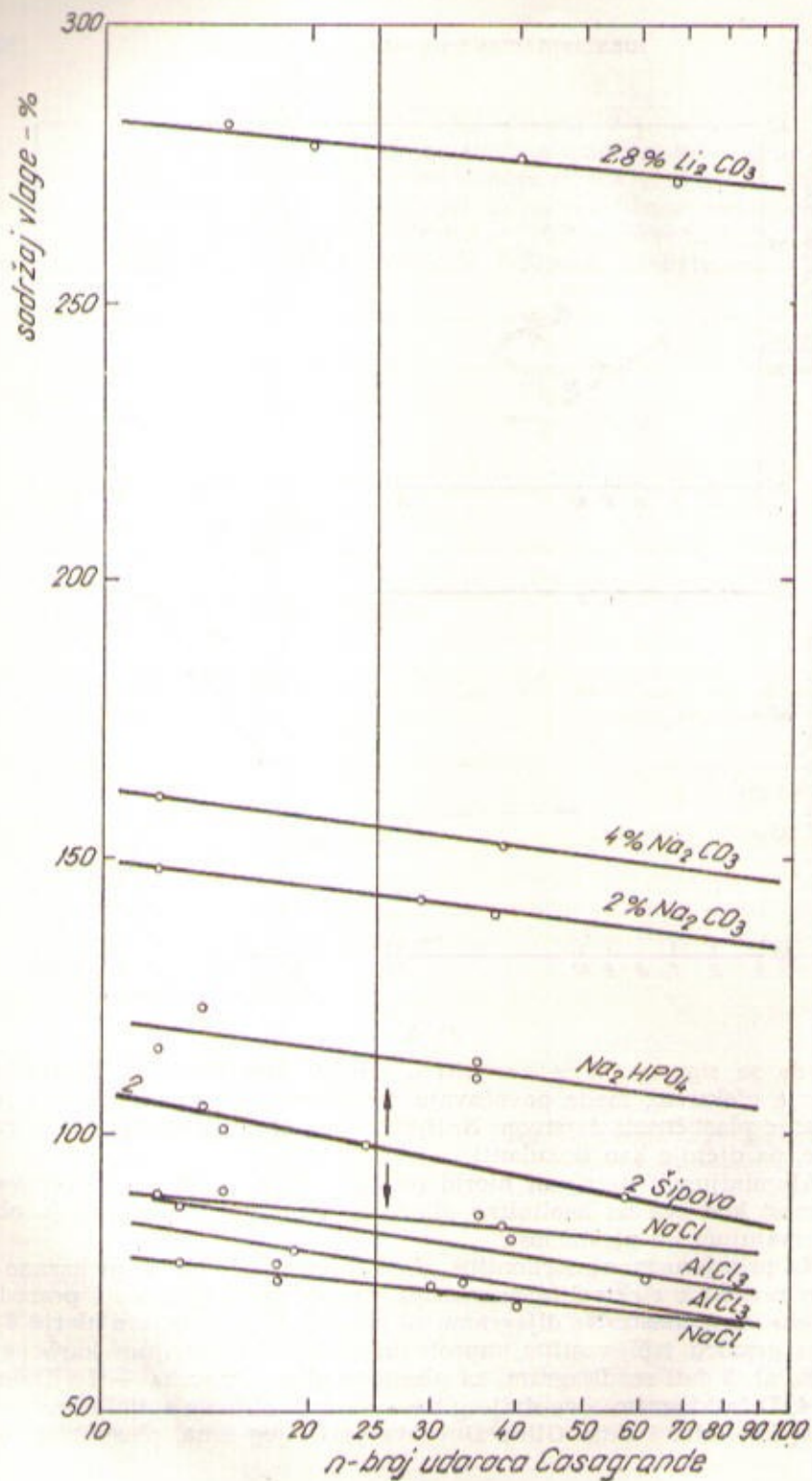
Sl. 5

takva da se sigurno može koristiti u metodi identifikacije. Fosfat-joni su manje efektivni, mada povećavaju plastičnost. (Na sl. 4 uneseno je i smanjenje plastičnosti dejstvom NaH_2PO_4 , ovaj reagens smanjuje pH suspenzije, pa djeluje kao flokulant).

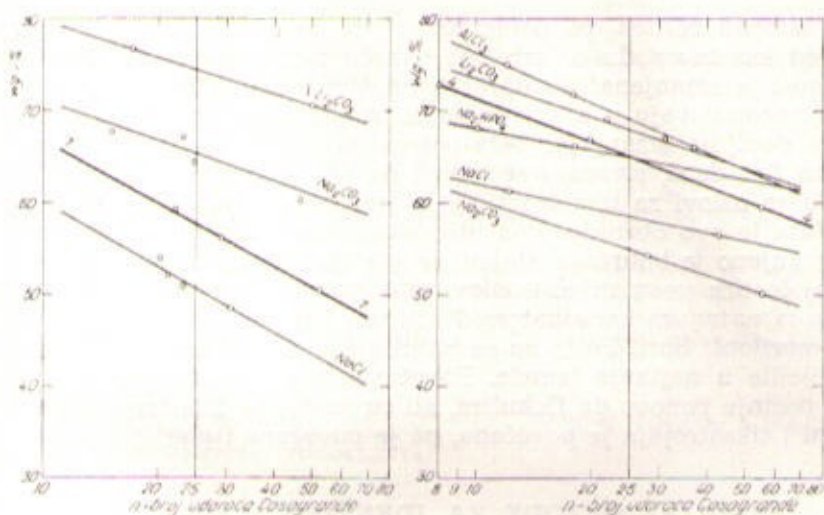
Aluminijum i natrijum hlorid (sl. 5) jednako neznatno povećavaju plastičnost kod sve tri kaolinitne gline. Na montmorilonite djeluju obrnuto, smajujućim im plastičnost.

Na primjeru montmorilonitne gline Šipovo — 2 (sl. 6) prikazano je dejstvo različitih elektrolita na gornju Atterbergovu granicu i posredno na indeks plastičnosti. Na dijagramu se jasno vidi da natrijum hlorid djeluje na granicu tečljivosti u suprotnom smislu od natrijum karbonata.

Na sl. 7 dati su dijagrami za plastične gline Omarska — 7 i Dubrava — 4. Difraktogrami ove dvije gline su slični, obje su smješe montmorilonita, kaolinita i illita. Glina Dubrava je finijeg zrna, plastičnija, ima



Sl. 6



Sl. 7

veći kapacitet katjonske izmjene, a sadrži i organskih materija. Glina iz Omarske sadrži više kvarca, ali i željeza i feldspata. Dok je iz dijagrama vidljiv montmorilonitni karakter gline iz Omarske, jer se granica tečljivosti dejstvom natrijum hlorida smanjuje, a dejstvom natrijum karbonata povećava, kod gline Dubrava slika nije više tako jasna. Litijum karbonat povećava granicu tečljivosti, ali je natrijum karbonat znatnije smanjuje, fosfat-jon ne mijenja, a natrijum hlorid i aluminijum hlorid se ponovo ponašaju različito. Ukupne promjene su male i za svaku bi se moglo naći vjerovatno objašnjenje. (Na primjer: litijum karbonat djeluje jače na montmorilonitnu komponentu, glina Dubrava već sadrži zaštitne koloide u vidu ligninskih materija i uglja pa fosfat-joni ne mogu da prodru do čestice, aluminijum ima jači naboj katjona, pa jače flokulaciono dejstvo itd.). Međutim, najvjerovatnije je da je ilitna komponenta u ovoj glini jače zastupljena. Ilit je plastičniji od kaolinita (za istu veličinu površine), ima veći i kapacitet katjonske izmjene, ali je brzina izmjene vrlo mala u poređenju sa brzinom izmjene kod kaolinita i, što je najbitnije, na ilit elektroliti ne djeluju.

Prema H. V. Platen¹ i H. G. F. Winkleru², pored vrste minerala i specifične površine, na plastičnost utiče i oblik čestica, dok bubrenje montmorilonita nema uticaja. Autori ističu da veza između tiksotropije i plastičnosti postoji, ali nije tiksotropija uslov za plastičnost. Međutim, prema Hofmannu, Fahnu i Weissu⁴ ista plastičnost kaolinita i montmorilonita u rastvoru jakog elektrolita može se objasniti upravo unutar-kristalnim bubrenjem montmorilonita i tiksotropijom kod kaolinita.

Prema mnogim autorima, tiksotropan flokuliran glina-voda sistem je uslov za povećanu plastičnost. Natrijum karbonat, kao i natrijum hidroksid, djeluju na suspenziju kaolinita u vodi deflokulirajući je. Viskozitet sistema pada, zeta potencijal raste, što se manifestuje odbojnim

silama između čestica, pa nema uslova da relativno slabe sile spajanja »kuće od karata« dođu do izražaja. Znači, nema uslova za tiksotropiju-plastičnost je smanjena. Nasuprot tome, dejstvom jakog elektrolita, kationi se nagomilavaju u dvostrukom difuznom sloju sa posljedicom da se njegova debljina smanjuje, Zeta-potencijal opada, natrijum hlorid djeluje kao flokulant, stvaraju se uslovi da sile spajanja dođu do izražaja, stvaraju se uslovi za tiksotropiju i za povećanu plastičnost. Kod montmorilonita je ovo obrnuto. Pod uticajem jakog elektrolita, natrijum hlorida, smanjeno je bubrenje, slojevi se spajaju, lamele slažu jedna na drugu, broj čestica je smanjen i uslovi za tiksotropiju smanjeni. Druga situacija je sa natrijum karbonatom. Natrijum jon zamjenjuje jon kalcijuma i montmorilonit buri. Pošto su se bubrenjem slojevi razdvojili, čestice su se podijelile u najtanje lamele. Povećavanjem koncentracije elektrolita, sistem počinje ponovo da flokulira, ali su uslovi za tiksotropiju sada vrlo povoljni i tiksotropija je povećana, pa je povećana i plastičnost.

PREDLOG METODE ZA IDENTIFIKACIJU GLINA

Rezultat ovih ispitivanja je razrađena metoda koja sa dosta sigurnosti određuje glinu i predskazuje njeno ponašanje u keramičkoj praksi.

Metoda i dijagram po J. A. Bainu omogućava da se sigurno identifikuje čist montmorilonit, kao i plastična glina u kojoj je kvantitativno znatnije zastupljena montmorilonitna komponenta. Što se tiče kaolina i prirodnih smješa sa ilitom i hloritom, metoda je nesigurna. I kaolini i ilitne smješe mogu da ne reaguju sa sodom, radi malog kapaciteta jonske izmjene ili radi vrlo spore reakcije jonske izmjene.

Prema postupku J. A. Baina za tretiranje sa natrijum karbonatom, treba ponoviti ispitivanje granice tečljivosti na uzorku tretiranom sa natrijum hloridom, u koncentraciji 2—4%, prema očekivanom sadržaju montmorilonitne komponente. Rezultat ovog ispitivanja biće smanjen indeks plastičnosti montmorilonita, povećan indeks plastičnosti kaolinita, a prirodne smješe sa ilitom, ukoliko pokažu reakciju, pokazaće i svoj montmorilonitni ili kaolinitni karakter, a ukoliko i sada ne reaguju, biće sigurno identifikavane kao ilitne gline.

Ako se mase od ova tri određivanja (netretirano, tretirano sa Na_2CO_3 i tretirano sa NaCl) stave u prstene Vicatovog aparata, izmjeri im se konzistencija pomoću Vicat-valjka (a poznat je sadržaj vlage i broj udaraca na aparatu Casagrande), ostave izolovano od sušenja 24 sata i ponovo izmjeri konzistencija, ispitaće se i tiksotropija gline i promjena tiksotropije i plastičnosti pod dejstvom elektrolita.

LITERATURA

1. J. A. Bain, *Clay Minerals* 9, (1971), 1.
2. H. V. Platen, H. G. Winkler, *Kolloid Zeitschrift*, 158, (1), (1958), 2—22.
3. M. J. Dumbleton and G. West, *Clay Minerals*, 6, (1966), 179.
4. U. Hofmann, R. Fahn, A. Weiss, *Kolloid Zeitschrift* 151, (1957), 2.

SUMMARY

**PLASTICITY PARAMETERS AS A METHOD OF IDENTIFICATION
AND CLASSIFICATION OF CLAYS***N. Mandić*

Suggested is a method that is an improved and more detailed procedure of J. A. Baines¹ in such that better identification of «monomineral» clays, kaolinite-, montmorillonite-, and natural plastic clays — mixtures of these minerals with illite and chlorite, has been made.

The suggested method is based on the facts that the effects of sodium chloride and sodium carbonate on the plasticity parameters are mutually reverse and these effects are different in the cases of montmorillonite and kaolinite; however they are with no influence on the plasticity of the mixtures more abundant with illite.

INSTITUTE OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received December 7, 1976.

PROVODLJIVOST ELEKTROLITA U MJESOVITIM RASTVARAČIMA

T. Ribar i A. Papo

Prilježeno 6. decembra 1976.

HEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA UNIVERZITETA
U SARAJEVU, SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Ispitana je provodljivost tetrametilamonium-hidroksida, natrium-hidroksida i kalium-hlorida u različitim kompozicijama mješovitih rastvarača dimetilformamid — voda, dimetilsulfoksid — voda i etanol — voda. Kriva ekvivalentne provodljivosti za $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ i NaOH u funkciji sastava mješovitog rastvarača voda — dipolarnoaprotionska komponenta prolazi kroz minimum a u rastvaraču etanol — voda kontinuirano opada. Ekvivalentna provodljivost KCl kontinuirano opada i u sistemu dimetilformamid — voda i u sistemu etanol — voda.

Postepeno mijenjajući sastav rastvarača od čiste vode na rastvarač sa sve većim sadržajem dipolarno-aprotionske komponente kao što je dimetilsulfoksid (DMSO) i dimetilformamid (DMF) struktura vode se sve više narušava, hidratacija iona i polarnih molekula se sve više smanjuje a solvatacija postaje specifična za dipolarno-aprotionski rastvarač¹. U ovakvoj sredini, gdje voda ostaje i dalje karakteristični nukleofilni reagens², može se očekivati da je stanje elektrolita bitno promjenjeno što se nužno reflektuje na provodljivost elektrolita u takvim sistemima. Posebno, ako se radi o provodljivosti OH^- iona, mogu se očekivati značajnije promjene u provodenju jer će se postepeno narušavati štafetni mehanizam provođenja uz istovremenu promjenu solvatacije kad rastvarački sistem postaje bogatiji dipolarno-aprotionskom komponentom.

Pokazano je napr. da se ekvivalentna provodljivost kod beskonačnog razblaženja NaOH^3 smanji sa $248,1 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1}$ u čistoj vodi (25°C) na $26,0$ (30°C) u jednomolarnom rastvoru vode u DMSO⁴. Veliku promjenu u apsolutnoj vrijednosti ekvivalentne provodljivosti pokazuju i drugi elektroliti. λ_0 za KBr^5 u vodi je $151,6$, u DMSO $38,6$ a u DMF $80,1 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1}$.

EKSPERIMENTALNI DIO

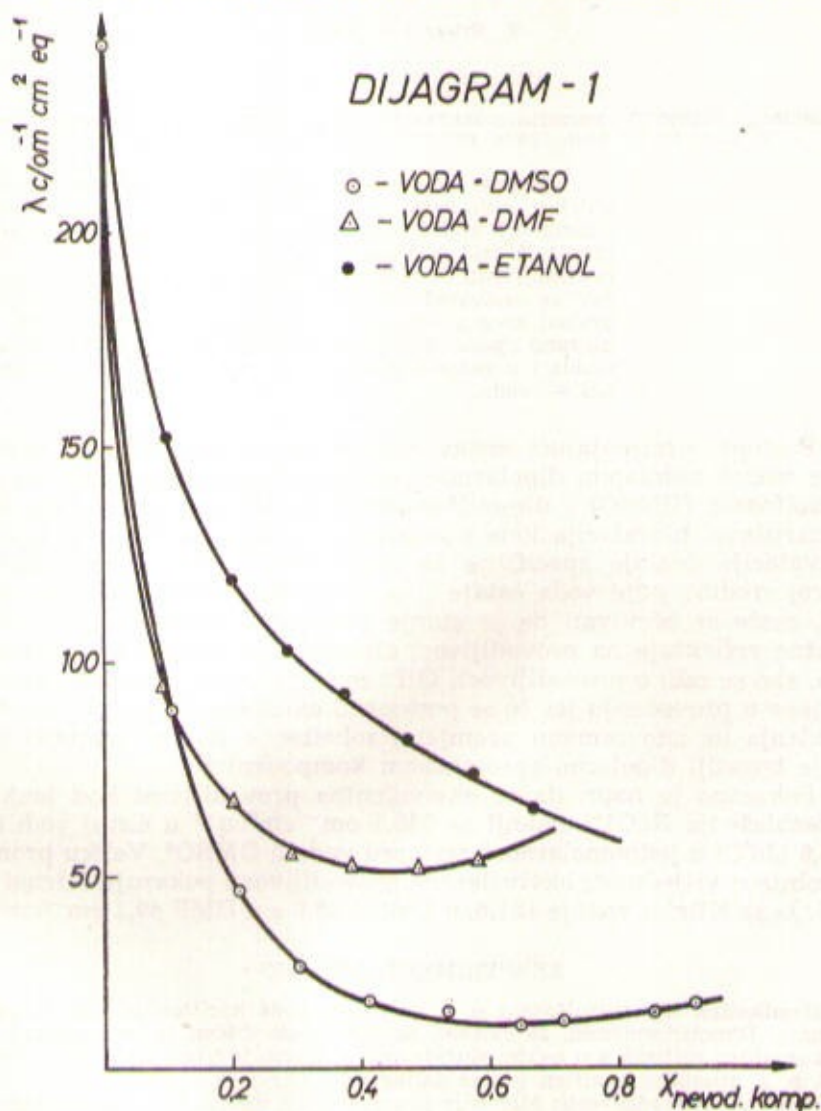
Hemikalije: Dimetilsulfoksid p. a. sa $0,01\%$ vode korišten je bez daljeg prečišćavanja. Dimetilformamid, za sintezu, sa $0,1\%$ vode čišćen je destilacijom u koloni uz smanjen pritisak a u nekim slučajevima korišten je i bez prethodnog čišćenja. Etanol, p. a. apsolutni korišten je bez daljeg čišćenja.

Mjerenje provodljivosti: Mjerenje provodljivosti vršeno je komercijalnim konduktometrima »Phillips« PW 9501 i »Iskra« MA 5961 u ćeliji volumena 200 ml sa platinskim elektrodama površine 1 cm^2 . Ćelija je termostatirana na 25°C a kon-

stantna temperatura je održavana sa tačnošću od $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Konstanta ćelije određena je mjerenjem provodljivosti 0,02 M rastvora KCl. Rezultati predstavljaju srednju vrijednost dvaju nezavisnih mjerenja i slažu se unutar $\pm 2\%$.

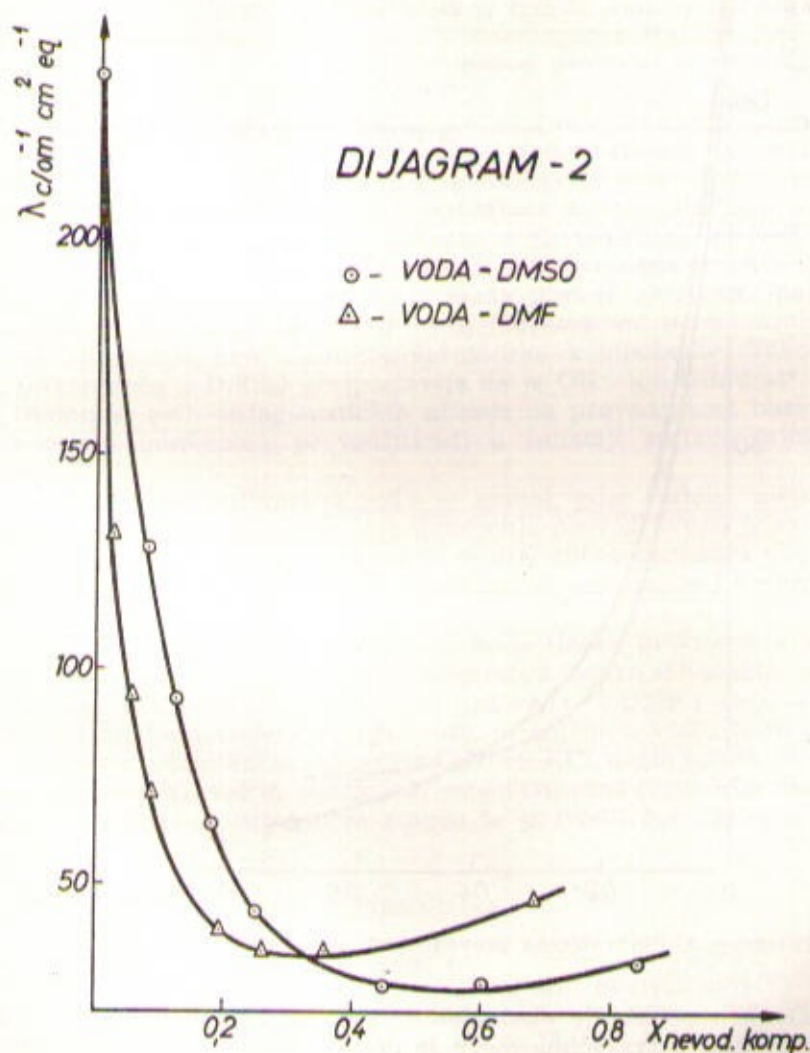
REZULTATI I DISKUSIJA

Ekvivalentna provodljivost $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, NaOH i KCl u mješovitim rastvaračima voda-DMSO, voda-DMF i voda — etanol u funkciji molskog razlomka nevodene komponente (X) pokazane su na Dijagramima 1., 2. i 3.



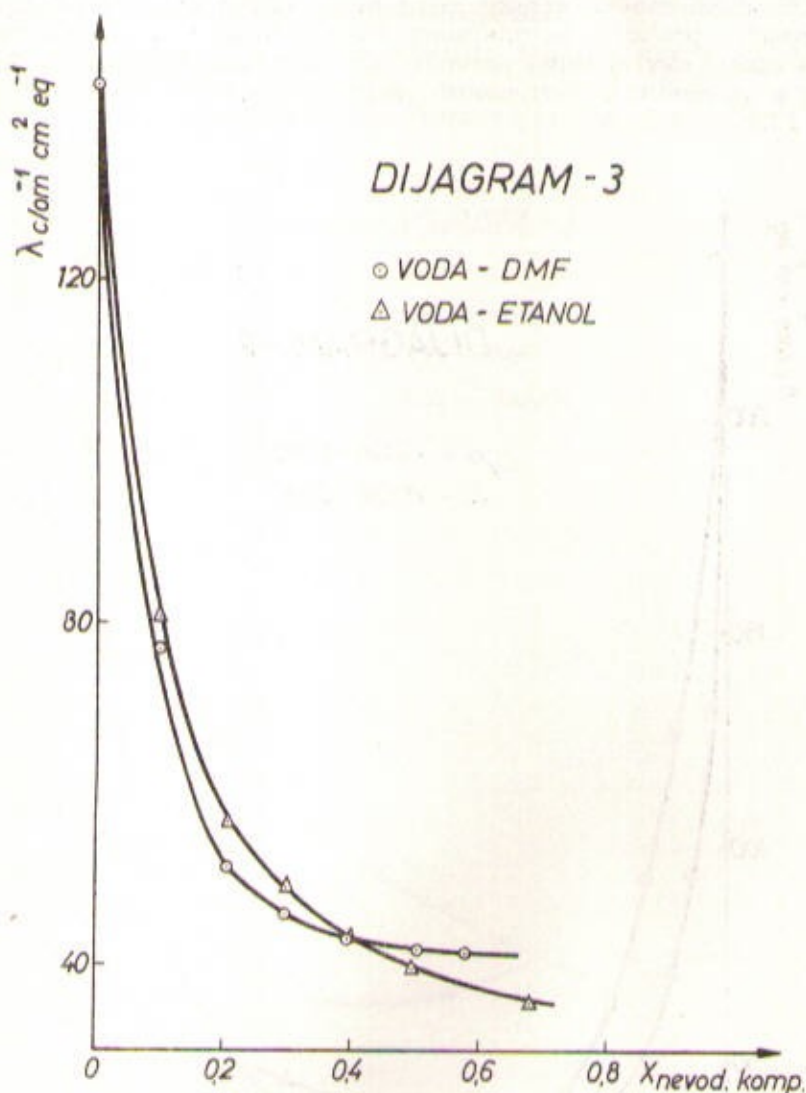
Dijagram 1. Ekvivalentna provodljivost $1 \cdot 10^{-3}$ M NaOH na $25,0^\circ\text{C}$.

U rastvaračima voda — DMSO i voda — DMF ekvivalentna provodljivost baza u početku naglo opada sa porastom koncentracije dipolarno-aprotoneke komponente u mješovitom rastvaraču. U oblasti poslije 30 mol.‰ dipolarno-aprotoneke komponente ekvivalentna provodljivost opada sporije, prolazi kroz minimum a zatim blago raste. U rastvaraču voda — etanol ekvivalentna provodljivost ovih baza smanjuje se kontinuirano a po apsolutnoj vrijednosti smanjenje je bitno manje (Dijagrami 1. i 2.).



Dijagram 2. Ekvivalentna provodljivost $5 \cdot 10^{-3}$ M $(CH_3)_4NOH$ na $25,0^\circ C$.

Ekvivalentna provodljivost KCl kontinuirano opada sa povećanjem koncentracije nevodene komponente u mješovitom rastvaraču neovisno od toga da li je taj rastvarač protonski ili aprotinski (Dijagram 3.).



Dijagram 3. Ekvivalentna provodljivost $5 \cdot 10^{-3}$ M KCl na $25,0^\circ \text{ C}$.

Ovakvo ponašanje ekvivalentne provodljivosti odabranih supstrata u mješovitim rastvaračima može se posmatrati kao odraz djelovanja triju različitih komponenata; promjene u mehanizmu provođenja OH^- iona, promjene u viskoznosti mješovitog rastvarača^{7,8} i promjene u stepenu

i načinu solvatacije iona u funkciji promjene sastava mješovitog rastvarača.

Najveće promjene provodljivosti u rastvaračima voda — DMSO i voda — DMF dešavaju se do 30 mol. % dipolarno-aprotonske komponente. U ovom području viskozitet mješovitog rastvarača raste što, prema Waldenovom pravilu, snižava ekvivalentnu provodljivost. Međutim, naglo smanjenje u provodljivosti baza je prije svega posljedica promjene u mehanizmu provođenja OH^- iona. Opšte je poznato da se struktura vode vrlo brzo narušava dodatkom DMSO ili DMF. Asocijacija uz stvaranje kompleksa $\text{DMSO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dokazana je mjerenjem viskoziteta⁹, rastvorljivosti¹⁰ i termodinamskih veličina¹¹. To znači da je kod 33 mol. % DMSO sva voda praktično vezana na DMSO čime je onemogućen štafetni mehanizam provođenja OH^- iona a mehanizam njihovog provođenja izjednačava se sa provođenjem drugih iona.

U rastvaračkim sistemima sa većom koncentracijom dipolarno-aprotonske komponente od 30 mol. % promjene u ekvivalentnoj provodljivosti su male. U toj oblasti već je izražena specifična solvatacija iona karakteristična za kompoziciju mješovitog rastvarača što se odražava na smanjenje provodljivosti. U smislu povećanja ekvivalentne provodljivosti utiče i smanjenje solvatacije OH^- iona u dipolarno-aprotonskim rastvaračima, veoma raširena koncepcija,¹² mada postoje eksperimentalni podaci koji ukazuju na to da su OH^- ioni hidratizirani u rastvaračima sa visokom koncentracijom dipolarno-aprotonske komponente. Tako se za 1 M rastvor vode u DMSO pretpostavlja da je OH^- ion trihidrat⁴.

