

1. Aromás aminek oxgyén-fellevő képessége.

KONTESVELLER KÁROLY okl. gyógyszerésztől.

Dolgozatom célja volt adatokat szerezni annak a kérdésnek a megválaszolásához, hogy az aromás aminek, mérsékelt oxydáló-ágensek behatásának egyforma körülmények között kitéve, miképpen változnak meg. Kimutatható-e megváltozásukban valamilyen közös jelleg; milyen befolyást gyakorol az aminek-oxgyén fellevő képességére a substituáló-gyökök természetete és helyzete a molekulában, szóval az isomeria; továbbá mekkora az ezen megváltozásokban felhasznált oxgyén mennyisége.

Egy terjedelmes, szélesebb alapon nyugvó kísérletsorozat egyik ágának az alakját főbb vonásaiban megrajzolni, képezte feladatomat, a melyet azonban csak igen csekély részben sikerült megoldanom, mert a kísérleteimben szerzett — alább közlendő — adatok, még egy vázlatos rajz céljaira sem elegendők és csak számos egyéb, még megszerzendő adattal kiegészítve lesznek majd felhasználhatók, a kitűzött feladat megoldására. Mind a mellett az általam megszerzett néhány adat is már néhány érdekes vonatkozást tüntet fel, egyes substituáló gyökök természetének és helyzetének sajátosságos befolyásáról, az aminek-oxgyén fellevő képességére.

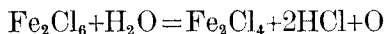
Mielőtt azonban ezeket ismertetném, leírom az eljárást, a melyet kísérleteimben követtem és felsorolom a kísérleteim által megszerzett egyes adatokat.

* * *

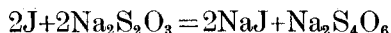
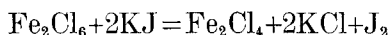
I.

Az aromás aminek oxydálására meghatározott mennyiségű ferrichloridot használtam és az oxydatio befejeztével változatlanul visszamaradt ferrichlorid mennyiségét jodometrikus úton határoztam meg.

A ferrichloriddal való oxydatio vegyi egyenlete:



A jodmetrikus folyamaté pedig:



Eljárásomat, a melyet az aminek oxydálása során követtem, röviden a következőkben foglalom össze.

A vizsgálat céljára lemért anyagot 200—250 ccm. ürtartalmú mérőlombikba tettem s egy pár ccm. híg (HCl) sósavval és elegendő destillált vízzel, melegítés közben, feloldottam. A sósavat bázisos ferrivegyületek keletkezésének kikerülése és az amin könnyebb oldódása céljából használtam. Miután az amin alj feloldódott, még úgy melegen hozzá folytattam a szükséghez mérten 10—15 ccm. körülbelül 10—12%-os ferrichlorid oldatot.

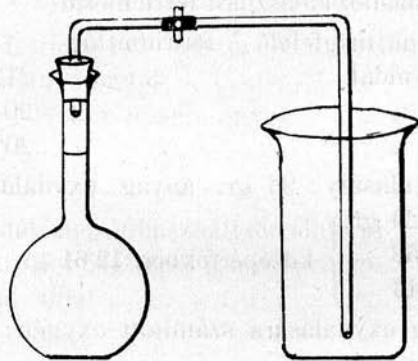
Ezt a ferrichlorid oldatot minden oxydálás előtt szilárd ferrichlorid tartalmára megtitráltam, megállapítottam középértékben, hogy a kérdéses ferrichlorid oldat mennyi $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfát oldatot használt el, hogy az oxydálás folyamata befejeztével a fölöslegben visszamaradt ferrichlorid oldatot, illetve a szilárd ferrichloridot retitrálással meghatározhassam.

Ferrichlorid hozzáadásakor az oxydatio több-kevesebb csapadék kiválásával, vagy legalább a folyadék színeződésével megkezdődött. A lombik tartalmát most tovább melegítettem egész a forrásig s e közben egy kétszer derékszögüleg meghajlított üvegcsővel összekötöttem (l. az ábrát), a másik végét pedig forró kifőzött destillált vizet tartalmazó edénybe merítettem. Így forraltam 10—15 percig, hogy az oxydatio teljesen végbe mehessen.