Ukupnost ovih antagonističkih uticaja na provodljivost baza rezultira u pojavi minimuma provodljivosti u funkciji sastava mješovitog rastvarača.

U mješovitom rastvaraču voda — etanol, gdje štafetni mehanizam provođenja OH^- iona nije narušen, smanjenje provodljivosti je evidentno ali u daleko manjoj mjeri. Uzrokovano je djelimično porastom viskoziteta smjesa voda — etanol a djelimično promjenom solvatacije i kontinuirano je u ispitivanom području.

Nešto jednostavniji slučaj je kod KCl. Uzrok promjene u ekvivalentnoj provodljivosti je promjena viskoziteta i ionske solvatacije odnosno veličine iona. Obzirom da viskozitet smjesa voda — DMF i voda — etanol raste do 20 ml. % nevodene komponente, promjene u viskozitetu i solvataciji djeluju u istom smislu te provodljivosti KCl naglo opada. U rastvaračkom sistemu sa većim sadržajem nevodene komponente viskozitet i solvatacija djeluju u suprotnom smislu te provodljivos opada u mnogo bližoj mjeri.

LITERATURA

1. A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69** (1969) 1.
2. T. C. Bruice, A. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3422.
3. W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Longmans, London 1968, p. 337.
4. R. Goitein, T. C. Bruice, *J. Phys. Chem.*, **76** (1972) 432.
5. A. K. Covington, T. Dickinson, *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Plenum Press, London 1973, p. 594.

6. D. Martin, H. G. Hauthal, *Dimethyl Sulphoxide*, Akademie Verlag, Berlin 1971. p. 157.
7. S. A. Schichman, R. L. Amey, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 98.
8. N. Radošević, *Hemija i tehnologija*, Tehnika, Beograd 1971. str. 304.
9. J. M. Cowie, P. M. Toporowski, *Canad. J. Chem.*, **39** (1961) 2240.
10. E. A. Symons, *Canad. J. Chem.*, **49** (1971) 3940.
11. G. Yagil, *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 1610.
12. E. Tomila, I. Palenius, *Acta Chem. Scand.*, **17** (1963) 1980.

SUMMARY

The Conductance of Electrolytes in the Mixed Solvents

T. Ribar and A. Papo

The conductivity of $(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$, NaOH and KCl was investigated in mixed dimethyl sulphoxide — water, dimethyl formamide — water and ethanol — water systems. The equivalent conductances of $(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$ and NaOH in dimethyl sulphoxide + water and dimethyl formamide — water solutions has been found to reach a minimum and then slightly increases with decreasing water concentration. The equivalent conductance of KCl continuously decreases with decreasing water concentration.

INSTITUTE OF CHEMISTRY, FACULTY OF
SCIENCE, UNIVERSITY OF SARAJEVO, SA-
RAJEVO, BOSNIA AND HERZEGOVINA,
YUGOSLAVIA

Received December 6, 1975.

HELATOMETRIJSKO ODREĐIVANJE METALNIH IONA I SULFATNOG IONA KOD KATALITIČKOG DOBIVANJA ACETALDEHIDA

I. Zaje i F. Krleža

Primljeno 12. 1. 1976. godine

LABORATORIJ ZA ORGANSKE SINTEZE TVORNICE PLASTIČNIH MASA "JUGOVINIL",
SPLIT, HRVATSKA, I INSTITUT ZA KEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
UNIVERZITET SARAJEVO, SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

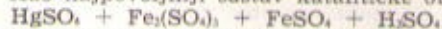
Predloženi su postupci za helatometrijsko određivanje hidrargirum (II), hidrargirum (I), ferum (III), ferum (II) i sulfatnih iona u sistemima kod katalitičkog dobivanja acetaldehida iz acetilena i vode.

UVOD

Kod dobivanja acetaldehida iz acetilena i vode uz katalitičko djelovanje hidrargirum (II) iona dolazi do redukcije istih uslijed čega opada stvaranje acetaldehida. To se može spriječiti dodatkom određenog oksidacionog sredstva. Kao takovo sredstvo predloženi su ferum (III) ioni, koji omogućuju regeneraciju hidrargirum (II) iona.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kao najpovoljniji sastav katalitičke otopine ustanovljen je sistem:



u određenim koncentracijama odnosno koncentracionim omjerima, gdje dolazi do oksidoredukcijskih ravnoteža između hidrargirum i ferum iona.

Sastav katalitičke otopine je takav, da 1 ml otopine sadrži komponente u količinama prema tablici 1.

Tablica 1
Sastav katalitičkih otopina

Redni broj otopine	1 ml katalitičke otopine sadrži mg			
	H ₂ SO ₄ , conc.	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄	HgSO ₄
1	130,0	50,2	4,1	1,5
2	120,0	42,9	9,1	1,0
3	115,0	50,2	4,1	1,5
4	113,0	50,2	4,1	1,5
5	110,0	54,1	8,1	1,0
6	100,0	54,1	8,1	1,0

Helatometrijski postupci za određivanje prisutnih metalnih iona i sulfatnih iona u sistemima kod katalitičkog dobivanja acetaldehida:

1. Određivanje hidrargirum (II) iona: Hg^{2+} određuje se direktnom titracijom sa K IV uz prethodno maskiranje Fe^{3+} sa glicerolom¹, dok se sav Fe^{2+} prethodno oksidira u Fe^{3+} . Postupak za određivanje Hg^{2+} je slijedeći: određenom broju ml katalitičke otopine doda se 20% nitratne kiseline, da bi se Fe^{2+} oksidirao u Fe^{3+} . Proba se ispari do suha i otopi u redestilati. Slabo kiseloj otopini doda se potrebna količina glicerola, da bi se maskirao Fe^{3+} . Dodavanjem 5% otopine urotropina, sistem se podese na povoljnu pH vrijednost (pH=6) i titracijom sa 0,1 M K IV uz ksilenol oranž kao indikator (promjena boje sa crvenoljubičaste na žutu) odredi se Hg^{2+} . U završnoj tački prelaz je oštar, ali vrlo kratkotrajan i već nakon nekoliko sekundi vraća se crvenoljubičasta boja² (Tablica 1).

Tablica 2

Helatometrijsko određivanje $Hg(II)$ u katalitičkoj otopini. Za svako određivanje uzeto po 10 ml katalitičke otopine i za svaku otopinu izvršena su po 4 određivanja

red broj otopine iz tablice 1	Uzeto Hg^{2+} mg	Nadeno Hg^{2+} mg srednja vrijednost	1. standardna devijacija od srednje vrijednosti. 2. variacioni koeficijent.
1,3,4	10,2	10,1	1. 0,21 2. 1,98
2,5,6	6,8	7,1	1. 0,22 2. 3,09

2. Određivanje ferum (III): odpipetira se određeni broj ml katalitičke otopine u Erlenmajerovu tikvicu i neutralizira amonijakom (1+1) do pojave taloga. Nastali talog otopi se sa HCl (1+1) — doda se par kapi u suvišku — i odredi pH vrijednost, koja treba da se kreće između pH = 2 do pH = 3. Probu zagrijemo na 40—50° C, dodamo par mililitara 2% otopine sulfosalicilatne kiseline i titriramo sa 0,1 M K III do nestanka crvenog obojenja¹ (Tablica 2).

3. Određivanje ferum (II): odpipetira se određeni broj ml katalitičke otopine u Erlenmajerovu tikvicu, doda nekoliko kapi conc HNO_3 , zakuha i nakon ohlađenja dodatkom amonijaka (1+1) uspostavi pH vrijednost 2—3, a eventualno nastali talog

Tablica 3

Helatometrijsko određivanje Fe^{3+} i Fe^{2+} u katalitičkoj otopini. Za svako određivanje uzeto je po 10 ml otopine i za svaku otopinu izvršena su po 4 određivanja.

Red. broj otopine	uzeto mg		nadeno mg		1. standardna devijacija od srednje vrijednosti,		
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	2. variacioni koeficijent.		
			srednja vrijednost		1	2	
1,3,4	139,8	15,1	138,3	14,9	0,14	1,01	za Fe^{2+}
5,6	150,9	29,8	142,3	29,3	0,00	0,00	za Fe^{2+}
					0,81	5,56	za Fe^{3+}
2	117,6	33,4	117,2	33,5	0,02	5,56	za Fe^{2+}
					0,01	0,09	za Fe^{3+}
					0,02	0,65	za Fe^{2+}

otopi u hidrogen-kloridnoj kiselini. Iza toga dodamo određeni broj ml sulfosalicilatne kiseline i titriramo sa 0,1 M K III do nestanka crvenog obojenja. Dobivamo sumu $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ koji je bio oksidiran u Fe^{3+} . U alikvotu katalitičke otopine na opisani način pod 2. odredi se samo Fe^{3+} pa se iz diferencije potrošenih ml K III za sumu $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ (oksidiranog u Fe^{3+}) i mililitara K III potrebnih za određivanje samo Fe^{2+} izračuna količina Fe^{2+} (Tablica 3).

4. Određivanje sulfatnog iona: određeni broj ml katalitičke otopine odpipetira se u tikvicu, razrijedi vodom, doda potreban broj ml 0,1 M otopine $Pb(NO_3)_2$ i ostavi stajati 15 minuta. Nakon toga se filtrira na filter papir bijela traka i talog ispere. Ovaj talog otopi se u 0,1 M otopini K III (u malom suvišku s obzirom na Pb^{2+}), u nastalu otopinu doda se amonijak konc., indikator erio T i retitrira se 0,1 M otopinom $ZnCl_2$ do violetne boje (Tablica 4).

Tablica 4

Helatometrijsko određivanje sulfatnog iona u katalitičkoj otopini. Za svaku otopinu izvršena su po 4 određivanja

Red. broj otopine	uzeto mg SO_4^{2-}	nađeno mg SO_4^{2-} srednja vrijednost	1. standardna devijacija od srednje vrijednosti	
			2. variacioni koeficijent	
			1	2
1	167,0	167,0	0,00	0,00
2	154,5	154,3	0,12	0,60
3	152,0	152,0	0,00	0,00
4	150,0	150,0	0,00	0,00
5	153,4	153,2	0,08	0,80
6	143,4	143,4	0,00	0,00

5. Kompleksometrijsko određivanje Hg^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} i SO_4^{2-} kod katalitičkog dobivanja acetaldehida iz acetilena.

U apsorpcionu otopinu sastava: 2,26 g $HgSO_4$ + 74 g $Fe_2(SO_4)_3$ + 14,68 g $FeSO_4$ i toliko 20% H_2SO_4 , da količina SO_4^{2-} iz iste iznosi 122,6 g, sve u volumenu od 1000 ml, uvodi se acetylen uz konstantan protok kod povoljne temperature. Hidratacijom acetilena uz katalitičko djelovanje Hg (II) nastaje acetaldehid. Da ne bi došlo do prekida reakcije uslijed smanjenja količine Hg (II) — koji se reducira u Hg(I) — katalitička otopina sadrži Fe(III) ione, koji djeluju u smislu regeneracije Hg(II) iona.

Kod ovog procesa nastaje acetaldehid. Na površini reakcione otopine stvara se bijela opna, a konačno se odvoji talog. Kationi Fe^{3+} , Fe^{2+} i Hg^{2+} te anion SO_4^{2-} odrede se u otopini prije i poslije uvođenja acetilena po postupcima ranije opisanim po kojima se odrede ovi kationi i u talogu, dakako nakon njihovog otapanja.

Hg(I) je sav u talogu zajedno sa jednim dijelom Hg(II). Hg(I) određuje se ovako: nakon otapanja dijela taloga u HNO_3 , odredi se ukupna količina hidrargirum iona, koji je sada sav prisutan u dvovalentnoj formi. Drugi dio taloga otopi se u H_2SO_4 , pa se u njemu odredi Hg(II) i iz diferencije ukupne količine hidrargirum iona u talogu i Hg(II) u talogu dobiva se količina Hg(I) (Tablica 5).

Nastali acetaldehid određuje se polarografski.

Tablica 5a

Sastav katalitičke otopine u 1000 ml a (FeSO_4 14,68 + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 74,00 + HgSO_4 2,26 + SO_4^{2-} 122,6 iz H_2SO_4)

Red. br.	Temp. °C	Vrijeme provođenja C_2H_2 u min. P u cm 0,2
1	20	15
2	20	30
3	20	45
4	20	60
5	20	90
6	20	120
7	25	15
8	25	30
9	25	45
10	25	60
11	25	90
12	25	120
13	30	15
14	30	30
15	30	45
16	30	60
17	30	90
18	30	120

Tablica 5b

Red. br.	b: Dobiveno u filtratu							
	FeSO_4 (g)	FeSO_4 %	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (g)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ %	HgSO_4 (g)	HgSO_4 %	SO_4^{2-} (g)	SO_4^{2-} %
1	14,24	97,00	73,00	98,64	1,62	71,68	122,6	100,00
2	14,84	101,08	72,84	98,43	1,41	62,38	122,8	100,16
3	14,84	101,08	72,84	98,43	0,83	36,72	122,8	100,16
4	15,35	104,56	72,50	97,97	0,42	18,58	122,6	100,00
5	15,60	106,26	71,92	97,18	0,15	6,63	122,6	100,00
6	15,90	108,31	71,92	97,18	0,09	3,98	122,6	100,00
7	14,63	99,65	72,97	98,60	1,44	63,71	122,6	100,00
8	14,84	101,08	72,50	97,97	0,90	39,82	122,6	100,00
9	14,84	101,08	72,50	97,97	0,52	23,00	122,6	100,00
10	15,80	107,62	71,60	96,75	0,27	11,94	122,6	100,00
11	15,80	107,62	71,60	96,75	0,24	10,61	122,6	100,00
12	16,05	109,33	71,00	95,94	0,18	7,96	122,6	100,00
13	14,24	97,00	73,00	98,64	1,11	49,11	122,6	100,00
14	15,35	104,56	72,50	97,97	0,63	27,87	122,6	100,00
15	15,80	107,60	71,60	96,75	0,24	10,61	122,6	100,00
16	16,05	109,33	71,00	95,94	0,18	7,96	122,6	100,00
17	16,25	110,69	70,60	95,40	0,12	5,30	122,6	100,00
18	16,25	110,69	70,60	95,40	0,06	2,65	122,6	100,00

Tablica 5c

Red. br.	c: Dobiveno u talogu							
	FeSO ₄ (g)	FeSO ₄ % %	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (g)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ % %	HgSO ₄ (g)	HgSO ₄ % %	Hg ₂ SO ₄ (g)	Hg ₂ SO ₄ % %
1	0,30	2,04	0,80	1,08	0,43	19,02	0,21	9,29
2	0,30	2,04	0,80	1,08	0,64	28,31	0,21	9,29
3	0,30	2,04	0,80	1,08	0,31	13,71	1,04	46,01
4	0,30	2,04	0,80	1,08	0,79	34,95	1,00	44,29
5	0,30	2,04	0,80	1,08	1,00	44,24	0,78	34,51
6	0,30	2,04	0,80	1,08	1,02	45,13	0,60	26,98
7	0,30	2,04	0,80	1,08	0,43	19,02	0,39	16,81
8	0,30	2,04	0,80	1,08	0,80	35,40	0,51	27,43
9	0,30	2,04	0,80	1,08	0,82	36,28	0,73	32,79
10	0,30	2,04	0,80	1,08	1,00	44,24	0,98	43,36
11	0,30	2,04	0,80	1,08	1,07	47,34	0,98	43,36
12	0,30	2,04	0,80	1,08	1,17	51,76	0,85	38,05
13	0,30	2,04	0,80	1,08	0,40	17,69	0,75	33,19
14	0,30	2,04	0,76	1,23	0,67	29,64	0,96	41,59
15	0,43	2,92	1,02	1,37	0,91	40,26	1,11	49,11
16	0,43	2,92	1,20	1,62	0,88	38,93	1,20	53,09
17	0,61	4,15	1,50	2,02	1,14	50,44	1,02	45,13
18	0,61	4,15	1,50	2,02	1,24	54,86	0,96	41,59

Tablica 5 d

Red. br.	Razlika u % uzete i nađene količine a - (b + c)			
	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	HgSO ₄	SO ₄ ²⁻
1	0,95	0,97	0,52	0,00
2	0,99	0,97	0,34	0,01
3	0,99	0,97	0,23	0,01
4	1,02	0,96	0,16	0,00
5	1,04	0,96	0,37	0,00
6	1,06	0,96	0,41	0,00
7	0,97	0,97	0,44	0,00
8	0,99	0,96	0,04	0,00
9	0,99	0,96	0,13	0,00
10	1,05	0,95	0,32	0,00
11	1,05	0,95	0,36	0,00
12	1,07	0,94	0,43	0,00
13	0,95	0,97	0,31	0,00
14	1,02	0,96	0,02	0,00
15	1,04	0,95	0,29	0,00
16	1,06	0,94	0,30	0,00
17	1,06	0,93	0,45	0,00
18	1,06	0,94	0,52	0,00

ZAKLJUČAK

Prema predloženim helatometrijskim postupcima moguće je uspješno određivati katione Fe^{3+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} i sulfatni anion iz sistema kod katalitičkog dobivanja acetaldehida iz acetilena. I ovdje se očitovala prikladnog maskirajućeg djelovanja glicerola na ferum (III).

LITERATURA

1. F. Krleža, *Mikrochim Acta*, 1966, 785.
2. F. Krleža, *Glasnik hem. i tehnol. BiH*, 16 (1968) 37.
3. A. A. Baškircjeva i E. M. Jakimov, *Tr. Uralskovo politehn. in,ta*, 94 (1980), 117; cit. prema *Ref. Zurnal — Himija XIV*, № 21 (1960) 116, 84463.

ZUSAMMENFASSUNG

Chelatometrische Bestimmungen von Metallionen und Sulfationen bei der katalytischen Gewinnung von Acetaldehyd

I. Zajc, F. Krleža

Die chelatometrischen Verfahren für Bestimmungen von Hydrargyrum (I), Hydrargyrum (II), Ferrum (III), Ferrum (II) und Sulfationen bei der katalytischen Gewinnung von Acetaldehyd aus Acetylen und Wasser sind vorgeschlagen.

LABOR FÜR ORG. SYNTHESE DES WERKES
»JUGOVINIL« SPLIT, CROATIA, UND INSTI-
TUT FÜR CHEMIE, NATURWISS. FAKULTÄT,
UNIVERSITÄT SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIEN AND HERZEGOWINA,
JUGOSLAWIEN.

Eingegangen 12. I. 1976.

MOGUĆNOSTI KORIŠTENJA TERPENTINSKOG ULJA ZA DOBIJANJE TERPINHIDRATA, TERPINOLA I NJIHOVIH DERIVATA

A. Nikolin, Z. Petrović,* J. Vrčević** i B. Nikolin

Primljeno 28. decembra 1976.

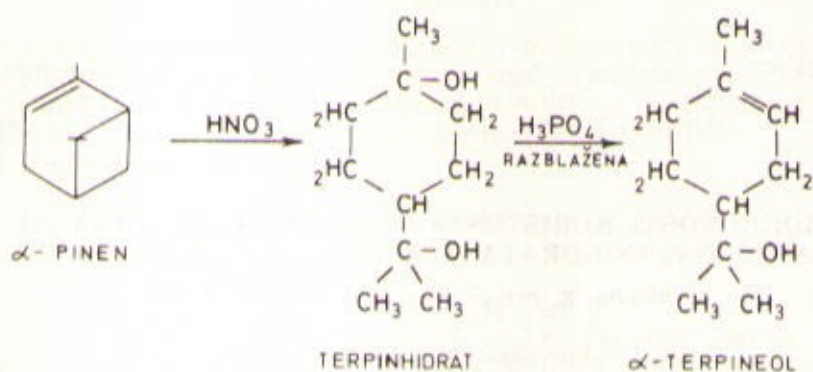
INSTITUT ZE HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U SARAJEVU
*ISTRAŽIVAČKO RAZVOJNI CENTAR «ENERGOINVEST», SARAJEVO
**PEDAGOSKA AKADEMIJA, SARAJEVO

U želji da se ukaže na mogućnost prerade terpentinskog ulja u što veći broj vrijednih produkata, modificirani su postupci za dobivanje terpinhidrata i terpineola i priređeni njihovi esteri sa masnim kiselinama, od kojih neki nisu navedeni u literaturi. Vodeći računa o ekonomičnosti postupka za dobivanje estera terpineola, predloženi su postupci koji polaze direktno od terpentinskog ulja bez prethodnog izdvajanja terpinhidrata. U reakciji sa etil i butiljodidom terpineol je preveđen u odgovarajuće etere. Svi sintetizirani produkti odlikuju se prijatnim cvijetnim mirisom.

Terpineol zauzima važno mjesto u kozmetičkoj industriji kao sintetski veoma ugodan i trajan miris po jorgovanu i kao masna podloga za razne kozmetičke preparate. Osnovna sirovina za dobivanje terpineola je terpentinsko ulje. Glavni sastojak terpentinskog ulja je pinen. Sadržaj pinena u terpentinskom ulju varira i kreće se od 38—95%.¹⁾ Po svojoj građi pinen je nezasićeni biciklični terpen koji dolazi u α i β obliku. Djelovanjem razblaženih mineralnih kiselina u α -pinenu dolazi do razgradnje četveročlanog prstena i nastanka terpineola. Termičkom razgradnjom na 300—350°C dolazi do otvaranja oba prstena α -pinena.

Dobivanje terpineola iz terpentinskog ulja odvija se u dva stepena. U prvom stepenu iz α -pinena nastaje terpinhidrat čija dehidratacija vodi do obrazovanja terpineola. Obje transformacije teku pod djelovanjem mineralnih kiselina. U tu svrhu se koristi razblažena sumporna i dušična kiselina. Dehidratacija terpinhidrata u terpineol provodi se fosfornom kiselinom (slika 1). Pod dejstvom razblažene solne kiseline α -pinen se prevodi u dipenten limenen.

Terpinhidrat je prvi priredio Bücher 1820. godine, a Wiggers² mu je postavio molekularnu formulu $C_{10}H_{20}O_2$. O. Wallach³ i A. Hempel⁴ su razradili postupak za dobivanje terpinhidrata iz terpentinskog ulja sa 55—56% dušičnom kiselinom. I. Blawitski⁵ je dobio terpinhidrat djelovanjem razblažene sumporne kiseline na smjesu terpentinskog ulja i alko-



hola. Metoda nije pogodna. Naša istraživanja su pokazala da se poboljšanja metode mogu provesti variranjem koncentracije sumporne kiseline i alkohola.

Esterifikacijom terpinhidrata pomoću anhidrida sirćetne kiseline i bezvodnog natrijum acetata nastaje di-acetat terpinhidrata ugodnog cvijetnog mirisa,⁶ a u reakciji sa mravljom kiselinom di-formijat terpinhidrata mirisa po cvijetu narandže.⁷ Dehidratacijom terpinhidrat prelazi u terpineol. Najjednostavniji postupak preložio je O. Wallach⁸ prema kojem se dehidratacija izvodi sa fosfornom kiselinom. Terpineol koji je dobiven prema postupku Wallacha je tekuća smjesa α , β i δ terpinola sa T. k. 217—219°C, dok su pojedini izomerni terpineoli kristalne tvari⁹ (α -terpineol T. t. 35°C; β -terpineol T. t. 32°C). Terpeni lako pomeraju dvostruku vezu pod djelovanjem kiseline. Izomerizacija se može objasniti na taj način što se prvobitno kiselina adira na dvostruku vezu a zatim intermolekularno izdvaja voda. Tok reakcije eliminacije teče u smjeru stvaranja najstabilnijeg među produkta.

Acetiliranjem terpineola anhidridom sirćetne kiseline uz natrijum acetat nastaje terpenilacetat koji ima ugodan miris po mediteranskim čempresima.¹⁰ U literaturi su poznati postupci za dobivanje estera terpineola koji polaze direktno iz terpentinskog ulja bez prethodnog priređivanja i izdvajanja terpinhidrata što nesumljivo povećava ekonomičnost postupka.¹¹

Otvaranje ciklusa terpineola u cilju dobivanja citrala pokušali smo izvesti oksidacijom sa kalijum permanganatom. Wallach je oksidacijom terpineola sa kalijum permanganatom¹² dobio p-mentatriol (1, 2, 8) C₁₀H₂₀O₃, T. t. 121°C, koji oksidacijom sa kalijum bihromatom prelazi u lakton C₁₀H₁₆O₂, T. t. 63°C. Termička deciklizacija daje velike količine degradacionih produkata što umanjuje njenu važnost.

Tretiranjem terpineola sa metil-jodidom Baeyer¹⁴ je sintetizirao metileter terpineola prijatnog mirisa.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kao osnovna sirovina za dobivanje terpineola korišteno je terpentinsko ulje Tvornice hemijskih proizvoda »Terpentin«, Višegrad. Upotrebljenom terpentinskom ulju određene su neke fizičke konstante kao i procentualni sadržaj pinena. Dobiveni rezultati navedeni su u Tabeli 1. Za određivanje procentualnog sadržaja α -pinena korištena je metoda gasne hromatografije. Merenje je izvršeno na »Perkin-Elmer« 990 gas hromatografu uz detektor sa termičkom provodljivošću na koloni SE-52 3 m · 3 mm.

Tabela 1

Terpentinsko ulje	Početak ključanja °C	d_{20}	n_D	% α -pinena
Smolno	152—154	0.750—0.836	1.467	85,5
Ekstraktivno	151—164	0.859—0.864	1.506	60,5

Dobivanje terpinhidrata

a) Smjesa od dva volumna dijela terpentinskog ulja, jednog dijela 96% etanola i jednog dijela dušične kiseline $d=1,225$, ostavi se stajati u plitkim posudama na zraku. Nakon stajanja od nekoliko dana, započinje izdvajanje kristala terpinhidrata. Kristali se odfiltriraju, a zaostali filtrat neutrališe sa razblaženim natrium hidroksidom, pri čemu se izdvaja preostala količina terpinhidrata. Filtriranje kristala treba provesti preko staklene vune. Prekristaliziran iz etanola terpinhidrat kristališe u obliku bezbojnih iglica sa T. t. 117° C. Nakon izdvajanja terpinhidrata iz reakcione smjese moguće je destilacijom izdvojiti neizreagirano terpentinsko ulje u prinosu od 20—25% računato na početnu količinu terpentinskog ulja.

b) Postupak dobivanja terpinhidrata iz terpentinskog ulja uz upotrebu sumporne kiseline koji je predložio Flawicki pokazao se nepodesnim. Upotreba sumporne kiseline $d=1,670$ izaziva skoro trenutno osmoljavanje terpentinskog ulja i potpuni izostanak izdvajanja kristala terpinhidrata i nakon dužeg stajanja. Naš pokušaj da se metoda Flawicki modificira dao je dobre rezultate. Prema modificiranom postupku četiri volumna dijela terpentinskog ulja pomiješa se sa jednim dijelom alkohola i jednim dijelom sumporne kiseline $d=1,162$ i smjesa ostavi stajati na zraku nekoliko dana, dok ne počne izdvajanje kristala terpinhidrata.

Rezultati prevođenja terpentinskog ulja u terpinhidrat prikazani su u tabeli 2. Optimalni uslovi za kristalizaciju terpinhidrata postignuti su ako se temperatura prostorije kreće oko 14—17° C.

Tabela 2

Terpentinsko ulje	ml	HNO ₃	dodano ml EtOH	H ₂ SO ₄	EtOH	Vrijeme stajanja (dana)	Iskorištenje terpinhid- rata g	%
Smolno	300	150	150	—	—	6	144	48
Smolno	320	—	—	80	80	7	112	35
Ekstraktivno	300	150	150	—	—	6	99	33
Ekstraktivno	240	—	—	60	60	7	60	25

Dobijanje terpineola

Količina od 8,4 g terpinhidrata pomiješa se sa 33 ml 20% fosforne kiseline i grije 1 sat na vodenoj kupelji. Reakciona smjesa podvrgne se destilaciji sa vodenom parom. Iz destilata se odvoji sirovi uljasti terpineol. Iskorištenje 72%. Prečišćavanje se vrši ponovnom destilacijom. T. t. terpineola 216–218°C; $d=0,935$.

Za dobivanje terpineola preporučava se korištenje prečišćenog terpinhidrata. Dobro iskorištenje dobiva se ako se pođe od sirovog terpinhidrata, ali je tada ugodan miris terpineola zaklonjen prodornim mirisom terpentinskog ulja, koje se zadržava na kristalima sirovog terpinhidrata.

Na IC spektru terpineola (tanki film) prisutne su slijedeće karakteristične apsorpcijske trake: 3400 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} i 1165 cm^{-1} . U ultravioletnom području terpineol apsorbira na 244 i 253 nm.

Esterifikacija terpineola

Količina od 10 g terpineola pomiješa se sa 20 g glacijalne sirćetne kiseline i 1 ml koncentrovane sumporne kiseline, pazeći da temperatura ne pređe 30°C. Nakon stajanja od 30 minuta na sobnoj temperaturi reakciona smjesa se razblaži vodom. Odvojeni eterski sloj pere se otopinom natrium karbonata i destilira sa vodenom parom. Iskorištenje 35%. Terpenilacetat se prečišćava destilacijom, T. k. 140°C/40 mm.

Isti postupak uz izvjesne varijacije korišten je za dobivanje estera terpineola sa mravljom, metilbuternom, izovalerijanskom, oleinskom, ricinoleinskom i salicilnom kiselinom. Uslovi pod kojima je provedena esterifikacija i osobine estera navedeni su u tabeli 3.

Tabela 3

Terpenil	T. k. °C 40 mm	Isko- rište- nje (%)	Elementarna analiza				Miris	Temperatura esterifikacije C°
			Računato		Nađeno			
			%C	%H	%C	%H		
Formijat*	134	30					Čempres	25
Acetat*	140	35					ruža	30
Metilbutirat	150	35	75,69	11,01	75,00	11,60	Cvijetni	70
Izovalerat	152	32	75,75	11,20	75,40	11,60	"	80
Oleat	175	34	80,26	12,03	79,80	12,50	"	100
Ricinoleat	185	34	77,31	11,59	76,95	12,00	"	100
Salicilat	180	30	78,93	9,05	78,53	9,48	Zimzelen	100

* opisani u literaturi

Dobivanje terpenilacetata iz terpentinskog ulja

Na smjesu od 200 g glacijalne sirćetne kiseline i 10 ml 50% sumporne kiseline dodaje se u porcijama od 5 ml količina od 100 g terpentinskog ulja, pazeći da temperatura smjese ne pređe 30°C. Nakon stajanja od 1 sata na sobnoj temperaturi, smjesa se razblaži vodom i odvoji uljasti esterski dio. Ester se pere otopinom natrium karbonata i predestilira vodenom parom. Terpenilacetat se čisti ponovnom destilacijom.

Dobivanje di-acetata terpinhidrata iz terpentinskog ulja.

Smjesa od 100 g terpentinskog ulja i 160 ml anhidrida sirćetne kiseline zasiti se bezvodnim natrium acetatom i grije na vodenoj kupelji 3 sata. Ester izdvojen nakon razblaženja sa vodom pere se otopinom natrium karbonata i destilira vodenom parom. T. k. 146° C/10 mm. Na isti način priređen je diformijat terpinhidrata T. k. 176° C/40 mm.

Dobijanje etiletera i butiletera terpineola

U tikvicu od 250 ml na 20 ml toluena doda se 3 g sitno isječenog elementarnog natriuma, 15 g terpineola, 20 g etilbromida (ili 27 g butilbromida) i tikvica odmah poveže sa hladilom. Reakciona smjesa se grije 2 sata na vodenoj kupelji. Nakon što se smjesa ohladi na sobnu temperaturu doda se 15 ml vode i dobiveni eter predestilira. Destilat se suši sa anhidrovanim kalcium hloridom i ponovo destilira. Etil-eter terpineola ključa na 220° C, a butileter terpineola na 228° C. Iskorišćenje oko 50%.

Oksidacija terpineola

Na količinu od 2 g terpineola doda se 100 g acetona i 3 g kalium permanganata otopljenog u 40 ml vode. Smjesa se zagrijava pod povratnim hladilom 2 sata na temperaturi od 70° C. Nakon toga aceton se ukloni uparavanjem, a vodeni ostatak ekstrahira sa eterom. Otparavanjem etera dobiven je blijedožuti prah. Prekristalizacijom iz acetona daje produkt sa T. t. 75° C. Na IC spektru oksidacionog produkta terpineola prisutne su jasno izražene trake na 1720 cm^{-1} i na 3400 cm^{-1} .

ZAKLJUČAK

Ispitivanja vršena sa terpentinskim uljem tvornice »Terpentin« iz Višegrada pokazala su da relativno visok sadržaj pinenske frakcije od 60—85% čini postupak prevođenja terpentinskog ulja u terpenhidrat, terpineol i estere sa masnim kiselinama veoma ekonomičnim. Za dobijanja terpinhidrata najpogodniji je postupak sa dušičnom kiselinom. Terpineol koji predstavlja skupocjenu sirovinu u kozmetičkoj industriji dobiven je iz terpinhidrata dehidratacijom sa fosfornom kiselinom u iskorišćenju od 72%. Od posebnog su interesa esteri sa masnim kiselinama koji se odlikuju prijatnim mirisom i koji su priređeni u veoma jednostavnom postupku direktno iz terpentinskog ulja.

LITERATURA

1. K. Winnacher, L. Küchler, *Chemische Technologie*, Band 3, 500, C. Hauser Verlag, München 1971.
2. Wiggers, *A.* 57, 247.
3. O. Wallach, *A.* 368, 8; *A.* 230, 248.
4. A. Hempel, *A.* 180, 73.
5. I. Flawitzki, *B.* 12, 1022, 1406.
6. Houben, *B.* 38, 1750.
7. Behal, *A. Ch.* (7) 20, 425.
8. O. Wallach, *A.* 230, 253.

9. F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 802, Urban und Schwarzenberg, Wien, 1931.
10. Lafont, Bl. (2) 49, 325; A. Ch. (6) 15, 185.
11. A. Winther, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, 824, A. Töpelmann Verlag, Geisen, 1908.
12. O. Wallach, A. 275, 150; 277, 110.
13. O. Wallach, A. 277, 118; 270, 150; 291, 342.
14. Bayer, B. 20, 826, 2560.

SUMMARY

PREPARATION OF TERPINHYDRAT, TERPINEOL AND THEIR DERIVATIVES FROM TURPENTINE**A. Nikolin, Z. Petrović,* J. Vrčević** and B. Nikolin**

In order to point out the possibility for transformation of turpentine into valuable products used as perfumery materials, modified procedures for the preparation of terpinhydrate and terpineol have been described. Some new esters and ethers of terpineol have been synthesised.

CHEMISTRY INSTITUTE, FACULTY OF
SCIENCE, UNIVERSITY OF SARAJEVO
*CENTER FOR RESEARCH AND
DEVELOPMENT, »ENERGOINVEST«,
SARAJEVO
**ACADEMY OF PEDAGOGY, SARAJEVO

Received December 28, 1976.

SINTEZE DERIVATA POLIHIDROKSIKUMARINA SA MONOKARBONSKIM KISELINAMA

M. Kekić, M. Trkovnik

Primljeno 15. januara 1976.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Priredeni su derivati 4,7-dihidroksi-8-metil Kumarina i 4,7-dihidroksi-5-metil Kumarina sa nekim alifatskim monokarbonskim kiselinama fosforoksihloridnom metodom.

Derivati 4-hidroksikumarina su interesantni zbog svog antikoagulationog i baktericidnog djelovanja. Od spojeva koji pokazuju baktericidnu aktivnost naročito se ističe antibiotik novobiocin koji je derivat 4,7-dihidroksi-8-metil Kumarina.

Prve sinteze 3-acil-4-hidroksikumarina potiču od Anschütz-a¹ koji je proveo kondenzaciju hlorida acetilsalicilne kiseline sa acetocetenim esterom. Prema metodi koju je predložio T. Ukita i saradnici² ovi se spojevi dobijaju djelovanjem odgovarajućih alifatskih acilhlorida na 4-hidroksikumarin uz piridin.

Derivati 4-hidroksikumarina sa monokarbonskim kiselinama koji su ranije sintetizirani pokazuju značajnu baktericidnu i antikoagulationu aktivnost.³

Baktericidna aktivnost 3-acil-derivata 4-hidroksikumarina povećava se ako je u kumarinski sistem uvedena metilna grupa.⁴ Iz toga razloga smo pristupili sintezama ovih spojeva sa 4,7-dihidroksi-8-metil Kumarinom i 4,7-dihidroksi-5-metil Kumarinom. Za priređivanje 3-acil-4,7-dihidroksi-8-metil Kumarina i 4,7-dihidroksi-5-metil Kumarina koristili smo fosforoksihloridnu metodu koju je postavio J. Klossa.^{5,6} Koristeći fosforoksihloridnu metodu, M. Deželić i M. Trkovnik⁷ su priredili 3-acil-4-hidroksi-6-bromkumarine. Isti autori su objasnili mehanizam nastajanja ovih spojeva fosforoksihloridnom metodom.⁸

S. Iguchi i N. Utsugi⁴ su priredili 3-acetil-4,7-dihidroksi-5-metil Kumarin djelovanjem acetilhlorida na 4,7-dihidroksi-5-metil Kumarin uz piridin. Mi smo i ovaj spoj dobili fosforoksihloridnom metodom koja se pokazala mnogo jednostavnija. Pomenuti autori ispitivali su baktericidna svojstva ovog spoja i ustanovili da metilna grupa u položaju 5 kumarin-

skog sistema povećava aktivnost tako da 3-acetil-4,7-dihidroksi-5-metil-kumarin djeluje na stafilokoke oko deset puta jače od 3-acetil-4,7-dihidroksi ili 3-acetil-4-hidroksikumarina koji su im služili kao kontrola.

4,7-Dihidroksi-8-metil-kumarin smo priredili prema C. F. Spenceru⁹ iz 2-metilrezorcina i etilcijanoacetata a hidrolizu nastalog 2,7-dihidroksi-4-imino-8-metilbenzopirana vršili smo 50% sumpornom kiselinom. 4,7-Dihidroksi-5-metil-kumarin smo priredili na isti način iz orcinola i etilcijanoacetata, dok smo hidrolizu 2,7-dihidroksi-5-metilbenzopirana u ovom slučaju vršili razblaženom hlorovodoničnom kiselinom.

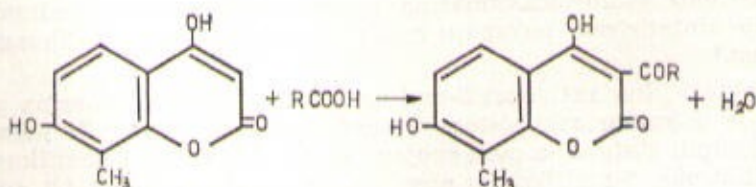
4,7-Dihidroksi-8-metil-kumarin i 4,7-dihidroksi-5-metil-kumarin reagiraju sa monokarbonskim kiselinama u molarnom odnosu 1 : 1. Naročita prednost fosforoksihloridne metode koju smo koristili pri sintezama je ta što teče lako i brzo i daje vrlo dobre prinose. Osim toga, sinteza teče bez otapala pošto kao otapalo služi sama kiselina koja se iz tog razloga dodaje u višku.

EKSPERIMENTALNI DIO

0,5 g (0,0026 M) 4,7-dihidroksi-8-metil-kumarina, odnosno 4,7-dihidroksi-5-metil-kumarina otopi se u 2—4 ml alifatske karbonske kiseline i doda 0,5 ml fosforoksihlorida. Smjesa se grije 1 sat na uljnoj kupelji. Stajanjem preko noći izdvaja se talog kome se dodaje ledena voda i filtrira. Prekristalizacija se vrši iz etanola.

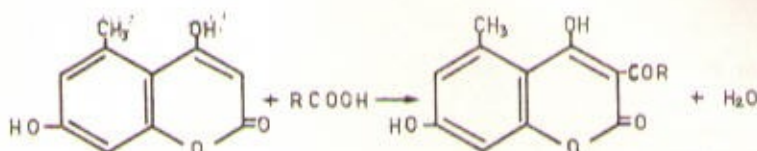
Opšta šema reakcije, rezultati elementarne analize i tališta dati su u tabelama I i II.

Tabela I



R	T. t. (° C)	Rač.		Nad.	
		%C	%H	%C	%H
— CH ₃	143—144	61,59	4,31	61,70	4,92
— CH ₂ —CH ₃	136—137	62,96	4,88	62,48	4,54
— (CH ₂) ₂ CH ₃	110—111	64,18	5,39	63,98	6,19
— (CH ₂) ₃ CH ₃	115	65,20	5,84	65,20	5,84
— CH ₂ CH(CH ₃) ₂	77— 78	65,20	5,84	65,15	5,23

Tabela II



R	T. t. (°C)	Rač.		Nad.	
		%C	%H	%C	%H
— CH ₃	148	61,59	4,31	62,01	4,76
— CH ₂ CH ₃	151	62,96	4,88	62,60	5,47
— (CH ₂) ₃ CH ₃	115	64,18	5,39	64,45	5,71
— (CH ₂) ₄ CH ₃	104	65,20	5,84	65,60	6,30
— (CH ₂) ₅ CH ₃	105	67,98	7,20	68,44	7,19

LITERATURA

1. R. Anschütz, *Ann. Chem.*, **367** (1909) 210.
2. T. Ukita, S. Nojima, M. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 5143.
3. K. Vereš, V. Horak, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **20** (1951) 373.
4. Sadao Iguchi, Nabuyuki Utsugaki, *J. Pharm. Soc. Japan*, **86** (1966) 1064.
5. J. Kiosa, *Arch. Pharm. Ber. dtsh. Pharmaz. Ges.*, **288** (1955) 356.
6. J. Kiosa, *Arch. Pharm. Ber. dtsh. Pharmaz. Ges.*, **289** (1956) 104.
7. M. Deželić, M. Trković, *J. Med. Chem.*, **7** (1964) 284.
8. M. Deželić, M. Trković, *Glasnik hem. i tehnol. BiH*, **9** (1960) 5.
9. C. F. Spencer i saradnici, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 140.

SUMMARY

Syntheses of the derivatives of polyhydroxycoumarines with monocarboxylic acids

M. Kekić and M. Trković

The 4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin and 4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin have been prepared and were used for the synthesis of their condensation products with aliphatic monocarboxylic acids. In this way the following compounds were obtained: 3-acetyl-4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin C₁₀H₁₀O₅ M. p. 143—4° C; 3-propionyl-4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin C₁₁H₁₂O₅ M. p. 136—7° C; 3-butyryl-4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin C₁₂H₁₄O₅ M. p. 111° C; 3-n-valeroyl-4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin C₁₃H₁₆O₅ M. p. 115° C; 3-iso-valeroyl-4,7-dihydroxy-8-methylcoumarin C₁₃H₁₆O₅ M. p. 77—78° C; 3-acetyl-4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin C₉H₈O₅ M. p. 148° C; 3-propionyl-4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin C₁₀H₁₀O₅ M. p. 151° C; 3-butyryl-4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin C₁₁H₁₂O₅ M. p. 115° C; 3-n-valeroyl-4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin C₁₃H₁₆O₅ M. p. 104° C; 3-caproyl-4,7-dihydroxy-5-methylcoumarin C₁₅H₁₈O₅ M. p. 105° C.

INSTITUT OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received January 15, 1976.

SINTEZE DERIVATA POLIHIDROKSİKUMARINA S AMINIMA

M. Kekić, M. Trkovnik

Primitljeno 12. novembra 1975.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Priređene su Mannichove baze 4,7 — dihidroksi-8-metil-kumarina i 4,7 — dihidroksi-5-metil-kumarina sa primarnim i sekundarnim alifatskim aminima i sa diaminima. Analogni derivati dobiveni su i sa 4,7-diacetoksi-8-metil-kumarinom, odnosno 4,7-diacetoksi-5-metil-kumarinom.

Molekule 4-hidroksikumarina i njegovih derivata sadrže u položaju 3 pokretljivi vodikov atom i stoga ovi spojevi mogu davati Mannichove baze s različitim aminima. Uvođenjem aminometilne grupe povećava se terapijska vrijednost mnogih spojeva.¹ Neki aminometilni derivati 4-hidroksikumarina i njegovih derivata pokazuju antivirusna², fungicidna³ i baktericidna svojstva. Oni su stimulansi za centralni nervni sistem i za respiratorni sistem.⁴

Mannichove baze 4-hidroksikumarina studirali su gotovo istovremeno D. N. Robertson i K. P. Link⁵ i Ž. Prohaska⁶ priređivši 3-supstituirane aminometil-4-hidroksikumarine.

Kondenzacijom hidroksikumarina, kojima je hidroksilna grupa vezana na benzenski prsten, sa p-formaldehidom i aromatskim aminima dobili su indijski autori⁷⁻⁹ normalne Mannichove baze ili oksazino derivate zavisno od količine p-formaldehida.

Djelovanjem primarnih i sekundarnih alifatskih amina na 4,7-dihidroksi-8-metil-kumarin i 4,7-dihidroksi-5-metil-kumarin uz formaldehid mi smo priredili 3-alkilaminometil- 4,7-dihidroksi-8-metil-kumarine odnosno 3-alkilaminometil- 4,7-dihidroksi-5-metil-kumarine. Ove Mannichove baze nastaju tako da se jedna molekula kumarina veže preko $-CH_2$ grupe formaldehida s ostatkom amina dajući sa primarnim aminima sekundarni, a sa sekundarnim aminima tercijarni amin uz izdvajanje jedne molekule vode.

Reakcije sa primarnim aminima teku na temperaturi od oko 50° C dok se sa sekundarnim aminima odvijaju na temperaturi ključale etanolske otopine. Diamini u ovim reakcijama reagiraju samo sa jednom amino grupom dok je druga ostajala slobodna. Ovakvo priređene Mannichove baze razlažu se prilikom pokušaja prekrystalizacije pa smo čišćenje vršili ispiranjem asolutnim eterom.

Kada smo reakcije aminometiliranja 4,7-dihidroksi-8-metil-kumarina sa primarnim aromatskim aminima provodili u baznoj sredini uz ka-

talitičko djelovanje kalium hidroksida dobili smo Mannichove baze novog tipa.¹⁰

Da bi proširili ovo područje priredili smo acetil derivate 4,7-dihidroksi-8-metilumarina i 4,7-dihidroksi-5-metilumarina i na taj način dobili 4,7-diacetoksi-8-metilumarin, odnosno 4,7-diacetoksi-5-metilumarin. Acetiliranje smo vršili anhidridom octene kiseline. Mannichovom reakcijom acetilnih derivata nastaju sa primarnim i sekundarnim aminima 3-alkilaminometil-4,7-diacetoksi-5-metilumarini i 3-alkilaminometil-4,7-dihidroksi-8-metilumarini.

EKSPERIMENTALNI DIO

U Mannichovoj reakciji općenito reagiraju 0,03 mola amina, 0,025 mola formaldehida i 0,025 mola kumarinskog derivata.

Primarni amini: otopina kumarinskog derivata u 5 ml apsolutnog etanola zagrijava se na 50° C a zatim dodaje otopini amina i formaldehida u 2,5 ml apsolutnog etanola i ostavi preko noći na 5° C. Amin se dodaje u višku. Čišćenje se vrši ispiranjem taloga apsolutnim eterom. Mannichove baze diacetil derivata prekrizaliziraju se iz etanola.

Sekundarni amini i diamini: kumarinski derivat se otopi u 5 ml apsolutnog etanola, ugrije do ključanja i dodaje otopini amina i formaldehida u 2 ml apsolutnog etanola. Amin se dodaje u višku. Kristalizacija je potpuna stajanjem reakcione smjese na 5° C preko noći. Izdvojeni talog se filtrira i ispere apsolutnim eterom.

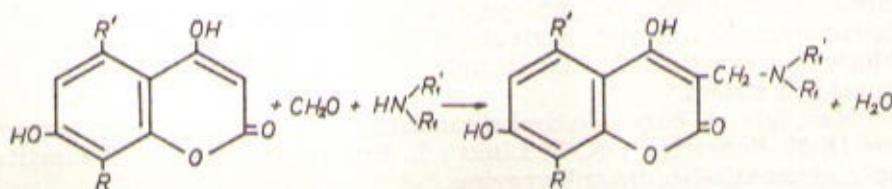


Tabela 1

R ₁	R ₁ '	R'	R	T. t. (°C)	Rač.			Nad.		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
— CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	218—220	62,64	6,06	5,63	62,60	6,20	5,61
— (CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	190—192	63,83	6,64	5,33	63,45	7,06	5,22
— (CH ₂) ₃ CH ₃	H	H	CH ₃	183—185	64,98	6,85	5,06	64,98	7,05	4,76
— (CH ₂) ₄ CH ₃	H	H	CH	162—184	65,95	7,26	4,82	66,31	7,20	4,63
— (CH ₂) ₅ CH ₃	H	H	CH ₃	140—142	66,86	7,92	4,59	66,58	7,70	4,64
— CH ₂ CH ₂ OH	H	H	CH ₃	200—202	58,86	5,70	5,29	59,07	5,70	5,04
— CH ₂ CH=CH ₂	H	H	CH ₃	195	64,35	5,78	5,37	64,68	5,81	5,08
— CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	198	70,14	5,88	4,31	69,93	5,82	4,06
— CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	H	200	64,35	5,78	5,37	64,68	5,81	5,50
— CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	249—250	62,64	6,60	5,63	62,60	6,00	5,50
— C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	212	65,52	7,02	5,06	66,11	7,00	4,75
$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{CH}_2$	H	H	CH ₃	212—213	66,42	6,62	4,85	66,14	6,21	4,85
	H	CH ₃	H	300	66,42	6,62	4,85	66,24	6,25	4,65
— NH ₂	H	H	CH ₃	253—255	59,51	5,54	11,87	59,37	5,58	11,65
— (CH ₂) ₂ NH ₂	H	H	CH ₃	165	58,85	6,45	10,61	59,09	6,79	10,34

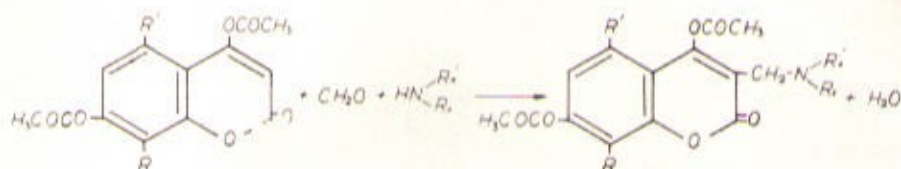


Tabela 2

R ₁	R ₂	R ₃	R	T. t. (°C)	Rač.			Nađ.		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
— CH ₃	H	H	CH ₃	295—297	60,15	5,37	4,39	60,52	5,16	4,53
— (CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	235—237	63,14	6,41	3,88	63,59	6,53	3,68
— (CH ₂) ₃ CH ₃	H	H	CH ₃	195—197	63,99	6,71	3,74	64,17	6,49	3,95
— (CH ₂) ₄ CH ₃	H	H	CH ₃	175—176	64,79	7,00	3,60	64,98	7,05	3,73
— (CH ₂) ₅ OH	H	H	CH ₃	284—286	58,45	5,49	4,01	58,27	5,21	3,89
— CH ₂ —CH=CH ₂	H	H	CH ₃	251—253	62,60	5,55	4,06	62,57	5,63	4,26
— CH ₂ —C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	205—206	66,82	5,36	3,55	66,41	4,92	3,92
— NH ₂	NH ₂	H	CH ₃	215	56,24	5,03	8,76	55,92	5,20	8,63
— CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	H	CH ₃	300	58,61	5,79	8,04	58,34	5,88	7,64
— CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	287	61,25	5,75	4,21	61,22	5,59	4,26

LITERATURA

1. T. N. Ghosh, A. Bose, A. Raychandhuri, *J. Indian. Chem. Soc.*, **38** (1961) 753.
2. G. M. Cingoliani, F. Guattieri, M. Pignini, *J. Med. Chem.*, **12** (1969) 531.
3. K. S. Krishna Mohan Rao, N. N. Subba Rao, *Curr. Sci.*, **33** (1964) 614.
4. V. N. Gupta, *J. Sci. Ind. Res.*, **20** (1961) 300.
5. D. N. Robertson, K. P. Link, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 1883.
6. Z. Prohaska, *Chem. Listy.*, **47** (1953) 59.
7. R. V. Desai, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 5251.
8. M. G. Patel, S. Sethna, *J. Indian. Chem. Soc.*, **39** (1962) 595.
9. N. Mohanty, K. K. Patnaik, M. K. Rout, *J. Indian. Chem. Soc.*, **45** (1968) 690.
10. M. Trkovnik, B. Bobarević, M. Kekić, N. Krtalić, *Z. Naturforsch.*, **28b** (1973) 373.

SUMMARY

Syntheses of the derivatives of polyhydroxycoumarines with amines

M. Kekić and M. Trkovnik

The Mannich bases of the 4,7-dihydroxy-8-methylcoumarine, 4,7-dihydroxy-5-methylcoumarine, 4,7-diacetoxy-8-methylcoumarine and 4,7-diacetoxy-5-methylcoumarine with primary and secondary amines and diamines have been synthesized.

INSTITUTE OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received November 12, 1975.

NEKI KONDENZACIONI PRODUKTI PIROL-2-ALDEHIDA SA AROMATSKIM AMINIMA

B. Bobarević, I. D. Gaon

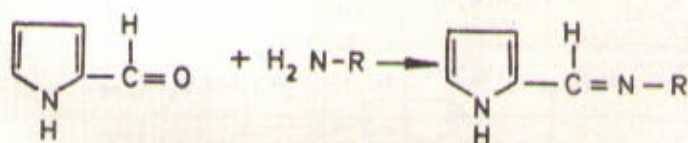
Primljeno 24. oktobra 1976.

INSTITUT ZA MEDICINSKU HEMIJU U. M. C. I HEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATICKOG FAKULTETA UNIVERZITETA SARAJEVO, SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Privedeni su azometini pirol-2-aldehida kondenzacijom sa aromatskim aminima. Sa hidrazidom acetatne kiseline dobijen je hidrazon, sa metionin-hidroksilaminom priveden je nitron, a sa azinom barbiturne kiseline i benzil-monohidrazonom dobiveni su azini.

Nastavljajući naša istraživanja na području pirol-2-aldehida^{1, 2, 3, 4} koji se po svojoj reaktivnosti razlikuje od drugih aldehida, zapazili smo neke daljnje osobenosti u hemijskom i farmakološkom pogledu.⁵

U ovom radu smo privedili azometine pirol-2-aldehida i njihove soli reakcijom sa aromatskim aminima.

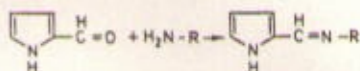


Preliminarna bakteriološka ispitivanja su pokazala da neki piralazometini sa nitro grupom i hlorom kao supstituentima posjeduju bakteriocidna svojstva.