A derékszögű üvegcsőnek víz alá merítése által a levegő lehető teljes kihajtását igyekeztem elérni, s azt, hogy a folyadék meghatározott térfogatra kiegészítése levegő kizárásával legyen végrehajtható.

Az üvegesöveket összekötő kaucsuk csőre csavarral ellátott szorítót alkalmaztam, hogy a lombik tartalmát szükség esetén elzárhassam a levegőtől és hűtőbe helyeztem mindaddig, míg teljesen kihült. Kihülés alatt a forró folyadék összehúzódott, de a készülék segítségével lehetővé vált azt levegőmentesen, a meghatározott mennyiségig kiegészíteni.

A lombik tartalmát a szoba hőmérsékletének felvétele után összeráztam és francia szűrőn lehetőleg gyorsan megsűrtem. A szüredékből 50—50 ccm. mennyiséget mértem le és Jodkaliumot, valamint frissen készített keményítő oldatot adva hozzá, meghatároztam az oxydationál el nem használt fölösleges ferrichlorid mennyiségét.



Az oxydálásra szánt anyagból rendszeren az amin molekulasúlyának ezeredrészét mértem le s minden aminet háromszor oxydáltam az említettem eljárással.

Oxydáltam a következő aromás amineket.

- | | |
|---|--|
| I. Anilin Fp. 182° | $C_6H_5 \cdot NH_2$ |
| II. Nitroanilin | $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ |
| III. Acetanilid | $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ |
| IV. Diphenylamin | $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ |
| V. Dimethylanilin-chlorhydrat | $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ |
| VI. Xylidin (m.) Fp. 212° | $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$ |
| VII. Toluidin (o.) | $o \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ |
| VIII. Toluidin (p.) | $p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ |
| IX. Methaphenylendiamin | $C_6H_4 \cdot (NH_2)_2$ |
| X. α . Naphtylamin | $\alpha \cdot C_{10}H_7 \cdot NH_2$ |

- XI. β . Naphtylamin β . $C_{10}H_7.NH_2$
 XII. β . Naphtylamin-chlorhydrat . . β . $C_{10}H_7.NH_2.HCl$

A kapott eredmények a következők:

I.

Anilin Fp. 182° $C_6H_5.NH_2$

Oxydálva 15 cem. ferrichloriddal.

15 cem. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot 72·3 cem.

1. Oxydáláshoz lemért anyag . . . 0·122 gr.

2. " " " . . . 0·131 "

3. " " " . . . 0·125 "

1. Oxydáláshoz elhasznált ferrichlorid

oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio-
sulfat oldat 21·8 cem.

2. " " " . . . 20·3 "

3. " " " . . . 20·9 "

Egy molekulasúly: 93 gr. anyag oxydálására számított
oxygén: a. 13·29 gr. } középértékben 12·61 gr.

b. 11·52 " }

c. 12·43 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxygén:

a. 0·1418 gr. } középértékben 0·1331 gr.

b. 0·1239 " }

c. 0·1336 " }

A keletkezett csapadék szürkés-fekete, alakatlan tömeget képez, a róla leszűrt folyadék barnás-sárga színű.

II.

Nitroanilin $C_6H_4.NO_2.NH_2$ m.

Oxydálva 15 cem. ferrichloriddal.

15 cem. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot 72·7 cem.

1. Oxydáláshoz lemért anyag . . . 0·138 gr.

2. " " " . . . 0·138 "

3. " " " . . . 0·138 "

1.	Oxydáláshoz elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldat	0·10 ccm.
2.	" " " " " " " " " " " "	0·20 "
3.	" " " " " " " " " " " "	0·05 "

A nitroanilin tehát ezzel az eljárással nem oxydálható. A folyadék 15 percnyi főzés után sem változott észrevehetően meg, sőt kihülés után is eredeti színét megtartotta.