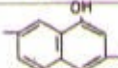
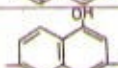
Sličnost u konstituciji sa antibiotikom piral-nitrin-om⁶ koji je hemijski 3-Cl-4-(2-nitro-3-hlorofenil)-pirol, daje vjerovatno objašnjenje bakteriocidnog djelovanja ovih supstituisanih azometina pirol-2-aldehida.

Azometini su privedeni u etanolu na sobnoj temperaturi, postupak a.) Azometini koji su se osmoljavali privedeni su u obliku soli, postupak b.) (Tablica I.)

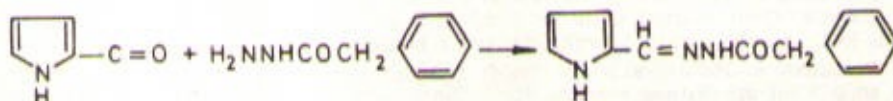
TABLICA I



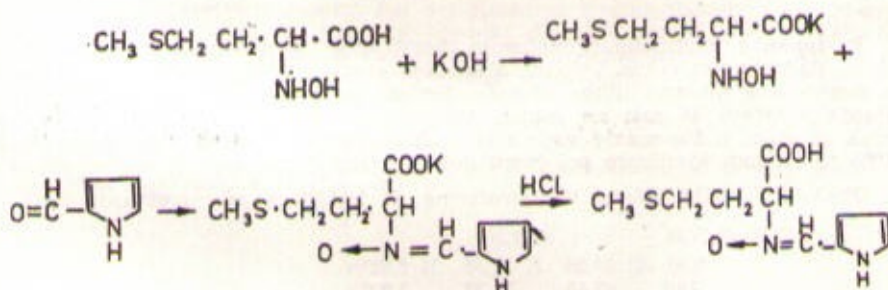
RED. BR.	R	BRUTO FORMULA	MOL. TEŽ.	T. t.	ISK. %	C %	H %	N %
						RAČ. NAB.	RAČ. NAB.	RAČ. NAB.
I		$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	289.74	201	81.90	52.26 52.42	5.07 4.87	9.03 9.26
II		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$	230.34	205	85.00	52.55 52.28	4.38 4.35	12.15 12.12
III		$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$	278.52	191	69.44	56.01 56.00	5.37 5.38	10.08 10.10
IV		$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$	278.52	105	72.26	56.01 55.93	5.37 5.39	10.08 10.23
V		$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$	278.52	185	78.30	56.01 56.20	5.37 5.36	10.08 10.21
VI		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	217.18	240	75.00	50.22 49.89	4.21 4.73	9.76 9.63
VII		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$	250.72	135	73.90	57.49 57.37	4.42 4.63	11.20 11.18
VIII		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	223.72	205	81.00	64.75 64.94	4.97 4.89	12.55 12.73
IX		$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	241.16	213	51.45	54.77 54.22	4.18 4.05	11.68 11.63
X		$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	241.16	135	59.09	54.77 53.98	4.18 4.20	11.68 11.35
XI		$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	241.16	60	59.10	54.77 54.56	4.18 4.09	11.68 11.14
XII		$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Cl}$	220.00	100	50.50	60.00 59.73	4.09 3.98	12.72 12.90
XIII		$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$	251.67	214	60.5	52.49 52.38	4.00 4.01	20.17 20.38
XIV		$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$	251.67	220	30.00	52.49 52.40	4.00 4.02	20.17 20.42
XV		$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{HCl}$	296.67	177	44.60	44.93 44.88	2.71 2.76	18.86 18.97
XVI		$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	259.20	200	96.40	50.95 50.77	4.28 4.10	10.42 11.00

RED. BR.	R	BRUTO FORMULA	MOL. TEŽ.	T. T.	ISK. %	C %		
						RAČ. NA D.	RAČ. NA P.	RAČ. NA R.
XVII		$C_{15}H_{12}O_3N_2S$ $\cdot 1/2 H_2O$	309.09	260	96.90	58.29 58.27	4.23 4.07	9.06 9.03
XVIII		$C_{15}H_{12}O_4N_2S$ $\cdot 2 H_2O$	352.32	300	89.90	51.14 51.10	4.58 4.56	7.97 7.89
XIX		$C_{15}H_{12}O_4N_2S$ $1/2 H_2O$	352.32	300	89.90	55.38 55.36	4.03 4.01	8.62 8.59

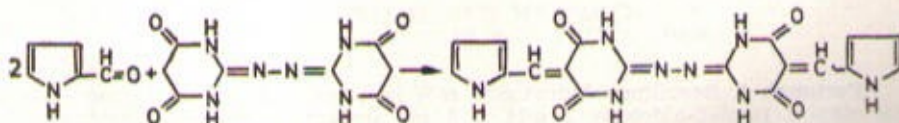
Hidrazon je priređen iz hidrazida fenilacetatne kiseline i pirol-2-aldehida uz prisustvo acetatne kiseline, postupak c.)



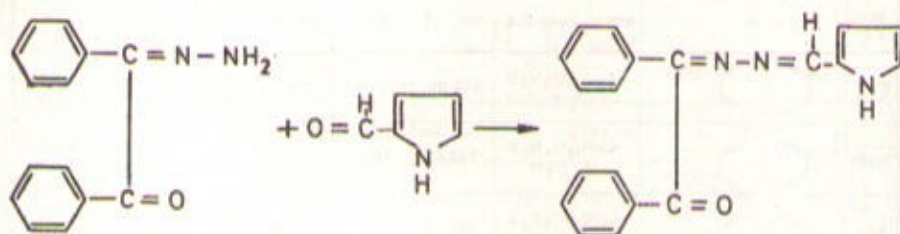
Metionin hidroksilamin u obliku kalijeve soli u reakciji sa pirol-2-aldehidom zakiseljavanjem sa hloridnom kiselinom daje nitron (postupak d.)



Sa azinom barbiturine kiseline⁷ pirol-2-aldehid reaguje sa slobodnom metilenskom grupom azina barbiturine kiseline. Za očekivati je da će pokazati neka svojstva barbituril-piril-metina⁸ (postupak e.)



Sa benzil-monohidrazonom pirol-2-aldehid daje monoazin (postupak f.)



EKSPERIMENTALNI DIO

Postupak a. Pirol-2-aldehid (2mM) i 2mM odgovarajućeg aromatskog amina otope se u 5 ml etanola. Reakciona smješa se miješa 1/2 sata pri čemu padaju žuti kristali koji se odfiltriraju i prekrystališu iz etanola.

Postupak b. Pirol-2-aldehid (2mM) i 2 mM odgovarajućeg amina otope su u 5 ml etanola. Ovoj otopini doda se 1 ml HCl pri čemu uz miješanje padaju žuti kristali koji se odfiltriraju i prekrystališu iz etanola.

Postupak c. Pirol-2-aldehid (2mM) i 2 mM hidrazida fenil-acetatne kiseline otope se u 5 ml apsolutnog etanola. Reakcionoj smješi se doda jedna kap glacijalne acetatne kiseline i zagrijava uz povratno hadilo 15 minuta. Hlađenjem padaju žuti kristali koji se prekrystališu iz etanol/voda 1:1. T. t. 223° C. Prinos 79%.

Anal.: 4,356 mg supst.: 11,484 mg CO₂, 2,412 mg H₂O
3,372 mg supst. 0,498 ml N₂ (705 mm Hg 23° C)

C₁₀H₁₀ON₂ (227,11) rač.: C 68,73 N 6,16 H 18,50%
nad.: 68,72 6,14 18,49%

Postupak d. Metioninhidroksilamin (5mM) otopi se u 5 ml apsolutnog etanola kome se doda ekvivalentna količina alkoholne otopine KOH i otopina pirol-2-aldehida (5mM) u 5 ml apsolutnog etanola. Smješa se zagrije na vodenj kupelji do ključanja i ostavi 48 sati na sobnoj temperaturi. Etanol se u vakuumu otpari. Ostatak se otopi u što manje vode i ekstrahira eterom. Vodena otopina se zakiseli sa 10% hloridnom kiselinom pri čemu dolazi do taloženja.

Prekrystalizacija vršena iz hloroforma. T. t. 137° C, prinos 68%.

Anal. C₉H₁₁O₂N₂S (242,30)
Rač. C 49,56 N 11,56 H 5,82%
Nad. 49,43 11,32 5,80%

Postupak e. Pirol-2-aldehid 2 mM i azin barbiturne kiseline 1 mM otope se u 10 ml apsolutnog etanola. Reakcija teče već na hladno, pa se reakciona smješa zagrijava na vodenj kupelji 5—10 minuta. Prekrystalizacija vršena iz etanol/voda 1:1. T. t. preko 350° C, prinos 63%.

Anal. C₁₄H₁₄O₂N₂ (410,09)
Rač. C 52,71 N 27,58 H 3,44%
Nad. 52,17 27,05 3,35%

Postupak f. Benzilmonohidrazon 1 mM se otopi u 5 ml apsolutnog etanola i doda otopini pirol-2-aldehida 1 mM u 5 ml apsolutnog etanola. Otopina požuti, dodatkom vode nastaje smola koja obradom sa petroleterom prelazi u kristale.

Prekristalizacija vršena iz etanola T. t. 210° C, prinos 46%.

Anal. $C_{12}H_{15}ON_3$ (301).

Rač.	C 71,79	N 13,95	H 4,98%
Nad.	69,30	13,24	5,07%

LITERATURA

1. M. Deželić, B. Bobarević, *Glasnik hemičara i tehnologa NR BiH*, **7** (1958) 5.
2. M. Deželić, B. Bobarević, *ibid* **10** (1961) 5.
3. B. Bobarević, M. Deželić, i V. Jovanović-Kapetanović *ibid* **11** (1962) 79.
4. M. Deželić, B. Bobarević, *Croat. Chem. Acta*, **34** (1962) 71.
5. B. Bobarević, S. Huković, M. Deželić, *Bull. Sci. Tom*, **7**, 3 (1962) 64.
6. P. J. Umrphy i T. L. Williams, *Journal of Med. Chem.*, **2** (1972).
7. V. M. Vredenskã, A. J. Zvolevska, *Him. Heterocikl. Soed.*, (1970) 95—96.

ZUSAMMENFASSUNG

Einige Kondenzationsprodukte des Pyrrol-2-aldehyds mit aromatischen Aminen

B. Bobarević, I. D. Gaon

Pyrrol 2-Aldehyd wurde mit aromatischen Aminen kondensiert. Dabei entstehen gelb gefärbte Azomethine. Pyrrol-2-aldehyd reagiert mit allen aromatischen Aminen in äthylalkoholischer Lösung oder durch HCl Zugabe im äquimolekularen Verhältniss bei Zimmertemperatur. Bei der Reaktion Pyrrol-2-aldehyd mit Phenyl-essigsäure bekommt man als Reaktionsprodukt die Hydrazonen. Pyrrol-2-aldehyd wurde mit Methioninhydroxylamin kondensiert. Es entsteht Nitron. Mit Azinen des Barbitursäure und Benzilmonohydrason erlangt man Azine.

INSTITUT FÜR MED. CHEMIE U. M. C.
UND INSTITUT FÜR CHEMIE NATURWISSEN-
SCHAFTLICHE FAKULTÄT, UNIVERSITÄT
SARAJEVO, SARAJEVO, BOSNIEN UND
HERZEGOWINA, JUGOSLAWIEN.

Eingegangen am 24. October 1976.

SINTEZA OKSAZOLA I KARBOKSIMETIL DERIVATA 3-AMINO-4-HIDROKSIKUMARINA

M. Trkovnik, M. Kuleš, B. Bobarević

Primljeno 26. decembra 1976.

LABORATORIJ ZA ORGANSKU KEMIJU, TEHNOLOŠKI FAKULTET
BANJA LUKA, UNIVERZITET BANJA LUKA
INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

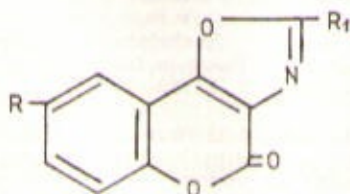
Sintetizirani su 2-metil-8-klor-4-okso-4H-(1) benzpirano (3,4-d) oksazol iz 3-amino-4-hidroksi-6-halogen — kumarina u prisustvu anhidrida octene kiseline. Isti spojevi se dobivaju iz 3-arilidenamino-4-hidroksi-6-halogenkumarina ukoliko se ciklizacija provodi u anhidridu octene kiseline. Provođenjem ciklizacije u nitrobenzenu dobivaju se 2-aril-kumarino — (3 : 4) oksazoli.

Iz 3-amino-4-hidroksikumarina i 3-amino-4-hidroksi-6-klorkumarina sa monokloroctenom kiselinom uz natrijev karbonat dobiveni su N,N-karboksimetil-3-aminokumarini. Esterifikacijom sa etanolom dobiveni su odgovarajući esteri.

Radi svoje sličnosti sa antibiotikom novobiocinom, koji predstavlja derivat 3-amino-4, 7-hidroksi-8-metil-kumarina, derivatima 3-amino-4-hidroksikumarina se u posljednje vrijeme posvećuje dosta pažnje.¹⁻⁴

K. Mohan i Subba Rao⁵ su našli da neki N-alkil i N-aril supstituirani 3-amino-4-hidroksikumarini kao i 2-supstituirani kumarino-(3 : 4) oksazoli pokazuju baktericidno i fungicidno djelovanje.

Kako su F. Aradt i suradnici⁶ pokazali, 3-amino-4-hidroksikumarin u anhidridu octene kiseline daje 2-metil-4-okso-4H (1) benzpirano (3,4-d) oksazol (I a). Na isti način mi smo priredili 2-metil-8-klor-4-okso-4H (1) benzpirano (3,4-d) oksazol (I b) i 2-metil-8-brom-4-okso-4H-(1) benzpirano (3,4-d) oksazol (I c).



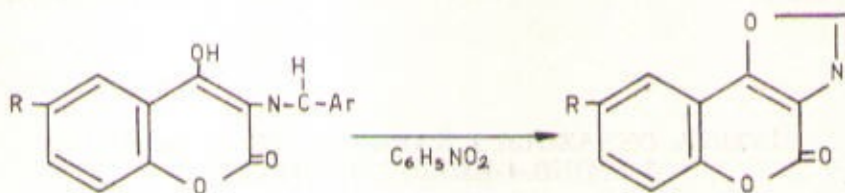
I. a. $R = H, R_1 = CH_3$

b. $R = Cl, R_1 = CH_3$

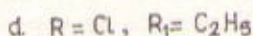
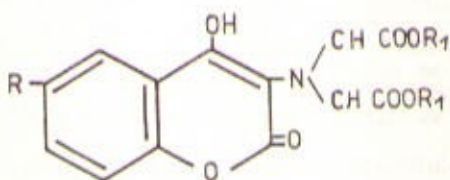
c. $R = Br, R_1 = CH_3$

2-Aril-kumarino-(3 : 4) oksazoli dobiveni su refluksiranjem 3-amino-4-hidroksikumarina sa aromatskim aldehidima u nitrobenzenu.⁷

Mi smo našli da se isti ovi spojevi mogu dobiti iz azometina 3-amino-4-hidroksikumarina ukoliko se reakcija provodi u nitrobenzenu.



Na ovaj način iz 3-arilidenamino-4-hidroksi-6-halogenkumarina dobiveni su 2-aril-8-halogen-4-okso-4H-(1) benzpirano (3,4-d) oksazol (I d). Ukoliko se reakcija ciklizacije provodi u anhidridu octene kiseline tada umjesto 2-aril-kumarino-(3:4) oksazola nastaje uvijek 2-metil-kumarino-(3:4) oksazol, pri čemu dolazi do otcjepljenja aromatskog aldehyda (I a, I b i I c).



3-Amino-4-hidroksikumarin i 3-amino-4-hidroksi-6-klorkumarin sa monokloroocetenom kiselinom uz natrijev karbonat daju N,N-karboksimetil-3-aminokumarine (II a i II c), koji esterifikacijom u apsolutnom etanolu uz HCl daju odgovarajuće estere (II b i II d).

EKSPERIMENTALNI DIO

2-metil-8-klor-4-okso-4H-(1) benzpirano (3,4-d) oksazol (I b)

A. 0,5 (2,36 m mola) 3-amino-4-hidroksi-6-klorkumarina zagrijava se u 10 ml anhidrida octene kiseline 2 sata pod povratnim hladilom. Reakciona smjesa se ulije u 200 ml ledene vode i ostavi preko noći u hladioniku. Talog se filtrira, prekrizalizira iz etanola, pri čemu se dobiju svjetlosivi kristali. T. t. 208—9° C. Prinos 0,33 g (58,5%).

B. 0,3 (1,01 m mol) 3-benzilidenamino-4-hidroksi-6-klorkumarina zagrijava se u 10 ml anhidrida octene kiseline 3 sata pod povratnim hladilom. Iz reakcione smjese, nakon hidrolize anhidrida octene kiseline sa vodom, dobiveni talog prekrizaliziran iz etanola ima t. t. 208—9° C. Prinos 0,17 g (71,5%). IR (KBr) 1745 (CO), 1580, 1595, 1490, 1210 cm⁻¹ nmr (DMSO) 2,64 (CH₃ s), 7,53—7,82 (arom., m).

Anal. računato na C₁₁H₉O₃NCl: C, 56,68; H, 2,57; N, 5,94%
nađeno : C, 56,79; H, 2,49; N, 5,70%

2-metil-8-brom-4-okso-4H-(1) benzpirano (3,4-d) oksazol (I c)

Postupak i reakcioni uslovi sinteze kao pod (I b—A). T. t. 188° C. Prinos 60,3%.

Anal. računato na $C_{11}H_8O_2NBr$: C, 47,20; H, 2,25; N, 5,01%
 nađeno : C, 47,36; H, 2,38; N, 4,92%

2-fenil-8-klor-4-okso-4H-(1) benzpirano (3,4-d) oksazol (I d)

0,4 g (1,34 m mola) 3-benziliden-amino-4-hidroksi-6-klorkumarina zagrijeva se 3 sata u 40 ml nitrobenzena na 150° C. Nakon destilacije nitrobenzena vodenom parom, zaostali talog se prekrystalizira iz etanola, pri čemu su dobiveni smeđi kristali. T. t. 165° C. Prinos 0,05 g (12%).

IR (KBr) 1776 (CO), 1630, 1605, 1550 i 1265 cm^{-1} .

Anal. računato na $C_{16}H_{10}O_2NCl$: C, 64,55; H, 4,70; N, 2,75%
 nađeno : C, 64,61; H, 4,39; N, 2,91%

N,N-karboksimetil-3-amino-4-hidroksikumarin (II a)

0,5 g (2,86 m mola) 3-amino-4-hidroksikumarina, 0,5 g (5,3 m mola) monokloroctene kiseline i 1 g (3,5 m mola) natrijum karbonata otopi se u 10 ml vode. Smjesa se grije 3 sata na uljnoj kupelji od 120—130° C. Talog dobijen zakiseljavanjem prekrystalizira se iz vode pri čemu su dobijeni bijeli kristali. T. t. 185—9° C. Prinos 0,8 g (75,8%).

IR (KBr) 3250 (OH), 2900 (—N=), 1730 (CO), 1600, 1550 i 1205 cm^{-1} ,
 nmr (DMSO) 3,79 (CH_2 , s), 4,00 (OH), 7,45—7,90 (arom., m), 9,70 (COOH), s.

Anal. računato na $C_{13}H_{11}O_7N$: C, 53,25; H, 4,77; N, 3,45%
 nađeno : C, 53,07; H, 4,91; N, 3,56%

N,N-karboksimetil-3-amino-4-hidroksi-6-klorkumarin (II c)

Postupak i reakcioni uslovi sinteze kao pod (II a). T. t. 196—7° C. Prinos 81%.

IR (KBr) 3342 (OH), 2920 (—N=), 1696 (CO), 1625, 1435 i 1230 cm^{-1} ,
 nmr (DMSO) 3,75 (CH_2 , s), 4,02 (OH), s), 7,22—7,71 (arom., m) i 7,95 (COOH), s).

Anal. računato na $C_{13}H_{11}O_7N$: C, 53,25; H, 4,77; N, 3,45%
 nađeno : C, 47,70; H, 4,18; N, 3,06%

Diester-N, N-karboksimetil-3-amino-4-hidroksikumarin (II b)

0,4 g (1,30 m mola) (II a) otopi se u 30 ml apsolutnog etanola i doda 3 ml koncentrirane solne kiseline. Na temperaturi vrenja zagrijeva se 2 sata, a nakon hlađenja dobiveni talog prekrystalizira se iz 50% etanola. Igljasti kristali t. t. 62—64° C. Prinos 0,31 g (65%).

IR (KBr) 3265 (OH), 2980 (—N=), 1740 (CO), 1720, 1685, 1620 i 1200 cm^{-1} .

Anal. računato na $C_{16}H_{13}O_7N$: C, 56,95; H, 5,64; N, 4,17%
 nađeno : C, 56,98; H, 5,50; N, 4,20%

Diester-N, N-karboksimetil-3-amino-4-hidroksi-6-klorkumarin (II d)

Postupak i reakcioni uslovi sinteze kao pod (II b). T. t. 175—8° C. Prinos 89%.

IR (KBr) 3062 (OH), 2980 (—N=), 1752 (CO), 1723, 1628 i 1295 cm^{-1} .

Anal. računato na $C_{17}H_{13}O_7NCl$: C, 52,90; H, 4,70; N, 3,69%
 nađeno : C, 53,11; H, 4,41; N, 3,59%

LITERATURA

1. K. Folkers, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 6404.
2. M. Deželić, M. Trkovnik, R. Ivanović, J. Grujić-Vasić, *Glas. hem. tehnol. BiH*, **12** (1963) 117.
3. Deželić, M. Trkovnik, B. Kamhi, *Glas. hem. tehnol. BiH*, **15** (1967) 256.
4. M. Deželić, M. Trkovnik, *Compt. Rend.*, **32** (1967) 256.
5. K. S. R. Krishna Mohan Rao, N. V. Subba Rao, *Indian. J. Chem.*, **3** (1965) 522.
6. F. Arndt, Z. Loewe, R. Un, E. Ayca, *Chem. Ber.*, **84** (1951) 319.
7. K. S. Krishna Mohan Rao, N. V. Subba Rao, *Current. Sci.*, **33** (1964) 614.

ZUSAMMENFASSUNG

Synthesen des Oxazols und Carboxymethyl Derivaten des 3-Amino-4-hydroxycumarins

M. Trkovnik, M. Kuleš, B. Bobarević

Es wurden 2-Methyl-8-chlor-4-oxo-4-H(1)-benzpyrano(3,4-d) oxazol, 2-Methyl-8-brom-4-oxo-4-H(1)-benzpyrano(3,4-d) oxazol synthetisiert aus 3-Amino-4-hydroxy-6-halogencumarins in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Aus 3-Amino-4-hydroxycumarin und 3-Amino-4-hydroxy-6-chlor-cumarin mit Monochloressigsäure durch Zusatz von Natriumcarbonat N,N-carboxymethyl-3-amino-hydroxycumarins wurden synthetisiert.

LABORATORIUM FÜR ORGANISCHE CHEMIE
 TECHNISCHE FAKULTÄT BANJA LUKA; UNIVERSITÄT BANJA LUKA,
 UND INSTITUT FÜR CHEMIE, NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT, UNIVERSITÄT
 SARAJEVO, SARAJEVO, BOSNIEN UND HERZEGOWINA,
 JUGOSLAWIEN

Eingegangen am 26. December 1976.

PRIREĐIVANJE DERIVATA 2-ACETIL-PIROLA I SUPSTITUISANIH 3-ACETIL PIROLA: HIDRAZONA, NEZASIĆENIH KETONA I ALDOKETAZINA

B. Bobarević, M. Trković, I. D. Gaon

Prilježeno 16. decembra 1976.

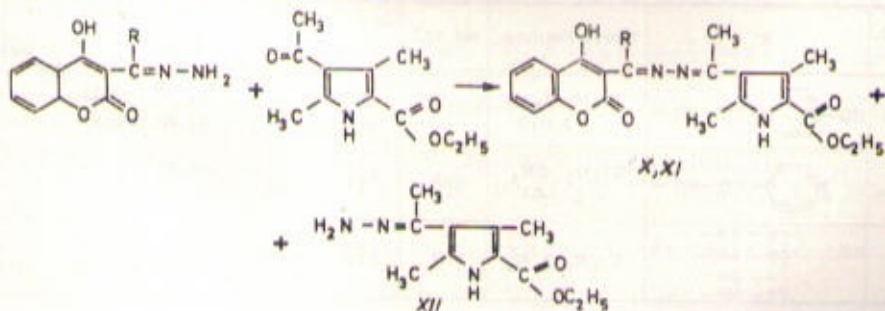
INSTITUT ZA MEDICINSKU HEMIJU U. M. C-a I INSTITUT ZA HEMIJU PRIRODNO-
-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U SARAJEVU, SARAJEVO
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Priređeni su hidrazoni 2-acetilpirola (piril-2-metil-ke-
tona) 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbotoksi-pirola, nezasićeni ke-
toni 2,4-dimetil-3-acetil-pirol-5-karbonske kiseline (halkoni),
kao i aldoketazini 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbotoksi-pirola.

Poznato je da mnogi heterociklični hidrazidi kao i hidrazoni poka-
zuju tuberkulostatsku aktivnost¹. Priređeni su hidrazoni pirol-2-alde-
hida^{2,3}. U ovom radu su priređeni hidrazoni iz 2-acetil-pirola. (Tabela I,
postupak a.) i 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbotoksi-pirola (Tabela II, postu-
pak b) i hidrazida p-oksi-benzojeve kiseline, hidrazida izonikotinske ki-
seline i hidrazida vinske kiseline.

Dobivanje hidrazona odvijalo se u alkoholnom mediju uz dodatak
glacijalne acetatne kiseline.

Nadalje su priređeni nezasićeni mješoviti ketoni (halkoni) reakci-
jom 2,4-dimetil-3-acetil-pirol-5-karbonske kiseline sa benzaldehidom,
p-dimetilamino-benzaldehidom i piperonalom. Reakcija se odvija u vo-
deno alkalnom mediju⁴ (Tablica III, postupak c.). Aldo-ketazine 2,4-di-
metil-3-acetil-5-karbotoksi-pirola smo priredili reakcijom ovog pirol ke-
tona sa hidrazonom-3-acetil-4-hidroksi kumarina⁵ i hidrazonom 3-formil-
-4-hidroksi kumarina⁶ u etilnom alkoholu uz dodatak glacijalne acetatne
kiseline. Istovremeno u reakciji je nastao i 2,4-dimetil-3-metil-hidrazon-
-5-karbotoksi-pirol. (postupak d).



EKSPERIMENTALNI DIO

Postupak a. 2-acetil-pirol (0,109 g) (1 mM) i 1 mM odgovarajućeg hidrazida otopi se u 15 ml etilnog alkohola uz dodatak 0,5 ml glacijalne acetatne kiseline i grije na vodenoj kupelji 3 sata. Hlađenjem i dodatkom vode padaju žuti kristali. Prekristalizacija je vršena iz etilnog alkohola.

Postupak b. Karbetoksi-pirol 0,41 g (2 mM) i 2 mM odgovarajućeg hidrazida otopi se u 20 ml etilnog alkohola uz dodatak 1 ml glacijalne acetatne kiseline. Reakciona smjesa se kuha na vodenoj kupelji 8 sati. Nakon hlađenja uz dodatak vode izdvajaju se žuto-smeđi kristali. Prekristalizacija vršena iz etilnog alkohola.