III.



Oxydálva 15 ccm. ferrichloriddal.

15 ccm. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot 72·8 ccm.

1.	Oxydáláshoz lemért anyag . . .	0·135 gr.
2.	" " " " " " " " " " "	0·135 "
3.	" " " " " " " " " " "	0·135 "

1.	Oxydáláshoz elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldat	3·8 ccm.
2.	" " " " " " " " " " "	4·3 "
3.	" " " " " " " " " " "	4·4 "
	Középértékben	4·2 "

Egy molekulasúly: 135 gr. anyag oxydálására számított oxygén: $\left. \begin{array}{l} a. 3·04 \text{ gr.} \\ b. 3·44 \text{ " } \\ c. 3·52 \text{ " } \end{array} \right\}$ középértékben **3·33 gr.**

1 gr. anyag oxydálására számított oxygén: $\left. \begin{array}{l} a. 0·0225 \text{ gr.} \\ b. 0·0240 \text{ " } \\ c. 0·0260 \text{ " } \end{array} \right\}$ középértékben **0·0242 gr.**

Az oxydatio folyamata alatt igen kevés szürkés-fekete, porszerű, alakatlan tömeget képező csapadék keletkezett, a melyről a leszűrt folyadék vöröses-sárga színeződést mutatott.

1. Oxydálásnál elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio-sulfát oldat 34·6 cem.
2. " " " " " " " " 34·8 "
- Középértékben . . . **34·7** "

Egy molekulasúly: 157·5 gr. anyag oxydálására számított oxygen: a. 29·40 gr. } középértékben **29·53** gr.
 b. 29·66 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxygen:
 a. 0·1866 gr. } középértékben **0·1855** gr.
 b. 0·1843 " }

A csapadék színe sötét kávé-barna.

VI. a.

m. *Xylidin Fp.* 212° (CH₃)₂ · C₆H₃ · NH₂

Oxydálva 35 cem. ferrichloriddal.

35 cem. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfát oldatot 170·1 cem.

1. Oxydáláshoz lemerő anyag (20 csepp) 0·738 gr.
2. " " " " " " " " 0·719 "

1. Oxydálásnál elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio-sulfát oldat 107·6 cem.
2. " " " " " " " " 105·6 "

Egy molekulasúly: 120·8 gr. anyag oxydálására számított oxygen: a. 14·07 gr. } középértékben **14·125** gr.
 b. 14·18 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxygen:
 a. 0·1164 gr. } középértékben **0·1168** gr.
 b. 0·1173 " }

VI. b.

m. Xylidin Fp. 212^o $(CH_3)_2C_6H_3.NH_2$

Oxydálva 15 ccm. ferrichloriddal.

15 ccm. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfát oldatot 75 ccm.

1. Oxydáláshoz lemerő anyag 0·366 gr.

2. " " " " 0·366 "

1. Oxydáláshoz elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfát oldat 54·00 ccm.

2. " " " " 53·80 "

Középértékben **53·9** "

Egy molekulasúly: 120·8 gr. anyag oxydálására számított oxgyén: $\left. \begin{array}{l} a. 14\cdot25 \text{ gr.} \\ b. 14\cdot19 \text{ " } \end{array} \right\}$ középértékben **14·22** gr.

1 gr. anyag oxydálására számított oxgyén:

$\left. \begin{array}{l} a. 0\cdot1179 \text{ gr.} \\ b. 0\cdot1174 \text{ " } \end{array} \right\}$ középértékben **0·1176** gr.

A csapadék színe sötét kávé-barna.

Számított oxgyén gr.-ban		Számított oxgyén gr.-ban	
VI. a.	VI. b.	VI. a.	VI. b.
1 m. s.-ra	1 m. s.-ra	1 gr.-ra	1 gr.-ra
14·07	14·25	0·1164	0·1179
14·18	14·19	0·1173	0·1174
középérték: 14·125	14·22	Középérték: 0·1168	0·1176

VII.

o. Toluidin $o. CH_3.C_6H_4.NH_2$

Oxydálva 15 ccm. ferrichloriddal.

15 ccm. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot 73·5 ccm.

1.	Oxydáláshoz lemért anyag . . .	0·117 gr.
2.	" " " . . .	0·115 "
3.	" " " . . .	0·1175 "
1.	Oxydáláshoz elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio- sulfat oldat	30·6 ccm.
2.	" " " "	30·25 "
3.	" " " "	28·5 "

Egy molekulasúly: 107 gr. anyag oxydálására számított
oxygén: a. 22·40 gr. }
b. 22·51 " } középértékben 21·89 gr.
c. 20·76 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxygén:

a.	0·2093 gr.	} középértékben 0·2045 gr.
b.	0·2103 "	
c.	0·1940 "	

A csapadékról leszűrt folyadék színe vöröses-sárga, a csapa-
dék nagyon kevés sötét-barna, porszerű, alaktalan tömeg.

VIII.

p. Toluidin

p. CH₃ · C₆ H₄ · NH₂

Oxydálva 15 ccm. ferrichloriddal.

15 ccm. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben		
$\frac{n}{10}$	natriumthiosulfát oldatot	73·3 ccm.
1.	Oxydáláshoz lemért anyag . . .	0·107 gr.
2.	" " " " . . .	0·107 "
3.	" " " " . . .	0·107 "
1.	Oxydálásnál elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio- sulfat oldat	26·5 ccm.
2.	" " " "	23·5 "
3.	" " " "	25·8 "
Középértékben . . .		25·27 ccm.

Egy molekulasúly: 107 gr. anyag oxydálására számított
 oxigén: a. 21·20 gr. }
 b. 18·80 „ } középértékben 20·21 gr.
 c. 20·64 „ }

1 gr. anyag oxydálására számított oxigén:

a. 0·1981 gr. }
 b. 0·1757 „ } középértékben 0·1888 gr.
 c. 0·1928 „ }

A nagyon kevés sötét sárgás-barna, porszerű, alaktalan
 csapadékról leszűrt folyadék ibolyás-cseresznyevörös színű.

IX.

Methaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$

Oxydálva 15 ccm ferriichloriddal.

15 ccm. ferriichlorid oldatra elhasználtam középértékben
 $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot 72·9 ccm.

1. Oxydáláshoz lemért anyag . . . 0·108 gr.
 2. „ „ „ . . . 0·108 „
 3. „ „ „ . . . 0·108 „

1. Oxydáláshoz elhasznált ferriichlorid
 oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio-
 sulfat oldat 33·6 ccm.

2. „ „ „ . . . 32·3 „
 3. „ „ „ . . . 33·65 „

Középértékben . . . 33·2 „

Egy molekulasúly: 108 gr. anyag oxydálására számított
 oxigén: a. 26·88 gr. }

b. 25·84 „ } középértékben 26·54 gr.
 c. 26·92 „ }

1 gr. anyag oxydálására számított oxigén:

a. 0·2488 gr. }
 b. 0·2392 „ } középértékben 0·2456 gr.
 c. 0·2492 „ }

A csapadékról leszűrt folyadék színe vöröses-sárga, a csapadék sötét barnás-fekete, porszerű, alakatlan tömeg.

X.



Oxydálva 15 ccm. ferrichloriddal.

15 ccm. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot 73·5 ccm.

- | | | | | | |
|----|----------------|------------|-----------|-------|-----|
| 1. | Oxydáláshoz le | mért anyag | | 0·143 | gr. |
| 2. | " | " | " | 0·143 | " |
| 3. | " | " | " | 0·143 | " |

1. Oxydáláshoz elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio-sulfat oldat 32·1 ccm.

- | | | | | | |
|----|---|---|---|-------|---|
| 2. | " | " | " | 31·25 | " |
| 3. | " | " | " | 32·25 | " |

Középértékben **31·86** "

Egy molekulasúly: 143 gr. anyag oxydálására számított oxygén: a. 25·68 gr. }
 b. 24·96 " } középértékben **25·44** gr.
 c. 25·76 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxygén:

- | | | | |
|----|--------|-----|-----------------------------------|
| a. | 0·1795 | gr. | } középértékben 0·1798 gr. |
| b. | 0·1745 | " | |
| c. | 0·1801 | " | |

A csapadékról leszűrt folyadék világos-zöldes sárga színű, a csapadék porszerű, alakatlan, sötét kékes-ibolya színű.