Postupak c. Dimetil-3-acetil-5-karbonska kiselina 0,25 g (1,5 mM) i odgovarajući aldehid (1,5 mM) rastvore se u 20 ml 10% NaOH (vodeni rastvor). Reakciona smjesa se na uljnoj kupelji kuha 1 sat. Nakon hlađenja padaju žuti kristali. Prekristalizacija je vršena iz etilnog alkohola i vode (1:1).

Postupak d. (X) U 10 ml etilnog alkohola otopljeno je 0,1 g hidrazon-3-formil-4-hidroksi-kumarina i 0,1 g supstituisanog acetil-pirola uz dodatak glacijalne acetatne kiseline. Reakciona smjesa se kuha na vodenoj kupelji 2 sata nakon čega padaju žuti kristali. T. t. 240° C. Iskorištenje 45%.

Anal.: 4,091 mg supst.: 9,477 mg CO₂, 1,785 mg H₂O
3,486 mg supst.: 0,329 ml N₂ (705 mm Hg, 23° C).

C₁₁H₁₀O₄N₂(395) rač.: C 63,80 N 10,63 H 5,33%
nađ.: 63,57 10,66 5,01%

Uparavanjem filtrata dobiju se svjetložuti kristali T. t. 137° C. (XII).

Anal.: 3,853 mg supst.: 8,357 mg CO₂, 1,794 mg H₂O
3,500 mg supst.: 0,635 ml N₂ (705 mm Hg, 23° C).

C₁₀H₁₁O₂N₂ (223) rač.: C 59,19 N 18,83 H 7,62%
nađ.: 59,21 18,75 7,47%

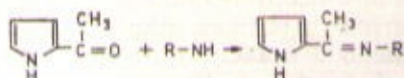
(XI) Hidrazon-3-acetil-4-hidroksi-kumarin 0,109 g (0,5 mM) i 0,1 g 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirola (0,5 mM) otopi se u 5 ml etilnog alkohola i grije na vodenoj kupelji 5 sati. Hlađenjem padaju žuti kristali T. t. 229° C. Iskorištenje 70%.




Anal.: 3,087 mg supst.: 7,034 mg CO₂, 1,557 mg H₂O
3,450 mg supst.: 0,283 ml N₂ (716 mm Hg, 20° C).

C₂₀H₂₀O₄N₂ (409) rač.: C 64,54 N 10,26 H 5,62%
nađ.: 64,23 9,98 5,50%

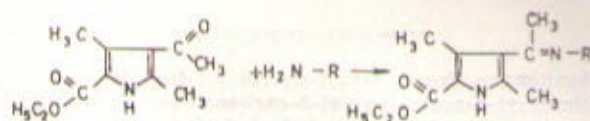
Uparavanjem filtrata dobije se jedinjenje XII.

TABLICA I



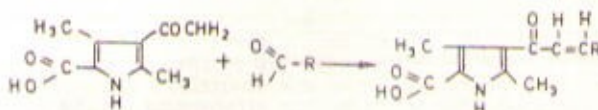
RED. BR.	R	BRUTO FORMULA	MOL. TEŽ.	T. t.	ISK. %	C %		
						RAČ. NAĐ.	H %	N %
I		C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N ₃ · 1/2 H ₂ O	252	251	67	62.15 62.03	5.15 4.98	16.66 16.34
II		C ₁₂ H ₁₂ ON ₄ · 2 H ₂ O	228	197	73	58.33 58.84	5.30 5.43	21.21 21.27
III		C ₁₆ H ₂₀ O ₄ N ₄	360	215	50	53.33 52.96	5.55 5.58	23.33 23.37

TABLICA II



RED. BR.	R	BRUTO FORMULA	MOL. TEŽ.	T. t.	ISK. %	C %		
						RAČ. NAD.	RAČ. NAD.	RAČ. NAD.
IV		$C_{18}H_{21}O_4N_3 \cdot H_2O$	343	196	67	59.27 59.01	5.53 5.48	11.63 11.72
V		$C_{17}H_{20}O_3N_4 \cdot H_2O$	328	230	70	58.96 58.89	6.35 6.34	16.18 16.09
VI		$C_{26}H_{36}O_6N_6 \cdot H_2O$	560	228	48	55.71 55.49	6.42 6.43	12.11 12.26

TABLICA III



RED. BR.	R	BRUTO FORMULA	MOL. TEŽ.	T. t.	ISK. %	C %		
						RAČ. NAD.	RAČ. NAD.	RAČ. NAD.
VII		$C_{16}H_{18}NO_3$	269.28	70	65	71.38 71.39	5.20 4.90	5.55 5.49
VIII		$C_{17}H_{20}N_2O_3$	300.00	61	60	58.00 67.86	8.98 9.21	6.66 6.70
IX		$C_{17}H_{15}NO_5$	313.00	103	62	65.17 65.25	4.48 4.71	4.79 4.75

LITERATURA

1. T. Kametani, Y. Yamamura, H. Uehida, *J. Pharm. Soc. Japan*, **72** (1952) 1093—6 of C. A. 1226 b (1953).
2. H. C. Byerman, J. S. Bontekol, W. J. van der Burg, W. L. C. Veer, *Rev. trav. Chim. Naderl.*, **73** (1954) 109.
3. B. Bobarević, M. Deželić i V. Jovanović-Kapetanović, *Glas. Hem. i Teh. NR BiH*, **11** (1962) 79.
4. B. Bobarević, M. Deželić i V. Midović, *ibid* **12** (1963) 111.
5. M. Trkovnik, B. Bobarević, R. Đurić i V. Runić, *Acta Pharm. Jug.*, **23** (1973) 177.
6. B. Bobarević, M. Trkovnik, V. Knez, V. Jovanović, *Ac. Ph. Jug.*, **21** (1971) 79.

ZUSAMMENFASUNG

Einige Verbindungen des 2-Acetyl-pyrrol 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrols und 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-carbonsäure: Hydrazone, ungesättigte Ketone und Aldo-ketazine.

B. Bobarević, M. Trkovnik, und I. D. Gaon

2-Acetyl-pyrrol und 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbätoxypyrrol wurden mit Hydraziden des p-Oxybenzoesäure, Isonicotinsäure und Weinsäure kondensiert und Hydrazone dargestellt.

Durch Kondensation des 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbonsäure mit Benzaldehyd, p-Dimethylamino benzaldehyd und Piperonal bekommt man ungesättigte Ketone.

2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbätoxypyrrol mit Hydrazonen des 3-Formyl-4-hydroxicoumarin und 3-Acetyl-4-hydroxicoumarin in Anwesenheit von Eisessig zu den Aldo-ketazinen kondensiert wird.

INSTITUT FÜR MED. CHEMIE UMC UND
TEHNISCHE FAKULTÄT BANJA LUKA,
UNIVERSITÄT BANJA LUKA

Eingegangen am 16. December 1976.

**BRZINA IZLUČIVANJA RESORBOVANOG $C^{32}S_2$, DISAJNIM
PUTEVIMA I TUMAČENJE MEHANIZMA IZDVAJANJA
ANORGANSKIH SULFATA U URINU PRI TROVANJU
UGLJENDISULFIDOM**

S. Kuljak

Primljeno 26. decembra 1976.

ZAVOD ZA ZDRAVSTVENU ZAŠTITU ŽELJEZNICARA BIH SARAJEVO

Prisustvo CS_2 u »Insta Gelu« Packard kao scintilatoru snažno prigušuje scintilacije mekanog beta zračenja ^{32}S ali ako se CS_2 prevede u ksantogenat ^{32}S nema efekata prigušivanja. U radu je utvrđena ukupna apsorbcija para CS_2 inhalacijom i relativne količine CS_2 koje se izluče ekspiracijom. Brzina eliminacije CS_2 ekspiracijom pokazuje eksponencijalnu ovisnost od vremena. Prvi sat se ekspiracijom izluči oko 52%, za dva sata oko 59%, a za četiri sata oko 62,6% CS_2 . Od ukupno apsorbovane količine ekspiracijom se izluči oko 63% $C^{32}S_2$, dok ostatak zaostaje u organizmu, stupa u hemijske reakcije i postepeno se izlučuje u formi metabolita.

U radu je, također, potvrđeno da se nakon trovanja sa CS_2 i Na-dietilditiokarbamatom izlučuju signifikantno veće količine anorganskih sulfata u urinu. U prva 24 časa nakon injiciranja Na-dietilditiokarbamata oko 40% ove supstance se izluči u urinu kao anorganski sulfat. U radu se tumači da mehanizam biohemijskih procesa, pri trovanju ugljendisulfidom, koji vodi ka povećanom izlučivanju sulfata u urinu ide na taj način što CS_2 stupa u reakciju sa primarnim aminima gradeći ditiokarbamate. Ditiokarbamati se u prisustvu glutaciona, CoA i penicilamina razgrađuju uz izdvajanje H_2S koji se oksidiše do sulfata i izlučuje u urinu.

UVOD

Problem apsorpcije, biotransformacija i eliminacije udahnutih para CS_2 u živom organizmu istraživali su mnogi autori. Prema Teisingeru¹ u prvih 15 minuta ekspozicije oko 80% inhaliranog CS_2 se apsorbuje. Slične rezultate da se u početku ekspozicije kod ljudi u organizmu apsorbuje 70—90% CS_2 dobio je Souček². Petrović i Đurić³ su dobili rezultate iz kojih se vidi da se za prvih 60 minuta ekspozicije parama CS_2 postiže zasićenje u krvi, a da od ukupno apsorbovane količine u organizmu zaostaje od 46,5—48,5% CS_2 . Tragovi CS_2 se mogu naći u krvi eksponiranih radnika 80 sati nakon prestanka ekspozicije u industriji viskoze⁴. Me-

đutim, najveći dio slobodnog CS_2 eliminiše se između dvije smjene u vremenu od 16 časova⁵. Souček⁶ zaključuje da se 10—30% apsorbovanog CS_2 eliminiše izdisanjem, a manje od 1% u urinu, dok 70—90% zaostaje u organizmu i podliježe biotransformacijama.

Petrović i Vukelić⁷ na simpozijumu u Loznici iznose rezultate prema kojima se 56% CS_2 izluči iz organizma ekspiracijom. Demus⁸ je eksperimentalno potvrdio da brzina apsorpcije CS_2 u plućima, u zavisnosti od koncentracije i vremena odgovara geometrijskom nizu, tj. pokazuje eksponencijalnu ovisnost. Autor zaključuje da apsorpcija CS_2 u plućima ima logaritamsku zakonitost s tim što se u prvih pet minuta apsorbuje 65% CS_2 , što je u saglasnosti sa rezultatima Teisingera¹ i Součeka². Pomoću diferencijalnog i integralnog računa, uzimajući u obzir poznate volumene krvi, kao i udahnutog i izdahnutog vazduha, u jedinici vremena, Demus⁸ je ukazao na mogućnost izračunavanja apsorbovane i ekspiracijom izlučene količine, kao i dijela CS_2 koji podliježe metabolizmu, na bazi jednačina koje su dali Souček i Pavlekova⁴.

Mc Kee i saradnici⁹ su ustanovili da se u početnoj fazi biotransformacija CS_2 , u organizmu, javlja povećano izlučivanje ukupnih sulfata u urinu. Abramova¹⁰ je našla da se nakon trovanja ugljendisulfidom u urinu izlučuju povećane količine anorganskih sulfata. Međutim, mehanizam biohemijskih procesa, način nastajanja i izlučivanja anorganskih sulfata u urinu nakon trovanja ugljendisulfidom nisu potpuno razjašnjeni. Mnogi autori smatraju da sulfati nastaju na taj način što se najprije stvara H_2S iz sulfhidrinskih grupa pomoću enzimskog desulfhidraznog sistema, koji se u daljem toku metabolizma oksidiše do sulfata¹¹. S druge strane sulfati se normalno izlučuju u urinu prema poznatom metabolizmu cisteina¹². Mi smo u jednom ranijem radu pokazali da H_2S može nastati i *in vitro* iz CS_2 i nekih spojeva koji u molekulima imaju sulfhidralne grupe, kao što su glutation (GSH), Co enzim A (CoA) i penicilamin (PA)¹³. Isto tako H_2S se stvara *in vitro* iz ditiokarbamata (DC) s jedne strane i GSH, CoA i PA sa druge strane¹⁴. Poznato je da CS_2 , *in vitro*, stupa u reakciju sa primarnim aminima pri čemu se grade DC⁶. Nastajanje DC, *in vivo*, nakon trovanja sa CS_2 potvrdio je Yoshida¹⁵. Kada se čovjeku injicira 2 gr antabusa markiranog sa ³⁵S nakon 6 časova 1/3 radioaktivnog ³⁵S se nalazi u plazmi u formi metabolita dietilditiokarbamata (DDC)¹⁶. Antabus, *in vitro*, u prisustvu GSH prelazi u DDC¹⁷. Prvi dan nakon davanja antabusa 50% od injicirane doze izluči se u mokraći u vidu anorganskih sulfata, a za 6 dana 80%¹⁸. U toku 24 sata, nakon trovanja životinja sa $C^{35}S_2$ značajna količina ³⁵S izluči se u urinu kao anorganski sulfat¹⁹.

Budući da GSH signifikantno zaštićuje životinje trovane ugljendisulfidom, kao što smo to ranije pokazali²⁰, kao i da se DC u prisustvu GSH razgrađuju do H_2S i odgovarajućeg izotocijanata¹⁹, u ovom radu smo htjeli eksperimentalno provjeriti efekte i mehanizme izlučivanja anorganskih sulfata u urinu životinja trovanih ugljendisulfidom i DC. S druge strane, htjeli smo provjeriti teoretska razmatranja Demusa⁸, kao i Součeka i Pavlekove⁴, u pogledu raspodjele CS_2 resorbovanog u organizmu i dopune postojeći radovi koji tretiraju probleme trovanja ugljendisulfidom u industriji viskoze.

EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenje aktiviteta ³⁵S vršeno je pomoću tečnog scintilacionog brojača »TRI CARB SCINTILATION SPECTROMETER« A-2211 PACKARD, to je vrlo osjetljiv instrument prvenstveno namjenjen za mjerenje mekanog beta zračenja. Efikasnost instrumenta za ³⁵S iznosi 42%. Period brojanja je uzet tako da statistička greška bude manja od 1% (uzorci su davali broj impulsa reda veličine 10⁴ do 10⁶ dzg/min.). Kao tečni scintilator upotrebljen je Insta Gel firme Packard koji da je optimalnu efikasnost za uzorke ovakve vrste.

Prije nego što je počelo ispitivanje apsorpcije i brzine izlučivanja resorbovanog CS₂, ispitano je stepen prigušivanja scintilacija mekanog beta zračenja ³⁵S poznatog intenziteta u različitim sredinama u Insta Gelu.

Životinje su trovane parama C³⁵S₂, u posebno uređenoj komori za trovanje²⁰. Ispiralice sa tečnim C³⁵S₂, na ulaznoj struji vazduha potopljena je u posudu sa vodom radi održavanja ujednačene temperature. Na suprotnoj strani komore cijev za izlaznu struju vazduha povezana je sa dvije ispiralice, (čiji su filteri od sinter stakla) u seriji u kojima se nalazi po 50 ml. 50% KOH u alkoholu, koji kvantitativno veže CS₂ u formi ksantogenata, sa mjeracom protoka i vakuum pumpom. Sistem komora za trovanje je serijski povezan i hermetički zatvoren te ima konstantan protok para CS₂. Hemijska analiza CS₂ urađena je po metodi Jacobs²¹. Određivanjem ukupne količine CS₂, odnosno broja dzg/min. ³⁵S, u konstantnom vremenu i broja pručenih litara vazduha dobijene su srednje koncentracije C³⁵S₂, u mg/l.

U eksperimentu smo imali 8 grupa životinja. Količine resorbovanog C³⁵S₂, određene su u komori za trovanje na taj način što je sistem prvo izbaždaren i podešen za ravnomjeran protok vazduha. Zatim je kroz praznu komoru za trovanje provlačen vazduh sa parama C³⁵S₂, u osam navrata po jedan sat. Isti postupak je provoden sa osam grupa životinja. Iz razlika srednjih vrijednosti broja dzg/min. ova dva eksperimenta određena je količina resorbovanog C³⁵S₂. Brzina i procenti izlučivanja C³⁵S₂, putem ekspiracije mjereni su na taj način što su životinje nakon trovanja od jedan sat ostavljene u komori (iz koje je isključen dovod pare C³⁵S₂) još 4 sata. Ekspiracijom izlučeni C³⁵S₂, hvaćen je u apsorberima koji su mjenjani svaki sat i u njima je određivan broj dzg/minut.

U eksperimentima za određivanje sulfata u urinu imali smo 6 grupa po 9 štakora, prosječne tjelesne težine 162 gr (težine štakora su se kretale od 150 do 173 gr). Prva pokusna grupa trovana je parama CS₂ koncentracije 1.800 mg/m³ tokom 30 minuta. Zatim su životinje postavljene u 9 aparata za sakupljanje 24 časovnog urina. Druga pokusna grupa primila je 300 mg/kg i. p. NaDDC i 100 mg/kg i. p. GSH i životinje su postavljene u aparate za sakupljanje 24 časovnog urina. Treća pokusna grupa primila je 300 mg/kg i. p. NaDDC i 100 mg/kg i. p. A i životinje su postavljene u aparate za sakupljanje 24 časovnog urina. Istovremeno su u aparate za sakupljanje 24 časovnog urina postavljene kontrolne grupe štakora koje su primile isti volumen fiziološke otopine i. p. U svim sakupljenim urinima određena je količina anorganskih sulfata po metodi Milton and Waters²².

REZULTATI

Prethodna ispitivanja prigušivanja scintilacija mekanog beta zračenja u različitim sredinama sa tečnim scintilatorom Insta Gelom pokazala su da CS₂ snažno guši scintilacije izazvane zračenjem ³⁵S (94 ± 5) dzg/min. Međutim, ekvivalentne vrijednosti aktiviteta ³⁵S vezanog u formi ksantogenata ³⁵S daju 140.000 ± 1.400 dzg/min. Budući da je C³⁵S₂ vezan kao ksantogenat u Insta Gelu davao stabilne i reproduktivne vrijednosti, u toku svih eksperimenata je preveden u ksantogenat ³⁵S.

Pošto je C³⁵S₂ preveden u stabilan spoj ksantogenata ³⁵S, koji ne prigušuje scintilacije mekanog beta zračenja u Insta Gelu, pristupilo se određivanju ukupno resorbovanog C³⁵S₂, inhalacijom pri jednokratnom trovanju životinja tokom 60 minuta.

Tabela 1.

Ova tabela pokazuje količine resorbovanog $CS_2(^{35}S)$ kod jednokratnog trovanja životinja u vremenu od 60 min. Kontrolna grupa: Označava ukupan broj dzg/min. $CS_2(^{35}S)$ provučenog kroz praznu komoru u vremenu od 60 minuta.

Pokusna grupa: Označava ukupan broj dzg/min. $CS_2(^{35}S)$ provučenog kroz komoru sa miševima u vremenu od 60 minuta.

Srednja vrijednost absorbovanog $CS_2(^{35}S)$ dX se dobije iz razlike ukupno provučenog CS_2 kroz praznu komoru i ukupno provučenog CS_2 kroz komoru sa miševima.

Proba	Broj uzoraka n	Srednja vrijednost broja dzg/min. ^{35}S $X \pm S. G.$	Srdnja vrijednost apsorbovanog CS_2 ^{35}S dX
Kontrolne grupe	8	61,392.375 \pm S. G.	
Pokusne grupe	8	57,678.837 \pm 195.448	3,713.538

Granice povjerenja za srednju vrijednost ukupnog absorbovanog CS_2 (^{35}S):
dX = 3,463.498 — 3,963.578

Rezultati eksperimenta pokazuju da je od ukupno provučenog $C^{35}S_2$, 61,400.000 \pm 320.000 dzg/min. kroz komoru za trovanje u organizmu životinja zaostalo 3,700.000 dzg/min. sa granicama povjerenja 3,460.000 — 3,960.000. Poznavanje količine ukupno resorbovanog $C^{35}S_2$, značajno je radi utvrđivanja brzine i relativnih količina $C^{35}S_2$, koji se izlučuju iz organizma ekspiracijom u nepromjenjenom obliku, odnosno, djela CS_2 , koji ne podliježe metabolizmu.

Tabela 2.

Izlučivanje relativnih količina absorbovanog CS_2 (^{35}S) putem ekspiracije u intervalima od 60 minuta, neposredno nakon prestanka trovanja.

Proba: Uzorc CS_2 (^{35}S) dobiveni ekspiracijom u vremenskim intervalima	Broj uzoraka n	Srednja vrijednost br. dzg/min. CS_2 (^{35}S) $X \pm S. G.$	Procenti izlučenog CS_2 (^{35}S) Rel. %
Od 1—60 minuta	8	1,921.300 \pm 14.505	51,7 ⁰ / ₀
Od 61—120 minuta	8	268.800 \pm 8.475	7,2 ⁰ / ₀
Od 121—180 minuta	8	107.800 \pm 3.467	2,9 ⁰ / ₀
Od 181—240 minuta	8	28.300 \pm 872	0,8 ⁰ / ₀

Ukupan relativni procenat absorbovanog CS_2 (^{35}S) izlučen ekspiracijom iznosi 62,6⁰/₀ za 4 sata neposredno nakon prestanka trovanja.

Iz tabele 2. se vidi da se u toku od četiri sata nakon prestanka trovanja iz organizma životinja izluči ekspiracijom 62,6⁰/₀ $C^{35}S_2$; od ukupno resorbovane količine. Brzina izlučivanja CS_2 putem ekspiracije pokazuje ekspanencijalnu zavisnost od vremena.

U eksperimentima ispitivanja mehanizma islučivanja sulfata u urinu nakon trovanja ugljendisulfidom pošlo se od pretpostavke da nastajanje sulfata ide preko DC¹³, odnosno, ide istim putem kao i razgradnja DC, *in vitro*, u prisustvu GSH, CoA ili PA.

Tabela 3.

Rezultati ispitivanja količine anorganskih sulfata u urinu nakon trovanja štakora parama CS₂, konc. 1.800 mg/m³ u vremenu od 30 minuta.

Grupe štakora	Broj štakora	Srednje vrijednosti anorganskih sulfata u urinu mg/24 časa		Signifikantnost razlika	
	n	X ± S. G.	t	K	P
Kontrola	9	4,51 ± 0,13			
Pokus	9	7,84 ± 0,30	10,15	16	je manje od 0,001

Rezultati eksperimenta pokazuju da se u urinu životinja trovanih parama CS₂ izlučuju značajno veće količine anorganskih sulfata nego u urinu kontrolne grupe štakora.

Rezultati tabele 3. potvrđuju nalaze Mc Kee¹⁰ i Abramove¹¹ da se pri trovanju ugljendisulfidom izlučuju signifikantno veće količine neorganskih sulfata u urinu u odnosu na kontrolnu grupu.

Budući da NaDDC sa GSH ili PA, *in vitro*, stvara H₂S na isti način kao i CS₂, sa GSH ili PA, postavlja se pitanje da li će ove supstance injicirane životinjama i. p. povećati sadržaj neorganskih sulfata u urinu.

Tabela 4.

Količine anorganskih sulfata u 24 časovnom urinu kod štakora kontrolne grupe i pokusne grupe koja je primila 300 mg/kg i. p. NaDEDC i 100 mg/kg GSH i. p. Rezultati su obrađeni po »t« testu.

Grupe štakora	Broj štakora	Srednja vrijednost anorganskih sulfata u urinu mg/24 časa.		Signifikantnost razlika	
	n	X ± S. G.	t	K	P
Kontrola	9	4,55 ± 0,34			
Pokus	9	17,01 ± 1,87	6,56	16	je manje od 0,001

Iz rezultata eksperimenta jasno se vidi da NaDEDC i GSH injicirani i. p. signifikantno povisuju sadržaj anorganskih sulfata u 24 časovnom urinu na nivou povjerenja P je manje od 0,001.

Tabela 5.

Količine anorganskih sulfata u 24 časovnom urinu kod štakora kontrolne grupe koja je primila 300 mg/kg i. p. NaDEDC i 100 mg/kg i. p. P.

Grupe štakora	Broj štakora	Srednja vrijednost anorganskih sulfata u rinu mg/24 časa.		Signifikantnost razlika	
	n	X ± S. G.	t	K	P
Kontrola	9	4,83 ± 0,92			
Pokus	9	15,76 ± 1,74	5,55	16	je manje od 0,001.

Rezultati eksperimenta pokazuju da NaDEDC i P injicirani i. p. signifikantno povisuju sadržaj anorganskih sulfata u urinu na nivou povjerenja P je manje od 0,001.

Iz rezultata tabela 4. i 5. jasno se vidi da NaDDC i GSH s jedne strane i NaDDC i PA sa druge strane injicirani i. p. signifikantno povisuju sadržaj neorganskih sulfata u 24 časovnom urinu na nivou povjerenja P je manje od 0,001. Ovi rezultati potvrđuju našu pretpostavku da mehanizam biohemijskih transformacija CS₂, koji vodi ka izlučivanju neorganskih sulfata u urinu, ide preko DC.

DISKUSIJA

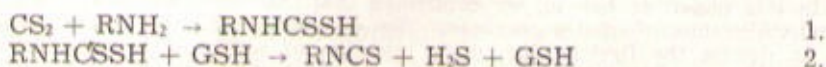
Izvođenje eksperimenata praćenja količine inhalacijom resorbovanog i ekspiracijom eliminisanog C³⁵S₂ u komori za trovanje životinja zahtjevalo je da se prethodno riješe problemi potpune kontrole i stabilnosti sistema, budući da je slobodni CS₂ u Insta Gelu snažno prigušivao scintilacije mekanog beta zračenja ³⁵S, problem je riješen na taj način što je C³⁵S₂ kvantitativno preveden u ksantogenat ³⁵S, koji ne pokazuje efekte prigušivanja scintilacija od zračenja ³⁵S u Insta Gelu.

Polazeći od radova Teisingera¹ i Součeka² da se u prvih 15 minuta inhalacije apsorbuje 80% CS₂, Petrovića i Đurića³ da se za 60 minuta inhalacije postiže potpuno zasićenje krvi sa CS₂, kao i od podataka prema Demusu⁴ da brzina apsorpcije u plućima odgovara geometrijskom nizu, ukupna količina CS₂ resorbovanog inhalacijom određena je u konstantnom vremenu od jednog sata. Rezultati ispitivanja ukupne količine resorbovanog CS₂ inhalacijom i brzine izlučivanja slobodnog CS₂ ekspiracijom relativno se dobro slažu sa teoretskim vrijednostima dobivenim računskim putem⁴. Prema Demusu⁴ za prvih pet minuta ekspiracijom se izluči 35% CS₂, a nakon 5 sati eliminacija je potpuna sa ukupno 65% izlučenog CS₂. U našim eksperimentima za prvih 60 minuta se izluči 51,7%, a za 4 sata 62,6%. Brzina izlučivanja slobodnog CS₂ ekspiracijom pokazuje eksponencijalnu ovisnost od vremena. Imajući u vidu da se za 4 sata izluči 62,6% CS₂ putem ekspiracije, kao i da brzina izlučivanja pokazuje eksponencijalnu ovisnost, može se tvrditi da više od 30% CS₂ zaostaje u organizmu i učestvuju metabolizmu.

Mehanizam biotransformacija CS₂ koji vodi izlučivanje sulfata u urinu nije potpuno razjašnjen. Povećano izlučivanje neorganskih sulfata u urinu, osim kod trovanja sa CS₂^{9,10}, zapaženo je i kod davanja antabusa koji se u organizmu razlaže do DDC¹⁸. Naši rezultati, tabela 4. i 5., pokazuju da su količine neorganskih sulfata u urinu kod životinja kojima je injiciran NaDDC i GSH ili NaDDC i PA, visoko signifikantno povećane u odnosu na kontrolno grupe štakora što je u saglasnosti sa nalazima Eldarna¹⁹.