XI.



Oxydálva 15 ccm. ferrichloriddal.

1. Oxydálásnál 15 ccm. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot . 72·75 ccm.

- | | | | | | |
|----|---|---|---|------|---|
| 2. | " | " | " | 73·6 | " |
| 3. | " | " | " | 73·2 | " |

1.	Oxydáláshoz lemért anyag . . .	0·143 gr.
2.	" " " . . .	0·143 "
3.	" " " . . .	0·143 "
1.	Oxydáláshoz elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio- sulfat oldat	30·9 cem.
2.	" " "	30·55 "
3.	" " "	28·8 "
	Középértékben	30·08 "

Egy molekulásúly 143 gr. anyag oxydálására számított
oxygén: a. 24·72 gr. }
b. 24·44 " } középértékben 24·06 gr.
c. 23·04 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxygén:

a.	0·1728 gr.	} középértékben 0·1682 gr.
b.	0·1709 "	
c.	0·1611 "	

A csapadékról leszűrt folyadék színe vöröses narancs-
sárga, a csapadék kékes-fekete színű, porszerű, alakatlan töme-
get képez.

Részletesebb vizsgálat alá nem vettem.

XII. a.

β *Naphtylamin-chlorhydrat* β . $C_{10}H_7.NH_2.HCl$

Oxydálva 10 cem. ferrichloriddal.

$\frac{n}{10}$	natriumthiosulfat oldatot	43·4 cem.
1.	Oxydáláshoz lemért anyag . . .	0·1795 gr.
2.	" " " . . .	0·1795 "
1.	Oxydálásnál elhasznált ferrichlorid oldatnak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthio- sulfat oldat	28·4 cem.
2.	" " "	27·8 "
	Középértékben	28·8 "

Egy molekulasúly: 179·5 gr. anyag oxydálására számított
 oxgén: a. 22·72 gr. } középértékben 22·48 gr.
 b. 22·24 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxgén

a. 0·1265 gr. } középértékben 0·1251 gr.
 b. 0·1238 " }

XII. b.

β *Naphtylamin-chlorhydrat* β . $C_{10} H_7. NH_2. HCl$.

Oxydálva 15 cem. ferrichloriddal.

15 cem. ferrichlorid oldatra elhasználtam középértékben
 $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldatot 73·5 cem.

1. Oxydáláshoz lemért anyag ($2 \times 0·1795$) 0·359 gr.
2. " " " " 0·359 "

1. Oxydálásnál elhasznált ferrichlorid oldat-
 nak megfelelő $\frac{n}{10}$ natriumthiosulfat oldat 56·1 cem.
 2. " " " " 55·5 "
- Középértékben 55·8 "

Két molekulasúly: 359 gr. anyag oxydálására számított
 oxgén: a. 44·88 gr. } középértékben 44·64 gr.
 b. 44·40 " }

1 gr. anyag oxydálására számított oxgén:

a. 0·1250 gr. } középértékben 0·1243 gr.
 b. 0·1236 " }

A vöröses-sárga színű folyadékban, a csapadék színe sötét
 kávé-barna.

Számított oxigén gr.-ban		Számított oxigén gr.-ban	
XII. a.	XII. b.	XII. a.	XII. b.
1 m. s.-ra	2 m. s.-ra	1 gr.-ra	1 gr.-ra
22·72	44·88	0·1265	0·1250
22·24	44·40	0·1238	0·1236
Középértékben 22·48	44·64	Középértékben 0·1251	0·1243

Az eredmények egybeállítása.

Számított oxigén gr.-ban :

	1 m. s.-ra	1 gr. ra
Anilin Fp. 182° $C_6H_5.NH_2$	13·29	0·1418
	11·52	0·1239
	12·43	0·1336
közép. é.	12·61	0·1331
Nitroanilin $C_6H_4.NO_2.NH_2$	—	—
Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_5O$	3·04	0·0225
	3·44	0·0254
	3·52	0·0260
Közép. é.	3·33	0·0242
Diphenylamin $C_6H_5.NH.C_6H_5$	15·80	0·0935
	15·36	0·0908
közép. é.	15·58	0·0922
Dimethylanilin-chlorhydrat $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$	29·40	0·1866
	29·66	0·1883
közép. é.	29·53	0·1855

Számított oxgyén gr.-ban.

	1 m. s.-ra	1 gr.-ra
a) m. Xylidin Fp. 212° (CH ₃) ₂ .C ₆ H ₃ .NH ₂	14·07	0·1164
	14·18	0·1173
	közép. é. 14·125	0·1168
b) m. Xylidin Fp. 212° (CH ₃) ₂ .C ₆ H ₃ .NH ₂	14·25	0·1179
	14·19	0·1174
	közép. é. 14·22	0·1176
o. Toluidin CH ₃ .C ₆ H ₄ .NH ₂ (o.)	22·40	0·2093
	22·51	0·2103
	20·76	0·1940
közép. é. 21·89	0·2045	
p. Toluidin CH ₃ .C ₆ H ₄ .NH ₂ (p.)	21·20	0·1981
	18·80	0·1757
	20·64	0·1928
közép. é. 20·21	0·1888	
Methaphenyldiamin C ₆ H ₄ .(NH ₂) ₂	26·88	0·2488
	25·84	0·2392
	26·92	0·2492
közép. é. 26·54	0·2456	
α. Naphtylamin α. C ₁₀ H ₇ .NH ₂	25·68	0·1795
	24·96	0·1745
	25·76	0·1801
közép. é. 25·44	0·1798	
β. Naphtylamin β. C ₁₀ H ₇ .NH ₂	24·72	0·1728
	24·44	0·1709
	23·04	0·1611
közép. é. 24·06	0·1682	
β. Naphtylamin-chlorhydrat β. C ₁₀ H ₇ .NH ₂ .HCl	22·72	0·1265
	22·24	0·1238
	közép. é. 22·48	0·1251

1 molekulasúlynyi és 1 gr. mennyiségű aminre eső oxgén grammokban.

K ö z é p é r t é k e k	1 m. s.-ra	1 gr.-ra
Anilin Fp. 182° $C_6H_5.NH_2$	12·61	0·1331
Nitroanilin $C_6H_4.NO_2.NH_2$	—	—
Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$	3·33	0·0242
Diphenylamin $C_6H_5.NH.C_6H_5$	15·58	0·0922
Dimethylanilin-chlorhydrat $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. . .	29·53	0·1855
m. Xylidin Fp. 212° $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$	14·17	0·1172
o. Toluidin $o.CH_3.C_6H_4.NH_2$	21·89	0·2045
p. Toluidin $p.CH_3.C_6H_4.NH_2$	20·21	0·1888
Methaphenylendiamin $C_6H_4.(NH_2)_2$	26·54	0·2456
α . Naphtylamin $\alpha.C_{10}H_7.NH_2$	25·44	0·1798
β . Naphtylamin $\beta.C_{10}H_7.NH_2$	24·06	0·1682
β . Naphtylamin-chlorhydrat $\beta.C_{10}H_7.NH_2.HCl$. . .	22·48	0·1251

Következtetések.

A substituáló gyökök minőségének az aromás aminek oxgén felvevő képességére gyakorolt befolyását illetőleg, kísérleteimből csupán a phenyl és az acetyl gyökre vonatkozólag vonhatok le némi — mert csupán egy esetre támaszkodó — következtetést.