U principu postoje dva moguća načina djelovanja CS₂ koji dovode do izlučivanja sulfata u urinu. U jednom slučaju CS₂ svojim toksičnim djelovanjem može da izazove razgradnju proteina i drugih spojeva koji u molekuli imaju sulfhidrilne grupe i da po poznatom metabolizmu cisteina dovede do izlučivanja sulfata u urinu. U drugom slučaju, postoji mogućnost da se CS₂ učestvujući neposredno u procesu biotransformacija izlučuje u urinu u formi neorganskih sulfata. Budući da se atomi ³⁵S iz CS₂ i antabusa¹⁹ izlučuju izravno u urinu kao anorganski sulfat, pouzdano se može tvrditi da CS₂ neposredno učestvuje u procesu biotransformacija i da se njegov ³⁵S atom izlučuje u urinu u formi sulfata.

Imajući u vidu da CS₂ reaguje sa primarnim aminima gradeći ditiokarbamate^{15,16}, da se antabus¹⁹ i Na DDC²⁰ kako je u ovom radu potvrđeno izlučuje u urinu kao anorganski sulfat, kao i da se ditiokarbamati u prisustvu GSH razgrađuju do H₂S i izotiocijanata²⁰ moguće je razjasniti mehanizam biohemijskih transformacija CS₂ koji vode ka stvaranju sulfata koji se izlučuju u urinu:



Sumporvodonik koji nastaje u reakciji razgradnje ditiokarbamata oksidacijom pomoću enzima prelazi u sulfat i izlučuje se u urinu.

LITERATURA

1. J. Teisinger, *Metabolismus a detoxicace nekterych prumyslovych jedu*, eds. SZN, Praha 1954.
2. B. Souček, *Epidem. Microbiol. Imunol.*, (1957) 1.
3. D. Petrović and D. Đurić, *Arh. Hig. Rada*, **17** (1966) 159.
4. B. Souček and E. Pavelkova, *Pracov Lék.*, **5** (1953) 181.
5. H. Demus, *Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg.*, **20** (1964) 507.
6. B. Souček, *J. Hyg. Epidem. (Praha)*, **1** (1957a) 10.
7. D. Petrović and D. Vukelić, *Proceedings, Symposium Carbon Disulphide Toxicology*, Loznica Jugoslavija 1953.
8. H. Demus, *Toxicology of Carbon Disulphide*, Excerpta Medica Foundation, Amsterdam 1967, p. 42.
9. R. W. Mc Kee, C. Kiper, J. N. Fountain, A. M. Riskin, and P. Drinker, *J. Amer. Med. Ass.*, **123** (1943) 217.
10. J. I. Abramova, *Toxicology of Carbon Disulphide*, eds. Excerpta Medica Foundation, Amsterdam 1967, p. 32.
11. E. Browning, *Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents* eds. Elsevier, London 1965, p. 704.
12. E. Baldwin, *Dinamička biokemija*, eds. Školska knjiga, Zagreb 1960, p. 196.

13. S. Kuljak and R. Igić, *Jugoslav. Physiol. Pharmacol. acta*, **4** (1968) 69.
14. S. Kuljak, P. Stern and D. Ratković, *Med. Lavoro*, **65** (1974) 193.
15. K. Yoshida, *Bull. Chem. Research Inst. Tohoku Univ.*, **5** (1955) 31.
16. L. Eldjarn, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, **2** (1950) 198.
17. C. D. Jonnston, *Arch. Biochem. Biophys.*, **44** (1953) 249.
18. L. Eldjarn, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, **2** (1950) 202.
19. S. Kuljak, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Sarajevu 1974.
20. S. Kuljak and P. Stern, *Arh. Hig. Rada*, **22** (1971) 137.
21. M. B. Jacobs, *The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents*, eds. Interscience Publishers, New York 1949, p. 333.
22. R. F. Milton and W. A. Waters, *Methods of Quantitative Mikro Analysis*, eds. Edwards Arnold LTD., London 1955, p. 330 i 650.

SUMMARY

EXCRETION VELOCITY OF $C^{35}S_2$ RESORBED BY THE RESPIRATORY TRACT, AND EXPLANATION OF THE EXCRETION MECHANISM OF INORGANIC SULPHATES FOLLOWING CARBON DISULPHIDE POISONINGS

S. Kuljak

In this paper we confirmed total absorption of vapours of $C^{35}S_2$ by inhalation and relative amount of CS_2 excreted by expiration. The rates of CS_2 are eliminated by expiration show exponential dependence to the time. The excretion of CS_2 by expiration was about 52 per cent in the first hour, about 59 per cent in the first two hours. Totally by expiration it was excreted about 63 per cent of the absorbed quantity, and the rest of it was in the organism transformed by metabolic processes.

In this paper, to bee to, we confirmed that the poisoning with the CS_2 and sodiumdiethildithiocarbamates increased the excretion of inorganic sulphates in urine. In during the first 24 hrs. after injection of sodiumdiethildithiocarbamates approximately 40 per cent is excreted in urine in the form of inorganic sulphates. Mechanism of biochemical processes in CS_2 poisoning is reaction of CS_2 with primary amines and formation of dithiocarbamates. Dithiocarbamates in presence of glutathion, CoA and penicilamine are decomposed and H_2S is formed and oxidised to sulphate and is excreted in urine.

INSTITUTE OF HEALTH PROTECTION
RAILWAY-MANS OF BOSNIA AND
HERZEGOVINA, SARAJEVO M. TITA 10

Received December 26. 1976.

ODREĐIVANJE ALKALOIDA KOLHICINA U BILJNOM MATERIJALU

B. Redžić i M. Škraba

Primljeno 17. novembra 1975.

INSTITUT ZA NIR »BOSNALIJEK-SANITEKS«, SARAJEVO, JUGOSLAVIJA

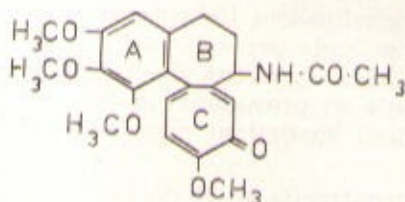
Određivanje kolhicina može da se provodi volumetrijski i spektrofotometrijski. Spektrofotometrijska metoda ima znatnih prednosti nad volumetrijskom metodom, jer je osjetljivija i lakša za izvođenje.

Spektrofotometrijskom metodom moguće je odrediti količine kolhicina koje se dobiju nakon provedene ekstrakcije kolhicina iz biljnog materijala i odvajanja od pratećih supstancija metodom tankoslojne hromatografije.

Ljekovitost, a i otrovnost biljke *Colchicum autumnale* — mrazovca zavisi od sadržaja alkaloida kolhicina. Zato se i vrši kvantitativno određivanje ovog alkaloida u raznim dijelovima biljke.

Neki autori predlažu da se kolhicin određuje volumetrijski, acidimetrijskom metodom¹.

King² je našao da kolhicein³ koji nastaje hidrolizom iz kolhicina (sl. 1) sa kiselim rastvorom feri hlorida daje karakteristično obojenje. Ovo obojenje može da bude osnova spektrofotometrijskog određivanja.



COLCHICIN

Kolhicein sa rastvorom ferihlorida daje obojenje koje se karakteriše sa dva maksimuma apsorpcije, prvi se nalazi kod 470 nm, a drugi kod 635 nm. Ekstinkcioni koeficijent na 470 nm je veći od ekstinkcionog koeficijenta na 635 nm, tako da smo sva određivanja provodili na toj talasnoj dužini.

Našli smo da postoji linearna ovisnost između optičke gustoće i koncentracije u koncentracionom području od 10 do 130 $\mu\text{g/ml}$.

Spektrofotometrijska metoda za kvantitativno određivanje kolhicina u biljnom materijalu može sa uspjehom da se koristi tek nakon dobivanja čistog kolhicina. Kolhicin u biljci prate alkaloidi demekolcin, glikozid kolhikozid i drugi spojevi slične konstitucije. Svi ti spojevi hidrolizom daju derivate koji reaguju sa kiselim rastvorom ferihlorida uz obrazovanje obojenog spoja. Naša istraživanja su pokazala da se sa uspjehom mogu odvojiti te prateće komponente hromatografijom na tankom sloju. U tim uslovima, moguće je sa uspjehom koristiti spektrofotometrijsku metodu za određivanje kolhicina u biljnom materijalu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Ekstrakcija kolhicina iz biljnog materijala provodena je 96%-tnim etanolom. Etanolski ekstrakt se upari na mali volumen.

Odvajanje kolhicina od pratećih spojeva koji su se ekstrahovali iz biljnog materijala, provodili smo metodom tankoslojne hromatografije na silika gelu G u sistemu benzol-etilacetat-dietilamin-metanol (50:40:10:8). Vizuelizacija kolhicina vršena je reagensima za trololon alkaloida¹. Mrije koje su odgovarale prema R_f -vrijednostima kolhicinu, (0,47) kvantitativno su eluirane 96%-tnim etanolom. Etanolski rastvor je uparavan gotovo do suha. Na ostatak je dodavano 20 ml 1 N HCl i rastvor je zagrijavan 1 sat na vodenoj kupelji da bi se provela hidroliza. Ohlađeni sadržaj se prenese u odmjernu tikvacu od 25 ml. Na rastvor se doda 0,30 ml 5%-tnog vodenog rastvora FeCl₃ i dopuni 1 N HCl do marke. Optičku gustoću nastalog obojenja određivali smo na 470 nm.

Mjerenja su provodena na spektrofotometru Bekman DU-2.

ZAKLJUČAK

Spektrofotometrijska metoda koja koristi reakciju kolhiceina sa otopinom feri hlorida je pogodna za određivanje i veoma malih količina kolhicina u biljnom materijalu.

Kolhicin može kiselinskom hidrolizom da se kvantitativno prevede u kolhicein na koji se onda provodi reakcija sa feri hloridom. Nastaje obojenje za koje su karakteristična dva maksimuma apsorpcije, na 470 i 630 nm. Sva mjerenja su provodena na 470 nm, jer je kod ove talasne dužine veći ekstinkcioni koeficijent nego kod 630 nm. Metoda je reproducibilna.

U intervalu koncentracija od 10 do 130 $\mu\text{g/ml}$ dokazano je da postoji linearna ovisnost između koncentracije i optičke gustoće.

LITERATURA

1. B. Mühlenbruch, H. J. Roth, *Dtsch. Apoth. Ztg.*, **111** (1971) 185.
2. J. S. King, *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed.*, **40** (1951) 424.
3. Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, I, Zweiter Ergänzungsband 1958, 890—895.

SUMMARY

DETERMINATION OF ALKALOID COLCHICINE IN VEGETABLE MATTER

B. Redžić and M. Škraba

Alkaloid colchicine in *Colchicum Autumnale* can be determined with FeCl_3 solution. After extraction from *Colchicum autumnale* and after TCL separation, colchicine is hydrolysed with hydrochloric acid, and with FeCl_3 solution determined spectrophotometrically at 470 nm.

The method is reproducible and the absorption values are directly proportional to the colchicine concentration from 10 to 130 μg .

INSTITUTE FOR RESEARCH AND
DEVELOPMENT, "BOSNALIJEK-SANITEKS"
FACTORIES, SARAJEVO, BOSNIA AND
HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received November 17, 1975.

Prethodno saopćenje

DJELOVANJE PENICILINA G I HLORAMFENIKOLA NA ESTERAZNU AKTIVNOST TRIPSINA

K. Dursun i M. N. Uljarević

Primljeno 8. juna 1976.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA
I INSTITUT ZA NIR «BOSNALIJEK-SANITEKS» SARAJEVO, JUGOSLAVIJA

Provedena su istraživanja u kojima je praćen uticaj promjene esterazne sktivnosti enzima tripsina (3.4.4.4.) u prisustvu antibiotika penicilina G i hloramfenkola.

Esterazna aktivnost tripsina praćena je metodom Schwert i Takenaka (Biochim. Biophys. Acta 16 (1955) 570) tako da je prvo određena specifična aktivnost tripsina, a onda je istom metodom praćena promjena specifične aktivnosti tripsina tretiranog antibioticima. Nađeno je da antibiotici utiču na promjenu esterazne aktivnosti tripsina.

OSVRT NA IZUČAVANJE HEMIJE I HEMIJSKE TEHNOLOGIJE U BiH U PREDAUSTRIJSKOM PERIODU

S. Ramić i D. Murko

Primljeno 11. oktobra 1976.

INSTITUT ZA HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Govoriti o nekoj stvarnoj nastavi hemije i hemijske tehnologije u predaustrijskom periodu Bosne i Hercegovine neosnovano je, kada se zna da je hemija i u početku moderne nastave u BiH, za vrijeme Austro-Ugarske okupacije, svrstana u »prirodopis« (Naturlehre) ili čak u fiziku^{1, 2, 3}. Sličan je slučaj i sa hemijskom tehnologijom, koja je u raznim trgovačkim, građanskim i tehničkim školama, pa i realkama, dugo vremena činila dio gradiva »poznavanja robe ili materijala«.

Ako se ima u vidu visok stepen razvijenosti raznolikih zanata i manufakturnih djelatnosti na teritoriji srednjovjekovne Bosne, kao i za vrijeme turskog perioda, s pravom se može postaviti pitanje da li je »prenošenje iskustva sa koljena na koljeno« bio samo zanat ili i jedan od oblika »nastave tehnologije«, odnosno hemije?

Bogatstvo ruda plemenitih i teških metala uslovalo je već u rimskom periodu opsežne rudarske i metalurške radove na području Srebrenice, Olova, Vareša, Fojnice, Bosanskog Novog i dr. Mnogi od ovih rudarskih centara nastavili su sa radom i nakon naseljavanja Slavena. U srednjovjekovnoj Bosni rudarstvo i metalurgija doživljavaju svoj puni procvat koji traje od vremena Kulina bana pa do duboko u turski period⁴. U to vrijeme na teritoriji srednjovjekovne Bosne nalazi se i velik broj trgovaca iz Dubrovnika, Kotora, Zadra, pa čak iz Venecije i južne Italije, a glavni nosioci rudarske djelatnosti su njemački rudari — Sasi. Osim toga, u rudarskim i trgovačkim mjestima postoje značajni samostani franjevac, dominikana i drugih redova, u kojima se školuju ne samo budući svećenici već i djeca građana i rudara. Pojava stranaca na tlu srednjovjekovne Bosne ima za posljedicu otvaranje konzularnih predstavništava navedenih država, prvenstveno Dubrovnika, u mnogim bosanskim gradovima. Konzuli, međutim, ne rade samo na diplomatskom području već vrše i sudsku, carinsku, pa i kulturnu djelatnost. Njihovim posredstvom u Bosnu dolaze knjige i druga kulturna bogatstva, a mnogi mladi Bosanci odlaze na naukovanje u Dubrovnik, Split, Zadar, Veneciju i dr. Na taj način se unapređuju različiti zanati, koji su u određenom obliku postojali i prije ekonomskog procvata srednjovjekovne Bosne, a koji su u uskoj vezi sa postupcima hemijske tehnologije. To su prvenstveno metalurgija i rafinacija plemenitih metala, prerada i bojenje kože i tekstilnih materijala, proizvodnja katrana, sapuna, keramike, baruta, a možda i stakla i papira. Mnoge od ovih djelatnosti razvijale su se i nakon pada Bosne pod tursku vlast. Utvrđeno je da su pojedini franjevački samostani, a posebno oni u Olovu, Srebrenici, Fojnici i Kreševu, bili dobro snabdjeveni stručnim knjigama o preradi ruda i metalurgiji, iskorištavanju ljekovitog bilja i priređivanju lijekova, liječenju i sl., radi čega se može pretpostaviti da su i samostani u određenom mjeri doprinosili izobrazbi »hemičara« i »tehologa« toga vremena. Propašću ili pustošenjem ovih samostana u vrijeme najezde Turaka, većina tih djela netragom je nestala. Danas se u preostalim samostanima većinom nalaze samo novija izdanja, kao što su »De re Metallica« od G. Agricole, »De la Pyrotechnia« od Biringuccia, »Kanon« Avicenne, »Kreuterbuch« A. Lonicera, »Komentar Dioscorida« (Di pedacio Dioscoride anazabeo della Materia medicinale) od P. A. Matthiolia⁵. Međutim, arhivi u Dubrovniku čuvaju niz dokumenata o trgovačkim poslovima Bosne i Srbije sa Dubrovačkom republikom, a takođe i o naukovanju naših ljudi u Dubrovniku i drugim zemljama. Iz tih dokumenata saznaje se da su se i bo-

sanski feudalci i Sasi snabdijevali, među ostalim, u Dubrovniku sa salitrom, koja im je bila potrebna za prečišćavanje srebra («affinatio argenti»), kao i za proizvodnju baruta.

Za pojedine magistre (majstore) staklarstva postoje podaci da su se školovali u Dubrovniku i Veneciji, dok su papirničari dolazili iz južne Italije⁹, iako je sporno da li se je papir stvarno ikad proizvodio u Bosni.

Dolaskom Turaka u naše krajeve dolazi do nagle stagnacije na području rudarstva i metalurgije, posebno plemenitih metala. Izuzetak čini željezo koje se i nadalje intenzivno koristi za izradu oružja. Na cijeni je i dalje ostala i prerada kože, kao i njena finalizacija, posebno u vojnu opremu i opremu za konje. Radi toga su podizana i nova postrojenja za preradu kože nazvana na turskom jeziku »tabhane«, a čiji se opisi nalaze u djelima mnogih putopisaca koji su prolazili tim krajevima¹⁰. Tako u putopisima Evlije Celebije nailazimo na podatke da je u starom Sarajevu bio velik broj tabhana, od kojih se samo na rijeci Miljacki nalazilo tridesetak, dok je gotovo isti, ako ne i veći broj bio na Mošćanici i okolnim potocima¹¹. Mnoge od njih djelovale su i nakon austrougarske okupacije, a danas nas na njih podsjeća samo naziv ulice »tabaci«¹².



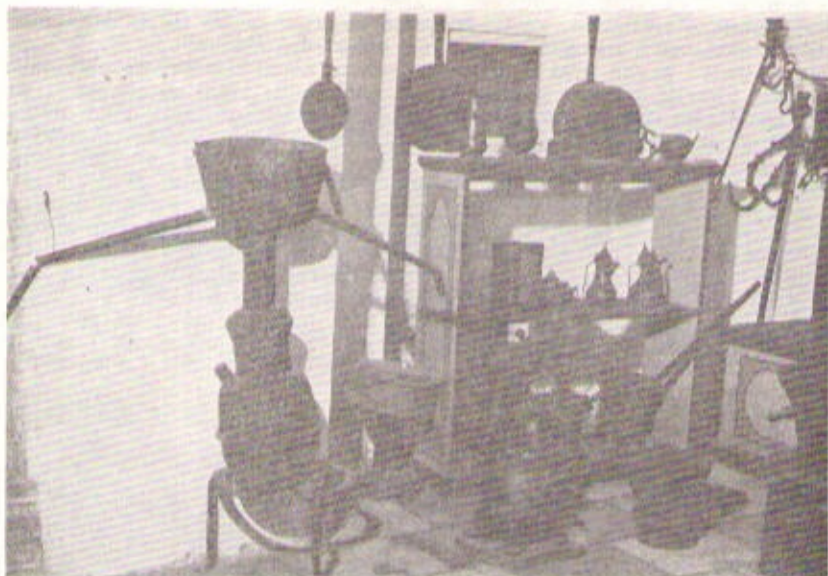
Slika 1. Maketa nekadašnje »tabhane« sa stupama za usitnjavanje biljnih štavila (Zavičajni muzej u Visokom)

Za štavljene kože korišteni su biljni materijali — kore drveća, lišće ruja i razne izrasline, korjenje i sl. Ovi biljni materijali korišteni su uz dodatak nekih anorganskih spojeva i za drugi vid hemijske djelatnosti toga perioda — za bojenje tekstila¹⁴. Obavljanje ovih poslova vršili su zanatlije — majstori sa svojim pomoćnicima i šegrtima, koji su bili udruženi u esnafe po strukama. Za priznavanje kvalifikacija za obavljanje određenog zanata morali su se polagati vrlo strogi ispiti, na kojima se je u manuelnu spretnost, zahtijevalo da kandidat posjeduje i određeno teoretsko znanje iz »hemije i hemijske tehnologije«.

Traveri su od davnina u našim krajevima predstavljali važan esnaf, koji je uz narodne hečime doprinosio održavanju zdravlja našeg gradskog stanovništva. Njih susrećemo već i u srednjovjekovnoj Bosni i Srbiji, a knjige »ljekaruše«, koje potiču iz tog perioda čuvaju se i u bibliotekama van naše zemlje¹⁵. Dok u primorskim gradovima pod uticajem talijanskih medicinskih centara i fakulteta, već postoje suvremene apoteke sa školovanim farmaceutima, gotovo cjelokupna medicina i farmacija kontinentalnog dijela Balkanskog poluostrva bazira se na upotrebi ljekovitog bilja i hirurgiji »berbera«. Dolaskom Turaka u naše krajeve ova se

djelatnost još više razvija. U to vrijeme pored ljekovitog bilja sve se više koriste i razne anorganske materije (sumpor, nišador, arsenik itd.), kao i djelovi životinjskih organizama.

Iz pisanih historijskih dokumenata saznajemo da su već u 15. i 16. vijeku i u starom Sarajevu postojali dućani — apoteke, donekle slične današnjim drogerijama, u kojima su se uglavnom prodavale ljekovite trave. Te apoteke su se na turskom jeziku nazivale attarskim dućanima, a trgovci u njima »attari«. Jednu od prvih stalnih apoteka u Sarajevu držao je magister Matej 1515. godine⁶, a već 1543. godine apoteke, vjerojatno attarske radnje, drže u Franačkoj mahali dubrovčani Jakov Petrov i Petar Vodopić¹⁶. Attari su takođe imali svoju stalešku organizaciju — esnaf, koji međutim nije pripadao zanatlijama već trgovcima¹⁷. Attari su vrlo često putovali u Dubrovnik, Veneciju, pa čak i u druge talijanske gradove radi nabavki sirovina za pripremanje lijekova, kao i gotovih lijekova i specijaliteta, a znatan dio lijekova nabavljali su preko Istanbula sa orijenta.



Slika 2. Stari laboratorijski pribor u muzeju-apoteci Male Braće u Dubrovniku

Ovakve attarske radnje postojale su u Sarajevu sve do 1941. godine, a njihovi posljednji vlasnici bili su jevreji Santo Papo i Rafael i Avram G. Papo. U Sarajevu su se attarski dućani nalazili u zanatsko dijelu Baščaršije (u Basrdžanima), a sastojali su se obično od dvije prostorije — u prednjoj sa čepenkom nalazile su se kutije i posude sa travama i tu se je vršila prodaja lijekova. Iza ove prostorije nalazila se je magaza (»hardija«) u kojoj su držane veće zalihe trava i gotovih lijekova, ali je služila i za pripremanje jednostavnijih lijekova. Komplikovanje lijekove attari su spravljali kod kuće, kako bi sačuvali tajnu njihovih sastojaka.

Austrougarska okupacija zatekla je u Sarajevu 33 attara muslimana i 22 jevreja. Pored attarskih radnji, postojao je i poseban trg »Suki-attaran« na kojem su se pored ljekovitih trava prodavale i mirodije. Prema tumačenju njemačkog orijentologa dr T. Zenkera attari su bili trgovci koji su u svojim radnjama, između ostale robe imali i veliki broj raznih vrsta trava, lijekova i sredstava za uljepšavanje¹⁸. Prvi koji je detaljno opisao ove narodne apoteke — attarske dućane i narodne lijekove, bio je dr L. Glück (1878. god.), tadašnji ravnatelj državne bolnice u Sarajevu. U jednom svom članku on piše: »mnogi od jevrejskih liječnika koji još uvijek prakticiraju, bili su u tursko doba zaposleni kao laboranti i pomoćnici

u vojnim bolnicama i apotekama. Međutim, mnogi od njih ovu vještinu liječenja, kao i pripremanja lijekova, naslijedili su od svojih roditelja, prenošenjem sa koljena na koljeno kroz drugi niz godina¹⁰. U brošuri »Zdravstvene prilike u starom Sarajevu« dr V. Kušan, primarius sarajevske državne bolnice 1933. godine kaže: »Imao sam priliku zaviriti u tajnu tih ljekarni i liječnika i upoznat se sa spiskom medikamenata koje su koristili«. Isti autor navodi i medikamente koji su se još od 17. vijeka nalazili na spisku attarskih dućana. Među njima nalazimo sljedeća imena: »nišadir-ruhu«, damir-buza, đulsija, altumbaš, belemen-jagi, karanfil, darčin, kao i mnoge druge droge.

Ispravnost ljekovitih preparata, kao i nadzor nad radom attara strogo je kontrolisan, kako bi se izbjegle zloupotrebe. U Gazi Hurevbegovoj biblioteci u Sarajevu postoje rukopisna djela iz 1234. godine pod nazivom »Nihajet Ur Rudbe« (»O tržnoj inspekciji«) od znamenitog arapskog naučnika Abdulah bin Nasr bin Abdulah Muhamed Ešsizeri (Sizeria). Iz njegovih djela saznaje o sistemu regulisanja i kontrole ljekovitih pripravaka u arapskom svijetu i Turskoj carevini. Zbog sadržaja i uputa o metodama za utvrđivanje kvaliteta i falsifikata ne samo ljekovitih pripravaka, već i mnogih proizvoda i roba svakodnevne potrošnje, ovo djelo se može smatrati i prvim praktičnim priručnikom analitičke hemije na našem području. Prema Sizeriji, posebni kontrolori — »muthesibi« vršili su obaveznu kontrolu sve robe, kao i sam rad attara i njihovih radnji. Attari su morali pred muthesibom polagati određene ispite, a i zakletvu da bi dobili odobrenje za rad. Muthesib je bio dužan da svakih sedam dana izvrši kontrolu »apoteka«, provjeri ispravnost lijekova, kao i da vrši cjelokupan nadzor nad radom attara. Pošto je attara i trgova bilo u svakom iole većem mjestu turske carevine, s pravom se može postaviti pitanje gdje su se školovali svi ti muthesibi, ukoliko se i pretpostavi da su attari bili iškolovani kroz esnaf, odnosno porodicu. I ako su bili čisti empirijski magistri (majstori), ipak su u znatnoj mjeri morali vladati i dobrim teorijskim osnovama, koje su vjerovatno morali steći na nekom »kursu«, koji su mogli organizovati i putujući, školovani stručnjaci, za koje postoje podaci da su se bavili i takvim djelatnostima. Ovi stručnjaci su za svoju izobrazbu koristili raznu stručnu literaturu, većinom arapskog porijekla, a koja je preko turaka i španskih jevreja dospjela u naše krajeve.