1. Kísérleteimben az anilin egy molekulasúlynyi mennyisége 12·61 gr. oxygént használt föl. A Diphenylamint, az Anilin phenylezett származékának foghatjuk fel s e szerint az acetylezett Anilinnal e tekintetben teljes joggal egybehasonlíthatónak:



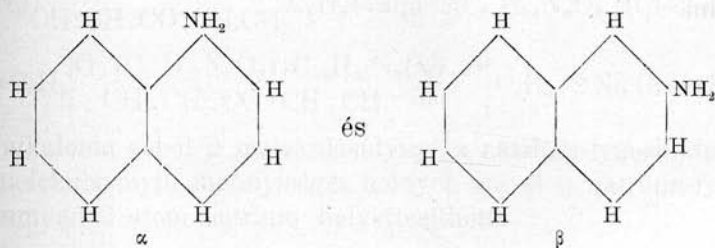
A Diphenylamin egy molekulasúlynyi mennyisége 15·58 gr. oxygént képes a vázolt körülmények között ferrichloriddal végrehajtott oxydatióval fölhasználni, míg az Acetanilid csupán 3·33 gr.-ot, a miből az következik, hogy az acetyl-csoport az amin oxydálhatóságát igen tetemesen leszállítja, mintegy védő szereppel bír, míg a phenyl-gyök nem gyakorol védő befolyást, sőt ellenkezőleg még kevésbé emeli is az amin oxydálhatóságát.

Ez a védő befolyása az acetyl és más sav-gyöknek, számos egyéb reactionál is, már régóta feltűnt s a gyakorlatban föl is lesz használva a könnyen változó aromás aminek derivatumainak előállításánál.

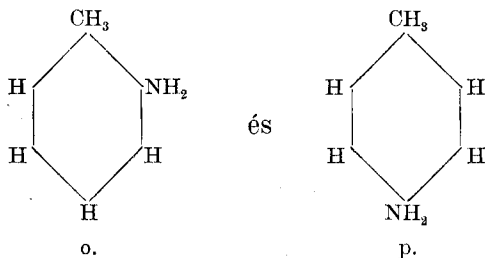
2. A substituáló egyforma, de a molekulában különböző helyet elfoglaló gyökök befolyásáról, kísérleteimnek három párhuzamos adata szól.

Az egyik az isomer Naphtylaminekre, a második az o. és p. Toluidinre, — a harmadik, — az elsőkettőtől azonban lényegesen különböző, — a Dimethylanilinre és a vele isomer 112° Fp.-ú m. Xylidinre vonatkozik.

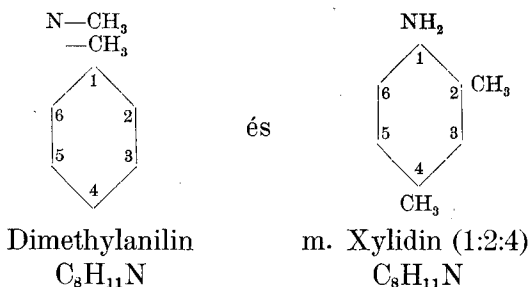
a) Az α helyzetben levő amidgyök, úgylátszik, erősebben támadható meg (25·44 gr. O), mint a β helyzetben levő (24·06 O., illetve a sósavas sóval nyert egybevágó eredmények szerint 22·48 gr. O.)



b) A methyl csoporttal szomszédos amidgyök (ortho Toluidin: 21·89 gr. O) az áromás molekulát valamivel erősebben teszi megtámadhatóvá az oxygen által, mint a methyltől távolabb levő (para Toluidin: 20·21 gr. O.)



c) A Dimethylanilin és a vele isomer (meta) Xylidin:



azt mutatja, hogy az amidgyök hydrogen atomait substituáló methylgyökök, az amin ellenállását az oxydációnál rendkívül leszállítják (Dimethylanilin: 29·5 gr. O), míg a gyűrű hydrogenjeit helyettesítők nem, — vagy legalább csak igen csekély mértékben (m. Xylidin: 14·17 gr. O).

A Dimethylanilin ugyanazon körülmények között két annyi oxygenét képes felvenni, illetve felhasználni, mint a m. Xylidin.