Slika 3. Faksimil stranice o kontroli lijekova iz djela »Nihajet Ur Rudbe« od Sizerije (vlasništvo Gazi Husrevbegove biblioteke u Sarajevu)

Na taj način formirane su mnoge javne i privatne biblioteke po Bosni i Hercegovini u kojima su pohranjena i mnoga stručna djela iz stare arapske medicine i farmakognozije. Posebno treba istaći vrijedna djela Ebu-Bekr Razie (Razes), Ibn Sina (Avicena), Ibn Nafisa, Ibn Bejtera, kao i Farmakognoziju od Abu Rajhana Berunija²⁰. Neka od ovih djela pronađena su u Karadoz-Begovoj biblioteci u Mostaru, Gazi Husrevbegovoj biblioteci u Sarajevu gdje se posebno čuva i preko trideset rukopisnih djela navedenih autora. Ukupan literaturni fond ovih biblioteka sa područja ljekovitog bilja i njegove upotrebe, međutim, daleko je bogatiji jer sadrži i niz radova iz kasnijeg vremena turske vladavine u našim krajevima. Također i samostani u Fojnici, Kreševu i Kraljevoj Sutjesci posjeduju bogate biblioteke sa područja farmacije, metalurgije i sl., o čemu je već bilo govora. U tim samostanima se je već u ranom turskom periodu vršio uzgoj i prerada ljekovitog bilja, kao i priprema lijekova koji su se koristili kako za liječenje svećenstva, tako i za feudale — Turke²¹. U tim samostanima su postojale i primitivne laboratorije za proizvodnju ljekovitih pripravaka, ali su one služile i za kontrolu njihovih kvaliteta. U prvoj polovini XIX vijeka u njima su već radili pravi farmaceuti, koji su se školovali na fakultetima u Italiji²².



Slika 4. Zbirka lijekova i laboratorijskog pribora u Muzeju franjevačkog samostana u Fojnici

U predaustrijskom periodu na teritoriji Otomanske imperije postoje pored osnovnih škola »Sibjan Mekteba« (koje su postojale i u našim krajevima posebno za muslimansku i kršćansku djecu) i niz škola različitog profila koje organizuju i održavaju određene vjerske, odnosno nacionalne organizacije²³. Pored »Ruždije« — srednje škole namjenjene osposobljavanju turskih činovnika, u kojoj su se pored vjerskih predmeta predavale i prirodne nauke, posebno matematika i astronomija, postoje pred kraj turskog perioda (oko pedesetih godina XIX vijeka) u mnogim mjestima Bosne i Hercegovine i različite trgovačke i zanatske škole, niže gimnazije i realke. U ovim školama prirodne nauke već imaju određeno mjesto, ali se hemija još za dugo ne spominje. 1869. godine otvorena je u Sarajevu i učiteljska škola »Dari Ul Mualimin«, 1870. »Islahana« (javna radionica), a 1871. godine i podoficirska pripremna škola »Mektebi idadije«. U nastavnim programima ovih škola, kao ni u programima ranije postojećih škola ne nalazimo hemiju niti hemijsku tehnologiju kao zasebne predmete. Međutim, još daleko ranije nalazile su se u

nekim gradovima Bosne i Hercegovine posebne radionice za izradu baruta («baru-tane»)²⁴ koje su trošile značajne količine sumpora, salitre i drvenog ugljena. Također su postojale i topionice kao i radionice za preradu i topljenje bakra («kal-hane»), olova i sl., pa čak i livnice novca. Sve sirovine za ove djelatnosti postojale su u zemlji te su ih domaći majstori prerađivali. Postoji dakle realna mogućnost da se u okviru tih radionica vršila i neka vrsta nastave iz određenih tehnologija, koje su u uskoj vezi sa hemijom. Tome u prilog govore i pojedini termini koje i danas koriste stari majstori za pojedine hemikalije kao na pr.: »crni čezab« (H_2SO_4), »žuti čezab« (HNO_3), »šap« (alaun), »nišador-ruhi« (NH_4OH), »tenetčav« (boraks), »surmen« (As_2O_3), »altuntaš« (auripigment), »rastik« (CuO), »surmen« ($HgCl_2$), »čukurt« (sumpor), »zufur« (HgO), »čafurija« (kamfor) te mnogi drugi.

U posljednje vrijeme pronađeno je u sarajevskim bibliotekama i nekoliko knjiga sa područja kemije i kemijske tehnologije štampanih arabicom u periodu XVIII i XIX stoljeća²⁵, ²⁶ što takođe otkriva postojanje neke vrste ekzaktno hemijske djelatnosti na našem području i prije austrougarske okupacije.

LITERATURA

1. J. H. Hellmuth's Elementar-Naturlehre, F. Vieweg u. So. Verlag, Braunschweig 1870, p. 34—61.
2. F. Dannemann, Naturlehre für höhere Lehranstalten, Hahnsche Buchhandlung, Leipzig 1908.
3. F. J. Pisko, Physik für Unter-Realschulen, C. Winzker, Brün 1854.
4. K. Jireček, Istorija Srba, Knjiga II, Naučna knjiga, Beograd 1952, 176.
5. J. Jelenić, Kraljevsko Visoko, Naklada D. Kajon, Sarajevo 1908.
6. A. Đuričić i S. Elazar, Pregled istorije farmacije BiH, Sarajevo 1958, 174.
7. F. Minafić, Od staroslavenskog vraštva do suvremenog ljekara, LEK, Ljubljana 1973.
8. R. Katlić, Medicina kod Srba u srednjem veku, SAN, Beograd 1958.
9. D. Roller, Dubrovački zanati, JAZU, Zagreb 1951, 107.
10. Z. Kulundžić, Put do knjige, Zagreb 1959, 33.
11. H. Kreševljaković, Vodovodi i gradnje na vodi u starom Sarajevu, Općina grada Sarajeva, Sarajevo 1939.
12. E. Čelebi, Putopis, »Veselin Masleša«, Sarajevo 1973.
13. A. Bejtlić, Ulice i trgovci Sarajeva, Svjetlost, Sarajevo 1973.
14. D. Murko, Biološki list, 25 (1—2) (1975), 17.
15. R. Katlić, Pregled istorijskog razvoja srpske srednjovekovne naučne medicine, u Zborniku »700 godina medicine u Srbija«, SAN, Beograd 1971, 11—67.
16. V. Skarić, Sarajevo i njegova okolica do A-U okupacije, Opština grada Sarajeva, Sarajevo 1937, 56.
17. H. Kreševljaković, Sarajevo za vrijeme austrougarske okupacije, Arhiv grada Sarajeva 1969.
18. H. Kreševljaković, Banje u BiH, Sarajevo 1952, 48.
19. V. Kušan, Zdravstvene prilike starog Sarajeva, CHZJ, Beograd 1933.
20. S. M. Elazar, Uticaj islama na zdravstvenu kulturu BiH, Pro Medico, 2/4 (1969), 44.
21. R. Jeremić, Srednjovekovna Bosna i dubrovački ljekari, Zagreb 1935.
22. R. Jeremić, Zdravstvene prilike u jugoslavenskim zemljama do kraja XIX vijeka, Zagreb 1935.
23. V. Bogičević, Istorija razvika osnovnih škola u BiH, Zavod za izdavanje udžbenika BiH, Sarajevo, 1965.
24. D. Murko, Glasnik hem i tehn. BiH, 21/22 (1973—74), 72.
25. Z. Devetak i S. Trako, Dva kemijske rukopisa iz sarajevskih biblioteka, »I kolokvij: »Putevi razvoja hemije i hemijske tehnologije na području sarajevske regije«, Sarajevo 1976.
26. Derviş Mohamed Emin-Paša, CHIMNIA, Istanbul 1847.

100 GODINA OD OSNIVANJA PRVOG KEMIJSKOG ZAVODA SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

21. aprila 1976. godine svečano je proslavljena 100-godišnjica osnivanja prvog kemijskog zavoda na Sveučilištu u Zagrebu i u Hrvatskoj uopće. Svečana akademija je održana u predavaonici Kemijskog instituta na Štrossmayerovom trgu pod pokroviteljstvom rektora Sveučilišta prof. dr. Predraga Vranickog. Nakon pozdravnog govora pokrovitelja, prof. dr. Vranickog, podneseni su slijedeći referati:

- Akademik prof. dr. Drago Grdenić:
O nastavi kemije na sveučilištima krajem 19. stoljeća,
- Prof. dr. Hrvoje Tartalja:
O kemijskoj djelatnosti u Hrvatskoj,
- Dr. Ilinka Senčar-Čupović:
Prvi kemijski zavod Sveučilišta u Zagrebu,
- Mr. Marija Weiss-Horvat:
Prvi nastavnici kemije Zagrebačkog sveučilišta kao osnivači farmaceutske nastave,
- Akademik prof. dr. Mladen Deželić:
Počeci kemijske nastave na Sveučilištu u Zagrebu — Sjećanje na profesora Janečka, Bubanovića i Pušina.

Referenti su u svojim referatima obuhvatili najvažnije momente u razvoju ove naše najstarije kemijske institucije u kojoj su se školovali ne samo hrvatski kemičari, već je ona predstavljala dugo vremena rasadnik kemijske znanosti za cio Balkan, pa i dio susjednih pokrajina.

Nastava kemije u Sloveniji počinje 1852. godine, kada se na ljubljanskoj realci formira dobro opremljen kemijski laboratorij, koji osim za vježbe učenika, služi i za izradu rutinskih analiza sirovina i proizvoda pojedinih grana slovenske (kranjske) industrije. Početkom nastave kemije u Srbiji mogu se smatrati Marinkovićeva predavanja iz fizike na Liceju, u okviru kojih on 1851. godine obrađuje kroz nekoliko lekcija i najosnovnije pojmove iz kemije. U ostalim našim krajevima kemija još dugo vremena ostaje na nivou empirijskih, zanatskih djelatnosti ili skromnih apotekarsko-attarskih radnji.

Iako je zagrebačko Sveučilište osnovano još 1669. godine poveljom cara Leopolda I, kemija nije bila zastupljena među naukama koje su se izučavale na tadašnjem »mudroslovnom« (filozofskom) fakultetu. Kao i prije, kemijske vještine su se u to vrijeme sticale u mnogim zemljama, pa i kod nas jedino šegrtovanjem u apotekama, zanatskim radnjama čije su djelatnosti bile srodne kemiji, metalurgiji ili rudarstvu. 1856. godine kemija je uvedena kao poseban nastavni predmet na zagrebačkoj realci, a 1866. godine profesor te škole P. Žulić, izdaje i prvi domaći udžbenik kemije za srednje škole. Tek 1861. godine Hrvatski sabor prihvaća Štrossmayerov prijedlog da se u Zagrebu osnuje Akademija znanosti i umjetnosti, i Jugoslavensko sveučilište, što 1866. godine postaje i stvarnost. Međutim, trebalo je da prođe daljnjih deset godina da bi u proljeće 1876. godine otpočela nastava iz »lučbe« (kemije) u iznajmljenoj prizemnici u ulici Nova Ves broj 1, gdje je nekadašnji docent budimpeštanske Visoke tehničke škole, dr. Aleksandar Velkov organizovao i opremio skroman kemijski laboratorij. O načinu izvođenja studentskih vježbi nisu nam se sačuvala neke vjerodostojne informacije, no u svakom slučaju su bile vrlo skromnog obima. Nastavu kemije u ovom Zavodu preuzima 1878. godine botaničar dr. Bohuslav Jiriš, a godinu dana kasnije (1879) dr. Gustav Janeček, koji je ustvari i pravi osnivač savremene sveučilišne nastave kemije u Hrvatskoj. Porijeklom Čeh, sa višegodišnjim iskustvom naučnika, istraživača i sveučilišnog pedagoga u Beču i Pragu, Janeček pristupa modernizaciji i naučnom uređenju postojećeg kemijskog laboratorija u Novoj Vesi.



Slika 1.

Zgrada prvog kemijskog zavoda Sveučilišta u Novoj Vesi br. 1.

Nezadovoljan skromnim mogućnostima ove iznajmljene zgrade, on pristupa planiranju novog, namjenskog zavoda za kemiju, koji se po projektima Bollea izgrađuje 1883. godine, na Akademskom (Strossmayerovom) trgu, i u to vrijeme je bio jedan od najmodernijih u Evropi, a prvi na Balkanu.



Slika 2.

Zgrada Kemijskog instituta na Strossmayerovom trgu izgrađena 1883. godine.

Kako se u to vrijeme na Kemijskom zavodu izvodi nastava za studente kemije i farmacije, to je prostor zavoda već u početku skučen, te Janeček odmah pristupa planiranju izgradnje još jedne zavodske zgrade, koju 1919. godine dovršava na današnjem Marulićevom trgu broj 20. Naime, od 1882. godine u okviru Filozofskog (Mudroslovnog) fakulteta postojao je i »farmaceutski učevni tečaj«, kao jezgra budućeg prvog Farmaceutskog fakulteta na Balkanu, koji je tek 1945. godine prerastao u poseban Farmaceutski fakultet hrvatskog sveučilišta. Takođe se razvijao i studij kemijske tehnologije na Visokoj tehničkoj školi, koja je osnovana 1919. godine, a 1926. godine je ušla u sastav Sveučilišta kao Tehnički fakultet, sa odjelom za kemijsko inženjerstvo. U to vrijeme osnivaju se i drugi fakulteti koji u svom sastavu imaju zavode za specifične, primijenjene vidove kemije. To su prvenstveno Poljoprivredno-šumarski i Veterinarski fakulteti koji su izrasli iz nekadašnjeg Gospodarsko-šumarskog učilišta, koje je još od 1860. godine postojalo u Križevcima, odnosno od 1898. godine kao Šumarska akademija u sastavu »Mudroslovnog fakulteta«, te Visoke ekonomsko-komercijalne škole koja kasnije prerasta u Ekonomski fakultet.

Danas na Zagrebačkom sveučilištu postoji niz instituta sa područja fundamentalne i primijenjene kemije, na kojima rade hiljade naučenjaka i stručnjaka, od kojih mnogi uživaju svjetsku reputaciju. Takođe postoje i samostalni naučno-istraživački instituti (Ruđer Bošković i dr.), kao i instituti pojedinih kemijskih i srodnih tvornica i preduzeća. Svi oni indirektno vuku porijeklo od one neugledne prizemnice u Novoj Vesi broj 1, na kojoj je 21. aprila 1976. godine otkrivena spomen-ploča sa sljedećim tekstom:

U ovoj je kući 1876. utemeljen
prvi kemijski zavod Sveučilišta u Zagrebu
O 100. obljetnici
početka nastave kemije na Sveučilištu
ploču postavljaju: Sveučilište u Zagrebu
Hrvatsko kemijsko Društvo

Farmaceutsko društvo Hrvatske
Zavod za povijest znanosti Jugoslavenske
akademije znanosti i umjetnosti.

D. Murko

25 GODIŠNJICA KEMIJSKOG INSTITUTA I 25 GODINA IZLAŽENJA GLASNIKA

Broj 25 Glasnika hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine je jubilarni broj pa će sadržavati, osim redovnih priloga još i registar sadržaja i autora.

Taj broj će biti ujedno i posvećen 25 godišnjici osnutka Instituta za kemiju PMF-a Univerziteta u Sarajevu.

UPUTE AUTORIMA

Upozoravaju se autori da se tačno pridržavaju uputa, koje su odštampane u broju 21/22 strana C 1 do C 4.

Prof. ing. JAROSLAV RUTKA

Rođen je 1892. godine u Nove Kdinje (Čehoslovačka), a inženjersku kemiju diplomirao je na Tehničkom fakultetu u Pragu. Tokom studija izučava i strane jezike što mu tokom kasnijeg rada u struci mnogo koristi u usavršavanju. Odmah nakon diplomiranja dolazi na područje naše zemlje, gdje se uključuje u izgradnju hemijske industrije koju preduzimaju Austrougarske kompanije. Poslije prvog svjetskog rata zainteresovao se je za iskorištavanje borove smole na području Istočne Bosne, a 1933. godine dobija i koncesiju te osniva akcionarsko društvo i tvornicu u Dobrunu. Iz tog perioda potječe nekoliko patenata J. Rutke sa područja proizvodnje svijetlog kolofonija i kolofonijskog lijepka za industriju papira.

Po oslobođenju zemlje, J. Rutka prelazi na rad u Ministarstvo industrije i rudarstva NR BiH, gdje u svojstvu glavnog inženjera radi na planskom razvoju hemijske industrije naše Republike. Osnivanjem fakulteta za planinsko gazdinstvo, koji je kasnije prerastao u Poljoprivredni, odnosno Sumski fakultet, ing. Rutka je izabran za profesora tehnologije poljoprivrednih proizvoda i prerade voća i povrća. Osim toga, on na Sumarskom fakultetu predaje i predmet »hemijska prerada drveta«, a analogan kurs predavao je i na odsjeku mehaničke tehnologije drveta Mašinskog fakulteta u Sarajevu.

M. D.

Prof. ZAJKO JAGANJAC

Napustio nas je nenadano kao žrtva saobraćajnog udesa, upravo kada je, nakon četrdesetogodišnjeg pedagoškog rada trebao da nastupi zasluženu mirovinu.

Rođen 20. 10. 1912. godine u okolini Bileće, gdje pohađa osnovnu i građansku školu, a u Mostaru je 1934. godine završio učiteljsku školu. Do 1939. godine predaje na školama u okolini Bileće, kada se upisuje na Višu pedagošku školu u Beogradu, koju zbog nastupa rata prekida, te nastavlja studije na Visokoj pedagoškoj školi u Zagrebu gdje 10. 11. 1943. godine stiče diplomu profesora. U periodu od 1944. do 1963. godine predavao je na tehničkim školama, što konačno rezultira i izdavanjem udžbenika za hemiju i tehnologiju, namijenjenog tim školama. U periodu od 1944. do 1951. godine predavao je na Državnoj kožarsko-krznarskoj školi u Visokom, a kasnije je profesor Srednje tehničke škole u Sarajevu, 01. 09. 1963. godine prelazi u svojstvu prosvjetnog savjetnika u Zavod za unapređenje školstva SR BiH na kojoj dužnosti ga zatiče i nenadana smrt.

M. D.

ZAPISNIK

SA SKUPŠTINE SAVEZA HEMIČARA I TEHNOLOGA SR BiH ODRŽANE
15. 05. 1976. GODINE U BANJA LUCI

Redovna skupština Saveza hemičara i tehnologa SR Bosne i Hercegovine održana je 15. maja 1976. godine u Banja Luci, u organizaciji Društva hemičara i tehnologa Banja Luka, koje je za ovu svrhu obezbijedilo radni prostor u novoj zgradi Tehnološkog fakulteta.

Skupština je počela sa radom u 11 sati izborom radnog predsjedništva u koje su izabrani:

1. Prof. Ing. Omanović Mustafa,
2. Dipl. Ing. Haznadar Zekija,
3. Prof. dr Ing. Ahmedbašić Muhamed,
4. Doc. dr Ramić Salko.

Radno predsjedništvo predložilo je slijedeći dnevni red, koji je jednoglasno usvojen:

1. Izbor radnih tijela i komisija,
2. Izvještaj predsjednika Saveza o radu i budućim zadacima SHT BiH,
3. Izvještaj sekretara za finansije i Nadzornog odbora,
4. Izvještaj glavnog urednika GLASNIK-a,
5. Diskusija o Statutu SHT BiH i usvajanje statuta,
6. Odlučivanje o prihvatanju organizacije slijedećeg Kongresa hemičara i tehnologa, 1978. godine,
7. RAZNO.

Nakon usvajanja dnevnog reda i izbora pojedinih radnih tijela i komisija, te konstatovanja verifikacione komisije da skupštini prisustvuje dovoljan broj delegata, skupština je otpočela rad referatom predsjednika Saveza, prof. Ing. Omanovića Mustafe.

U svom izvještaju, predsjednik Saveza HT BiH, prof. Omanović je dao pregled djelatnosti Saveza u periodu od 1972—1976. godine, kao i smjernice za budući rad, naročito naglašavajući novi princip rada putem delegacija uz usaglašavanje stavova delegacija društava, sekcija i aktiva u bazi.

Blagajnički izvještaj podnio je generalni sekretar Saveza Doc. dr Ramić Salko, pošto je sekretar za finansije Saveza bio službeno spriječen da prisustvuje skupštini. Dr Ramić je ujedno pročitao i Izvještaj nadzornog odbora. Oba ova izvještaja nalaze se u prilogu.

Izvještaj glavnog urednika pročitala je prof. dr Dursun Krunoslava, pomoćni urednik GLASNIK-a HEMIČARA I TEHNOLOGA Bosne i Hercegovine. Izvještaj je štampan u prilogu.

U ime domaćina skupštinu je pozdravila drugarica Prof. dr Dodig Dragica, dekan Tehnološkog fakulteta u Banja Luci.

O izvještajima, kao i o vlastitim zapažanjima, mišljenjima i iskustvima u radu općinskih društava govorio je veći broj delegata, među kojima i slijedeći:

Dr K. Dursun, ing. A. Jaganjac, dr Cetinić, dipl. chem. D. Murko i ing. V. Zupković iz Sarajeva; dr I. Tabaković iz Banja Luke; ing. R. Adić, ing. M. Tomljanović, ing. D. Hadžialić i ing. M. Omanović iz Zenice, kao i delegati iz Mostara, Viteza i Tuzle.

Svi učesnici u diskusiji jednodušno su se složili da se u radu Saveza moraju primjenjivati nove metoda, da je neophodno potrebno osvježiti i oživjeti rad u bazi, te da se rad mora odvijati na novim delegatskim principima i da se oni moraju primjenjivati u radu Saveza.

Nakon diskusije o predloženom STATUTU SHT BiH, koji je prije održavanja skupštine bio dostavljen svim Društvima i aktivima, Statut je usvojen i u prečišćenom obliku donosi se u prilogu.

O prijedlogu da naš Savez preuzme organizaciju slijedećeg Kongresa hemičara i tehnologa Jugoslavije, 1978. godine, razvila se je živa diskusija. Kandidatura za organizaciju ove manifestacije je prihvaćena a kao najpogodnije mjesto za održavanje kongresa predloženo je Sarajevo. Za održavanje kongresa potrebno je formirati odgovarajuće odbore i komisije, koje trebaju da otpočnu sa radom u junu 1978. godine, a delegati na skupštini SHTJ u Skoplju treba da podnesu kandidaturu našeg Saveza za organizatora slijedećeg Kongresa.

Pod tačkom RAZNO usvojeni su prijedlozi Društava za proglašenje zaslužnih članova SHTJ i SHIT BiH.

Za zaslužne članove SHIT BiH izabrani su slijedeći drugovi:

1. Prof. dr ing. HORGAS Mihajlo,
2. Ing. Adić Radomir,
3. TODIĆ Maksim, kem. tehničar,
4. PETKOVIĆ Slobodan kem. tehničar,
5. Ing. TOMLJENOVIC Milan

dok je za zaslužnog člana Saveza hemičara i tehnologa Jugoslavije predložena drugarica prof. dr ZLATA PAVLOVIĆ.

Takođe je i prijedlog kandidacione komisije za izbor Predsjedništva jedno-glasno usvojen.

Za predsjednika je ponovo izabran prof. ing. OMANOVIĆ Mustafa, a za članove predsjedništva:

- MURKO Dragutin dipl. chem., podpredsjednik
 Doc. dr TABAKOVIĆ Ibrahim podpredsjednik
 Dr ing. PERDIJA Slavoljub, podpredsjednik
 JANJOS Vojin, dipl. chem., član
 ADIĆ Radomir, dipl. ing., član

Generalnog sekretara, sekretara za finansije i jednog člana naknadno treba da izabere Društvo HT — Sarajevo, dok će ostale članove delegirati Društvo HT — Tuzla, Banja Luka, Mostar i Zenica.

NADZORNI ODBOR:

1. Doc. dr SIŠLOV Vera
2. Ing. TOMLJENOVIC Milan
3. Ing. JAKŠIĆ Boro

DELEGATI U UNIJI HEMIJSKIH DRUŠTAVA JUGOSLAVIJE:

1. Prof. dr KNEŽEVIĆ Zvonko
2. Prof. dr DODIG Dragica

UREDNIŠTVO GLASNIK-a SHT BiH:

Glavni urednik prof. dr KRLEŽA Franjo
 Pomoćni urednik prof. dr DURSUN Krunoslava
 Sekretar redakcije MURKO Dragutin dipl. chem.

Redakcijski savjet GLASNIK-a SHT BiH:

1. Prof. dr MILIČEVIĆ Vladimir
2. Prof. dr TRKOVNIK Mladen
3. Prof. dr JELACIĆ Cirilo
4. Prof. dr ing. HORGAS Mihajlo

Delegati za Skupštinu Saveza hemičara i tehnologa Jugoslavije u Skoplju:

1. Dr CETINIĆ Franko
2. Prof. dr MILIĆEVIĆ Vladimir
3. Doc. dr TABAKOVIĆ Ibrahim
4. Ing. AĐIĆ Radomir
5. Prof. ing. OMANOVIĆ Mustafa
6. Mr. SMAJLAGIĆ Mesud
7. Prof. dr IVIĆ Stjepan

Kandidat za predsjednika Saveza hemičara i tehnologa Jugoslavije:

Dr CETINIĆ Franko.

ZAKLJUČCI:

Na osnovu podnesenih izvještaja, kao i plodne diskusije, skupština je prihvatila slijedeće najvažnije zaključke:

— u članstvo Saveza hemičara i tehnologa SR Bosne i Hercegovine pored inženjera, diplomiranih hemičara, profesora, nastavnika i tehničara potrebno je uključiti i VK i KV radnika kemijske struke obzirom da naš Savez nije »staleška« organizacija nego stručna.

— da se rad Društva HT u Sarajevu, Tuzli i Banja Luci aktivira i oživi koristeći pri tome pozitivna iskustva u radu, koja su na Skupštini iznijeli predstavnici DHT Zenice i Mostara.

— da se pored klasičnih oblika rada, kao što su stručna predavanja, stručne ekskurzije i slično, ide i na formiranje novih oblika rada,

— da se pri Savezu hemičara i tehnologa SR Bosne i Hercegovine formiraju odgovarajuće nove stručne komisije za spektrohemiju, analitiku, zaštitu čovjekove okoline i sl.,

— da Društvo HT na terenu, a i sam Savez, stupe u kontakt sa odgovarajućim komisijama pri SSRN, i drugim društveno-političkim organizacijama, te tijelima u privrednim komorama, i da aktivno pomognu u radu na razvoju kemije i kemijske industrije, kao i osposobljavanju odgovarajućih kadrova svih profila za potrebe industrije, nauke i prosvjete u našoj Republici.

— da Savez prihvati kandidaturu za organizatora slijedećeg Kongresa hemičara i tehnologa Jugoslavije, te da se kao najpogodnije mjesto za njegovo održavanje u našoj Republici predlaže Sarajevo. Ujedno je odlučeno da se odmah formiraju odgovarajući odbori i komisije za organizaciju Kongresa, te da isti počnu sa radom već u junu 1976. godine.

D. Murko

IZVJEŠTAJ GLAVNOG UREDNIKA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA BIH

Od zadnje glavne skupštine, održane 19. 5. 1972. godine u Tuzli izašla su iz štampe 3 sveska Glasnika.

Broj	Broj stranica			Svega	Godina izlaženja
	naučni članci	dokumen. kartice	ostalo		
18	48	—	7	55	1972
19/20	105	14	32	151	1974
21/22	75	10	41	126	1975
Svega:	228	24	80	332	

Broj suradnika u broju 18 20
 u broju 19/20 22
 u broju 21/22 27
 Ukupno: 69 suradnika, od toga

64 iz BiH i 5 izvan naše Republike.

Broj objavljenih radova u broju 18 9
 u broju 19/20 16
 u broju 21/22 16

Ukupno: 41 rad, od toga 38 naučnih i 3 stručna.

Časopis je osnovan 1951. godine, glavni urednik prof. dr M. Deželić, a izdavač Društvo hemičara i tehnologa BiH, a od broj 15 suizdavač je Kemijski institut PMF-a u Sarajevu koja je kombinacija nastala 1967. godine (i zbog finansijske situacije) pa od onda do danas Institut za kemiju finansira izlaženje Glasnika uz pomoć Zajednice za naučni rad SR BiH. Zajednica je usvojila sufinansiranje s time da časopis ima broj ISSN (taj broj za naš časopis je 0367-4444), zatim da ima rezime na jednom od svjetskih jezika kao i tiražom Glasnika.

Od broja 19/20 uvedene su dokumentacione kartice i recenzije domaća i međunarodna, već prema uzansama koje vrijede u svijetu kao i prema vrsti rada. Do zakašnjenja u izlaženju dolazilo je zbog nedostatka finansijskih sredstava kao i zbog teškoća u prikupljanju suradnje.

Dvobroj 23/24 treba biti posvećen 25 godišnjici početka kemijske nastave na sarajevskom Univerzitetu i 75 godišnjici života prof. dr M. Deželića koji je osnivač Glasnika i njegov urednik do broja 15.

Kako sada svaki časopis mora osim redakcionog odbora imati i redakcijski savjet potrebna je da se s obzirom na situaciju oko Glasnika o tome dogovore Savez hemičara i tehnologa BiH i Instituta za kemiju.

Napominjem da je sekretar redakcije Dragutin Murko uputio nizu naših članova i pojedinim općinskim društvima pismeni poziv na suradnju, ali je odziv bio slab. Veliku poteškoću uzrokuje činjenica da naš Savez nema kartoteke, odnosno evidencije članova.

Dokumentacione kartice ulaze u Collectanea Chemica Jugoslavica a sada izlazi u Beogradu »YUGOSLAV CHEMICAL PAPERS« (vidi informaciju u Glasniku 21/22, C-4).

Mora se još navesti da Institut za kemiju PMF-a Sarajevo osim što finansira 63% poslova štampe, finansira svu administraciju i sve poštanske troškove Glasnika, dok sav posao obavlja Sekretar drug Murko besplatno. Drugarica Dursun Krunoslava kao pomoćni urednik obavlja sve poslove sa štamparijom uglavnom sama, dok poslove oko recenzija i dokumentacionih kartica obavlja Glavni urednik. Svi se ovi poslovi rade volonterski.

PUTEVI RAZVOJA HEMIJE I HEMIJSKE TEHNOLOGIJE NA PODRUČJU SARAJEVSKE REGIJE

U okviru manifestacija koje su održane u povodu proslave 25. godišnjice postojanja Odsjeka za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu, dne 18. decembra 1976. godine održan je stručni kolokvij na temu: PUTEVI RAZVOJA HEMIJE I HEMIJSKE TEHNOLOGIJE NA PODRUČJU SARAJEVSKE REGIJE. Organizatori kolokvija bili su Odsjek za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu i Društvo hemičara i tehnologa Sarajevo, a u radu kolokvija uzelo je učešće preko šezdeset učesnika.

Na kolokvij su bili podneseni slijedeći referati:

1. Miličević V., Kratak prikaz studija kemije na sarajevskom univerzitetu,
2. Krleža F., Razvojni i naučni put Hemijskog instituta Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu,
3. Bišćević S., Viša pedagoška škola u Sarajevu kao prva viša škola za obrazovanje hemičara u SR BiH,
4. Grujić-Vasić J., Osvrt na razvoj fitohemije u SR BiH,
5. Trubelja F., Razvoj mineralogije i mineralne kemije u BiH,
6. Cetinić F., Razvoj kliničke kemije u SR BiH,
7. Devetak Z. i S. Trako, Dva kemijska rukopisa iz sarajevskih biblioteka,
8. Ajvazović D., Kratak istorijski osvrt na nastavu hemije u BiH,
9. Miljas M., Mjesto nastave kemije u konceptu reforme usmjerenog obrazovanja,
10. Murko D., Osvrt na kemijsku proizvodnju i metode kontrole kvaliteta proizvoda u predaustrijskom periodu Bosne,
11. Ramić S., Prilog poznavanju izučavanja hemije i hemijskih djelatnosti u prošlosti Sarajeva,
12. Pujčić Z., Razvoj radiohemije u SR BiH.

Ovaj stručni kolokvij pobudio je veliko interesovanje učesnika i cjelokupne kemijske javnosti Sarajeva, te je odlučeno da on postane redovna godišnja manifestacija Društva hemičara i tehnologa Sarajeva. Stoga će se II KOLOKVIJ pod istim nazivom, održati septembra mjeseca 1977. godine.

K. Edelman, *Kolloidchemie*, UTB, Steinkopff, Darmstadt, 1975, VII + 140.

Pisac poznate knjige sa područja koloidne kemije K. Edelman: *Lehrbuch der Kolloidchemie*, Bd I und II, (VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964), priredio je kratak pregled Taschenbuch — najvažnijih koloidno-kemijskih procesa i metoda ispitivanja. Ovaj džepni priručnik ima dva glavna dijela: Anorganska koloidna kemija sa najbitnijim pojmovima koloidne kemije uopće i Organska koloidna kemija, gdje su vrlo pregledno obrađene prirodne i sintetske makromolekule i polimolekularitet.

Ovo se djelo može preporučiti i kao pregled koloidne kemije i kao repertorij, prezentiran na visokom nivou.

K. F.

SPISAK

PROMOVIRANIH DOKTORA KEMIJE NA PRIRODNO-MATEMATIČKOM
FAKULTETU (RANIJE FILOZOFSKOM FAKULTETU) U
SARAJEVU OD OSNUTKA DO 31. 12. 1975.

1. Lăkar Lidija, Kondenzacioni derivati helicina sa aromatskim spojevima koji sadrže aminske i amidne grupe (derivati salicina i helicina, naročito sa nekim terapeutki važnim supstancijama), juni 1956.
2. Kapetanović Slobodan, Kemijski sastav eteričnog ulja iz cvijeta hercegovačkog duhana, 24. januara 1960.
3. Grujić-Vasić Jela, Glukozidi izolirani iz jasena iz okoline Sarajeva i njihovi derivati, 24. januar 1960.
4. Trkovnik Mladen, Sinteza derivata 4-hidroksikumarina sa aldehidima i karbon-skim kiselinama, 30. juni 1960.
5. Bobarević Blanka, Sinteza pirol-2-aldehida sa fiziološkim i terapeutkim dje-latnim supstancijama, 6. maja 1961.
6. Repaš Anica, Sinteza derivata salicina i helicina, 6. maja 1961.
7. Savić Momir, Ekstrakcione ravnoteže kod reakcija nekih indikatorskih kiselina sa neorganskim i organskim kationima, 24. decembar 1963.
8. Dursun-Grom Krunoslava, Sinteza alfa i beta-pirolaldehida i njihovih derivata (azometin pirolaldehida), 24. decembar 1963.
9. Ribar Tibor, Izolacija i stabilizacija beta-silikomolibdenske kiseline, 9. maja 1964.
10. Glavaš Mira, Termičke osobine nekih solvata dimetilsulfoksida sa anorganskim solima, 9. maja 1964.
11. Cetinić Franko, Sinteze metalnih kompleksnih soli porfirina i njihovi apsorpcio-ni spektri, 23. oktobra 1964.
12. Đurkin-Marković Vera, Međusobno flokulaciono djelovanje nekih komponenata boksita, 23. oktobra 1964.
13. Škundrić Branko, Prelaz beta u alfa-silikomolibdensku kiselinu, 23. oktobra 1964.
14. Ninkov Branka, Ravnoteža između Co^{2+} iona i halogenidnih ionova u dimetil-sulfoksidu, 23. oktobra 1964.
15. Milićević Vladimir, Srebrna i srebro-hloridna elektroda u rastvorima dimetil-sulfoksida i njena primjena, 23. oktobra 1964.
16. Nikolin Branko, O kompleksnim spojevima nikotina, 23. oktobra 1964.
17. Knežević Zvonko, Određivanje parcijalnih faktora kontaminacije i dekontami-nacije u složenim mješavinama gama-emitera primjenom simultanih jednačina, 20. februara 1965.

18. Pujić Zdravko, Kvantitativno određivanje adenin-nukleotida, trizoza (C₃-) i heksoze (C₆-) fosfata i orto-fosfata markiranih sa P³² u biološkim uzorcima, 20. februar 1965.
19. Fuks Željko, Sinteze u nizu 2-n-alkilmerkaptio-2 : 2-difenilsirćetne kiseline. Utjecaj ovih spojeva na aktivnost kolinacetilaze i biosintezu acetilkolina, 20. februar 1965.
20. Veronese Perla, Anorgansko-organski kompleksi nikotina, 21. maja 1965.
21. Bakočević Veljko, Odvajanje nikla iz serpentina, 21. maja 1965.
22. Hadžimusić-Kekić Mubera, Sintaza derivata polihidroksikumarina sa aldehidima, aminima i karbonskim kiselinama i sinteza sulfonamida sa kumarinskom komponentom, 3. decembra 1971.
23. Ramić Salko, Glukozidi, šećeri, tanini i eterična ulja poljskog jasena (*Fraxinus oxycarpa* var. *pannonica* i var. *mediterana*) sa područja SR BiH, 27. juna 1972.
24. Kozomora Smilja, Antalička studija sistema ferum (II), ferum (III), krom (III) i krom (VI) uz primjenu radioaktivnih obilježivača, 23. januar 1973.
25. Papo Albi, Izotopska suspditucija vodika u miješovitom protonskom-dipolarno-aprotonskom rastvaraču, 3. jula 1974.
26. Kuljak Savo, Ispitivanje mehanizama blokemijskih procesa povećanog izlučivanja anorganskih sulfata u urinu kod trovanja sa ugljik-bisulfidom, 20. marta 1975.
27. Galić Borivoje, Kinetika reakcija karbanionskog tipa u miješovitim rastvaračima, 24. maja 1976.

SPISAK
PROMOVIRANIH MAGISTARA HEMIJE NA PRIRODNO-
-MATEMATIČKOM FAKULTETU UNIVERZITETA U SARAJEVU
DO 31. 12. 1975. GODINE

1. Agić Meliha, $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ katalizator za aromatizaciju, 15. 7. 1971.
2. Hadžić Abdulfetah, Kinetičko ispitivanje hidrolize sintetskih supstrata sa himotripsinom i tripsinom, 22. 11. 1971.
3. Tuhtar Dinko, Spektrofotometrijsko određivanje konstanti stabilnosti kompleksa kobalta II, nikla II i bakra II sa metoksiacetatom, etoksiacetatom i piruvatom, 28. 12. 1971.
4. Saravanja Višnja, Uticaj visokih koncentracija dimetilsulfoksida u rastvaraču na katalitičku konstantu $[HOAc] [OAc^-]$ u reakciji jodiranja acetona, 12. 1. 1972.
5. Preić Esmā, Perokso kompleksi niobija (V) i tantala (V) sa EDTA, 15. 12. 1972.
6. Galić Borivoje, Uticaj varijacije koncentracije dimetilsulfoksida na kinetiku bazno katalizirane izmjene T-H u mješovitom rastvaraču dimetilsulfoksid-voda, 25. 12. 1973.
7. Dugumović Slobodan, Titracije slabih kiselina pomoću dimsil natrija i dimsil kalija, 25. 12. 1973.
8. Merzuk Cacan, Mutarotacija glukoze u sistemu voda-dimetilsulfoksid, 28. 1. 1974.
9. Kamhi Bulka, Biosinteza C-14 inzulina, 31. 1. 1974.
10. Janković Marija, Glikozidi iz sjemena Ipomee purpuree, 17. 5. 1974.
11. Toperić Berislav, Metode skidanja produkata korozije istosmjernom strujom visokog napona i mogućnost njene primjene za praćenje kinetike korozionih procesa na aluminijumu, 10. 12. 1974.
12. Uljarević Milorad, Promjene broja tiolskih grupa i aktivnosti tripsina i himotripsina pod uticajem dimetilsulfoksida i antibiotika, 23. 12. 1974.
13. Čatović Fuad, Analiza faznog sastava boksita Srnetice (Sjeverozapadna Bosna), 27. 1. 1975.
14. Pavlović Ferdo, Analiza faznog sastava prijedorskih glina i njihove fizičko-keramičke karakteristike, 27. 1. 1975.
15. Tasić Života, Ispitivanje nekih glina iz Prijedorskog i Sarajevsko-zeničkog basena, 27. 1. 1975.
16. Durović Nada, Uticaj dimetilsulfoksida na antigen-antitijelo reakcije, 6. 2. 1975.
17. Bošnjak Ivica, Kinetika i mehanizam precipitacije aluminijum nitrata u željeznom matriksu, 25. 3. 1975.
18. Jurjević Dubravka, LiOH kao katalizator izotopske razmjene T-H u sistemu DMSO — H_2O , 25. 9. 1975.
19. Kastratović Radosav, Mutarotacija glukoze u sistemu voda-dimetilsulfoksid, 25. 9. 1975.
20. Jaganjac Azra, Udio ukupnog sumpora čvrstih goriva u emisiji ložišta, 7. 11. 1975.
21. Popović Nadežda, Određivanje sadržaja kateholamina u urinu zdravih osoba i u nekim patološkim uslovima, 17. 12. 1975.

OBAVIJESTI

ANNOUNCEMENTS

KALENDAR MEĐUNARODNIH SASTANAKA

September 1977

12—16

8th International Conference on
ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

Kyoto / Japan

Sponsor:

IUPAC

Organizers:

The Chemical Society of Japan
Catalysis Society of Japan
The Society of Polymer Science Japan
The Society of Synthetic Organic Chemistry Japan

Information:

Prof. Yoshio Ishii
Chairman of VIIIth ICOMC
Faculty of Engineering
Nagoya University
Chikusa
Nagoya, 464
Japan

10—17

International SOLVENT EXTRACTION Conference 1977

Toronto / Canada

Sponsor:

The Canadian Institute of Mining and Metallurgy
in association with
The Society of Chemical Industry
Canadian Society for Chemical Engineering

Information:

Dr. M. H. Baird
Dept. Chem. Eng.
McMaster University
Hamilton
Ontario L8S 4L7
Canada

13—15

Faraday General Discussion No. 64 ION-ION and
ION-SOLVENT INTERACTIONS

Oxford / U. K.

Organizer:

Faraday Division of the Chemical Society

Information:

Dr. A. K. Covington
Department of Physical Chemistry
The University
Newcastle upon Tyne NE1 7RU
U. K.Mrs. Y. A. Fish
Faraday Division
The Chemical Society
Burlington House
London A1V OBN
U. K.

- 19—23 92nd Event of the European Federation of CORROSION
Sixth European Congress on Corrosion
- London / U. K.
- Organizers: Society of Chemical Industry, the Institution of Corrosion Science and Technology in association with the Institute of Metal Finishing and The Metal Society
- Information: »EUROCOR 77«
c/o Society of Chemical Industry
14 Belgrave Square
London SW1X 8PS
U. K.
- 26—28 Symposium on ON-LINE SURVEILLANCE AND
MONITORING OF PROCESS PLANT
- London / U. K.
- Organizers: The Society of Chemical Industry, with the support of the British National Committee for Non-destructive Testing and other relevant bodies
- Information: Conference Secretariat
»On-Line Surveillance and Monitoring of Process Plant«
Society of Chemical Industry
14 Belgrave Square
London, SW1X 8PS
U. K.
- October 1977**
- 3—5 2nd European TRIBOLOGY Congress
The International Tribology Council (ITC), London
- Düsseldorf / FRG
- Organizers: Gesellschaft für Tribologie (GfT), Duisburg
- Information: Dr. Georg Graue
Gesellschaft für Tribologie
Wilhelmstraße 126
D-4100 Duisburg 17
FRG
- 10—14 17. EUCEPA-Kongress »NEUE ENTWICKLUNGEN IN DER
ZELLSTOFF- UND PAPIERHERSTELLUNG«
- Wien / Austria
- Organizers: Europäischer Verband für Zellstoff und Papiertechnik (EUCEPA) und
United Nations Industrial Development Organization UNIDO
- Information: Österreichische Vereinigung der Zellstoff- und Papierchemiker und -techniker (ÖZEPA)
Gumpendorfer Straße 6
A-1061 Wien
Austria

24—28

4th BIO-ENGINEERING Conference

Budapest / Hungary

Organizers:

The Section for Medical Electronics of the Scientific Society for Measurement and Automation and relevant Societies of the Federation of Hungarian Medical Societies

Information:

Scientific Society for Measurement and Automation
Kossuth Lajos ter 6-8
H-1372 Budapest
Hungary

December 1977

12—14

International Conference
The Monitoring of HAZARDOUS GASES in the Working Environment

London / U. K.

Organizer:

The Chemical Society

Information:

Dr. John F. Gibson
The Chemical Society
Burlington House
London W1V 0BN
U. K.

13—14

Faraday Symposium
»ELECTROCRYSTALLISATION, NUCLEATION and PHASE FORMATION«

Southampton / U. K.

Organizer:

Mrs. Y. A. Fish
Faraday Division
The Chemical Society
Burlington House
London W1V 0BN
U. K.

March 1978

7—10

CONTRIBUTION OF COMPUTERS TO THE DEVELOPMENT OF CHEMICAL ENGINEERING AND INDUSTRIAL CHEMISTRY

Paris / France

Organizers:

The Working Group »Routine Computer Programmes and the Use of Electronic Computers in Chemical Engineering« of the European Federation of Chemical Engineering and the Group »Use of computers and Automatisation in Industrial Chemistry« of the Société de Chimie Industrielle

Information:

Monsieur le Professeur Henry Brusset,
Congres International 1978
Société de Chimie Industrielle
28, rue Saint-Dominique
F-75007 Paris
France

June 1978

4—9

Budapest / Hungary

Organizers:

Information:

XIV. FATIPEC Congress

FATIPEC
The Hungarian Chemical Society
Magyar Kémikusok Egyesülete
FATIPEC XIV.
Pf. 240
H-1368 Budapest
Hungary

5—9

Madison,
Wisconsin / USA

Sponsor:

Information:

3rd International Symposium on GENETICS OF
INDUSTRIAL MICROORGANISMS

IUPAC
Prof. D. Perlman
School of Pharmacy
University of Wisconsin
Madison, Wisconsin 53706
USA

July 1978

24—28

Zürich / Switzerland

Sponsor:

Information:

4th International Congress of PESTICIDE CHEMISTRY

IUPAC
Congress Secretariat, 4th International Congress of
Pesticide Chemistry
P. O. Box 182
CH-4013 Basle, Switzerland

August 1978

20—25

Dublin / Ireland

Organizer:

Information:

EUROANALYSIS III

Federation of European Chemical Societies
Dr. Robert Letters
Institute of Chemistry of Ireland
Dublin
Ireland

September 1978Jerusalem and
Haifa / Israel

Sponsor:

Information:

2nd International Conference on ORGANIC SYNTHESIS

IUPAC
Prof. Shalom Sarel
The Hebrew University of Jerusalem
Ein Karem Medical Centre
P. O. Box 12013
Jerusalem
Israel

SADRŽAJ

Uz 25 godina nastave hemije na Sarajevskom univerzitetu i uz 75 godišnjicu života akademika Prof. dr Mladena Deželića	1
K. Dursun i A. Nikolin: Tankoslojna hromatografija hidrohlorida metilnih i etilnih estera aminokiselina	3
F. Krleža, M. Avlijaš i G. Doković: Određivanje osjetljivosti reakcije jedno-, dvo- i tro-valentnih kationa sa kalijumheksacianoferatom (II)	7
M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić i I. Sušnik-Rybarski: Sintaza i struktura metalohelata 1,5-diaril-1,3,5-pentantriona i etilestera [2,4-diokso-4-(4-hidroksi-6-metil-2-piron-3-il)] maslačne kiseline	15
Z. Devetak: Eterično ulje dalmatinske kadulje	25
A. Nikolin, M. Janković i B. Nikolin: Hidrazoni i sulfohidrazoni glikozida helicina	31
M. Savić i J. Savić: Ravnoteže rozanilina u vodenim rastvorima	35
J. Savić, M. Savić i F. Krleža: Ampometrijske titracije nekih dvovalentnih katjona sa EDTA u prisustvu Al(III), Cr(III) i Fe(III) maskiranih glicerolom	41
M. Glavaš: Kompleksi cinka i kadmiuma sa N-metilacetamidom	47
N. Mandić: Parametri plastičnosti kao metoda za identifikaciju i klasifikaciju glina	53
T. Ribar i A. Papo: Provodljivost elektrolita u mješovitim rastvaračima	63
I. Zaje i F. Krleža: Helatometrijsko određivanje metalnih iona i sulfatnog iona kod katalitičkog dobivanja acetaldehida	69
A. Nikolin, Z. Petrović, J. Vrčević i B. Nikolin: Mogućnosti korištenja terpeninskog ulja za dobijanje terpinhidrata, terpinola i njihovih derivata	75
M. Kekić i M. Trkovnik: Sinteze derivata polihidroksikumarina sa monokarbonskim kiselinama	81
M. Kekić i M. Trkovnik: Sinteze derivata polihidroksikumarina s aminima	85
B. Bobarević i I. D. Gaon: Neki kondenzacioni produkti pirol-2-aldehida sa aromatskim aminima	89
M. Trkovnik, M. Kuleš i B. Bobarević: Sintaza oksazola i karboksimetil derivata 3-amino-4-hidroksikumarina	95
B. Bobarević, M. Trkovnik i I. D. Gaon: Priredivanje derivata 2-acetil-pirola i supstituisanih 3-acetil pirola: hidrazona, nezasićenih ketona i aldektazina	99
S. Kuljak: Brzina izlučivanja resorbovanog $C^{35}S_2$ disajnim putevima i tumačenje mehanizma izdvajanja anorganskih sulfata u urinu pri trovanju ugljen-disulfidom	103
B. Redžić i M. Škraba: Određivanje alkaloida kolhicina u biljnom materijalu	111
K. Dursun i M. N. Uljarević: Djelovanje pencilina G i hloramfenikola na estera-znu aktivnost tripsina	115
S. Ramić i D. Murko: Osvrt na izučavanje hemije i hemijske tehnologije u BiH u predaustrijskom periodu	117
100 godina od osnivanja prvog kemijskog zavoda Sveučilišta u Zagrebu	A1
25 godišnjica Kemijskog instituta i 25 godina izlaženja Glasnika	A4
In memoriam	A5
Zapisnik sa skupštine Saveza hemičara i tehnologa BiH	C1
Izveštaj glavnog urednika Glasnika hemičara i tehnologa BiH	C4
Putevi razvoja hemije i hemijske tehnologije na području Sarajevske regije	C5
Recenzije	C6
Spisak promoviranih doktora kemije na PMF-u u Sarajevu	C7
Spisak promoviranih magistara hemije na PMF-u u Sarajevu	C9
Kalendar međunarodnih sastanaka	C10

CONTENTS

K. Dursun and A. Nikolin: Thin-Layer Chromatography of Methyl and Ethyl-ester Hydrochlorides of Amino Acids	3
F. Krleža, M. Avlijaš und G. Doković: Über die Empfindlichkeit der Reaktion auf ein-, zwei- und dreiwertige Kationen mit Kallumhexacyanoferrat(II)	7
M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić and I. Sušnik-Rybarski: Synthesis and Structure Determination of Metallochelates of 1,5-Diaryle-1,3,5-pentanotrione and 2,4-Dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2-pirrone-3-yl) Butyric Acid Ethyl Ester	15
Z. Devetak: Dalmatinisches Salbeiöl	25
A. Nikolin, M. Janković and B. Nikolin: Hydrazones and Sulphohydrazones of Helicin	31
M. Savić and J. Savić: Equilibria of Rosaniline in Aqueous Solution	35
J. Savić, M. Savić and F. Krleža: Amperometric Titrations of Some Divalent Cations with EDTA in the Presence of Al(III), Cr(III), and Fe(III) Masked with Glycerol	41
M. Glavaš: Complexes of Zinc and Cadmium with N-Methylacetamide	47
N. Mandić: Plasticity Parameters as a Method of Identification and Classification of Clays	53
T. Ribar and A. Papo: The Conductivity of Electrolytes in Mixed Solvent	63
I. Zajc und F. Krleža: Chelatometrische Bestimmungen von Metallionen und Sulfationen bei der katalytischen Gewinnung von Acetaldehyd	69
A. Nikolin, Z. Petrović, J. Vrčević and B. Nikolin: Preparation of Terpinhydrate, Terpineol and their Derivatives from Turpentine	75
M. Kekić and M. Trkovnik: Syntheses of Derivatives of Polyhydroxycoumarin with Monocarbonic Acids	81
M. Kekić and M. Trkovnik: Syntheses of Derivatives of Polyhydroxycoumarin with Amines	85
B. Bobarević und I. D. Gaon: Einige Kondenzationsprodukte des Pyrrol-2-aldehyds mit aromatischen Aminen	89
M. Trkovnik, M. Kuleš und B. Bobarević: Synthesen des Oxasols und Carboxymethyl Derivaten des 3-Amino-4-hydroxycumarins	95
B. Bobarević, M. Trkovnik und I. D. Gaon: Einige Verbindungen des 2-Acetyl-pyrrol 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrols und 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-carbonsäure: Hydrazone, ungesättigte Ketone und Aldo-ketazine	99
S. Kuljak: Excretion Velocity of $C^{35}S_2$ Resorbed by the Respiratory Tract, and Explanation of the Excretion Mechanism of Inorganic Sulphates Following Carbon Disulphide Poisonings	103
B. Redžić and M. Škrba: Determination of Colchicine in Vegetable Matter	111
K. Dursun and M. N. Uljarević: Influence of Penicillin G and Chloramphenicol on the Esterase Activity of Trypsin	115
	Appendix
Appendix	A1
In memoriam	A5
Information	C1
Book reviews	C6
International conference	C10

Ovaj svezak Glasnika — štampan je uz finansijsku pomoć Republičke zajednice za naučni rad BiH.

Pojedini svezak Glasnika stoji 100 Din. Članovi saveza hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine primaju Glasnik, a njihova pretplata za Glasnik obuhvaćena je članarinom.

Za izdavača odgovara Glavni i odgovorni urednik prof. dr Franjo Krleža,
Sarajevo, Hemijski institut PMF-a Univerziteta u Sarajevu,
71000 Sarajevo, V. Putnika 43

Stampa: NISRO »Oslobođenje« Sarajevo. Za štampariju: graf. inž.
Petar Skert

SANITEKS TVORNICA SANITETSKOG MATERIJALA

»S A N I T E K S«

TVORNICA SANITETSKOG
MATERIJALA



IZOLIR TRAKA

Samoljepiva plastična izolaciona traka (Izolirband) za elektroindustriju, elektroobrt, elektroinstalacije, mašinogradnju, rudarstvo, industriju teretnih vozila, radio industriju itd., kao i za sitni posao i kućanstvo.

Izolir traka je rastezljiva traka od vještačke materija na bazi polivinilclorida (P. V. C.) koja je sa jedne strane premazana sa nepromjenljivim ljepljom.

Ona lijeplj samo bez vlaženja i ugrijavanja.

Fizičke karakteristike.

JACINA NA KIDANJE	kg/cm	5
ISTEZLJIVOST	%	125
SILA ADHEZIJE	gr/cm	200
ELEKTROOTPORNOST KOD NAPETOSTI OD 1000 V i 50 Hz M oma		16×10^8

Standardne mjere

DUŽINA:	m	10
ŠIRINA:	mm	9, 12, 15, 19, 25, 30...

Standardne boje:

Crna, bijela, plava, zelena, žuta, crvena, braun, siva, zeleno-žuta, roza...

Upotreba

Upotrebljava se za izolacione radove svih vrsta: račvanje vodova, zatim za kablove, popravak oštećenih izolacija, za označavanje kablova faznim bojama, za usvježnjavanje krivina, brtvljenje razvodnih gumenih cijevi, kao i traka za upravljače.

Isporuka po boji ili sortirano.

Pored izolir trake u svom proizvodnom asortimanu imamo trake za obućarsku industriju, tehničke ljepljive trake, obostrano ljepljive trake i P. V. C. trake za pakovanje.

SANITEKS TVORNICA SANITETSKOG MATERIJALA