

LATVIJAS
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

II. SĒJUMS
TOMUS

№ 4—5

R Ī G Ā, 1 9 3 1

PHW
144K

8

L'U ZINĀTNISKĀ
BIBLIOTĒKA
93-3374

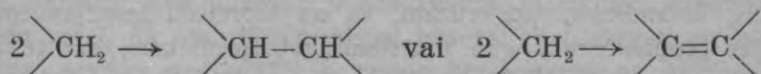
Aktīvās metilengrupas oksidēšana

(saisināta doktordisertācija)

G. Vanags

Ievadam.

Aktīvās metilengrupas oksidēšana ir bijusi daudzu pētījumu objekts. Kā kādu no jaunākiem plašākiem darbiem šai jautājumā varētu minēt W. Treibs'a un H. Schmid't'a „Über die Oxydation reaktionsfähiger Methylengruppen“⁽¹⁾). Minētie autori oksidējuši veselu virkni dažādu savienojumu, galvenā kārtā terpenu rindā, un pa lielāki daļai panākuši =CH₂ grupas oksidēšanos par =CHOH resp. =CO grupu. Šī reakcija norisinās tikpat labi arī ar daudzu citu grupu attiecīgiem savienojumiem, ir plaši pētīta un lietota un jāuzskata par diezgan vispārīgu parādību. Taču reakcijas gaitu varam iedomāties arī citādu. Oksidētājs var atņemt tikai metilengrupas ūdeņradi, dehidrēt metilengrupu, un tad molekulu pārpalikumi savienojas savā starpā saskaņā ar šādu vispārēju shēmu:



Arī šāda reakcijas gaita nav sveša. Kā piemēru te varētu minēt svarīgo indoksila oksidēšanu par indigo, kā arī citas analogiskas reakcijas indigo grupā. Bet arī ārpus indigo grupas ir savi piemēri. Tā fenilmetilpirazolons oksidējams ar fenilhidrazīnu par bis-fenilmetilpirazolonu²⁾, ko oksidējot tālāk ar ferrichlōridu, brōmūdeni, slāpekļpaskābi vai slāpekļskābi, var dabūt prom arī abus metingrupas ūdeņražus. Karsējot fluorenu, sajauktu ar svina oksīdu, dabū di-bifenilēnētilēnu³⁾. Vel vieglāk oksidējams formilfluorens par di-bifenilēnzintarskābes aldehīdu — jau ar ferrichlōridu vai vaļa acetātu⁴⁾. Fenilantrons oksidējams par difenildihidrodiantronu — ar ferrichlōridu ledus etiķskābē, sliktāk ar chrōmskābes anhidrīdu⁵⁾. Oksi-

izokarboštirils oksidējams par karbindigo — ar gaisu sārmainā šķīdumā, vai — labāk — skābā ar ferrichlorīdu, ūdeņraža peroksīdu vai bichromātu⁶⁾. Metilindandions oksidējams par dimetil-bisindandionu — ar kalija persulfātu sārmainā šķīdumā⁷⁾ u. t. t. Taču jāsaprot, ka ar šāda veida reakciju sastopamies daudz retāk un, izņemot varbūt vienīgi indigo grupu, tā sistematiski nepavisam nav pētīta. Sevišķi trūkst piemēru pie vienkāršākiem savienojumiem, piem., β-diketoniem, ketonkarbonskābēm u. c. Bet šādiem pētījumiem varētu būt kā sintētiski-preparatīva, tā arī teoretiska nozīme. Attiecībā uz pirmo gan sakumā varētu likties, ka tādēļ vien nav vērts šo reakciju diez' kā pētīt, jo ir zināmas ļoti labas metodes, kā panākt šādu divu molekulu savienošanos. Parastākā no šīm metodēm ir tā, ka kustīgās metilengrupas vienu vai abus ūdeņražus aizvieto ar nātriju un uz iegūto nātrija savienojumu darbojas ar jodu, vai arī otrādi: minēto ūdeņradi aizvieto ar jodu (arī bromu un hlōru) un uz šo halogensavienojumu darbojas ar nātriju. Metode visā visumā dod labus rezultātus un tiek diezgan plaši pielietota. Taču par visai izdevīgu to nevar saukt: parasti jāstrādā absolūtā ētēra šķīdumā, jārikojas ar metalisku nātriju un dārgo jodu, kas, sevišķi pagatavojot lielākus daudzumus vielu, tomēr nav visai ērti. Otrkārt, ar nātriju gan samērā viegli aizvietojamais viens ūdeņraža atoms, bet otrs — vai nu nemaz, vai pa lielākai daļai daudz grūtāk. Tādēļ arī etilēna tipa savienojumi šādā ceļā iegūstami daudz grūtāk, ar ko varbūt izskaidrojams, ka tie arī stipri mazāk pazīstami. Ja aplūkojam tikai dažus vienkāršākos savienojumus ar aktīvo metilengrupu, piem., acetilacetonu, acetilēsteri, indandionu, tad redzam, ka no teoretiski iespējamiem dehidrācijas produktiem ir gan pazīstams tetraacetilētāns, bet tetraacetilētilēns nav pazīstams. Tāpat ir pazīstams diacetdzintarskābes etilēsters, ir pazīstams arī diacetfumariskābes etilēsters, bet diacetmaleīnskābes esters nav pazīstams. Tāpat ir pazīstams bisindandions jeb diftalilētāns, bet diftalilētilēns nav pazīstams. Un beidzot minētā reakcija nav arī vispārēja. Attiecībā uz to R. Willstätter's u. Ch. Clarke raksta⁸⁾: „Die fehlenden C, C-Homologen des Diacetbernsteinsäureesters lassen sich auch nicht synthetisch aus Methylacetessigester mit Jod oder umgekehrt aus Brom-methyl-acetessigester mit Natrium bilden; die Verknüpfung des tertiären mit dem tertiären Kohlenstoff stösst auf gleiche Schwierigkeiten, wie die Substitution des Diacetbernsteinsäure-esters an seinen tertiären Kohlenstoffatomen.“ — Tāpat arī indandionkarbonskābes etilēstera nātrija sāls ar jodu

nedod vis gaidīto bis-savienojumu, bet, atkarīgi no iedarbības apstākļiem, diindandionu vai trisindandionu un vēl kādu savienojumu ar anhidro-bis-indandiona sastāvu un nenoskaidrotu struktūru⁹⁾.

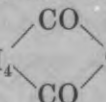
Arī teoretiski šāda aktīvās metilengrupas dehidrēšana aprādītā virzienā nav bez savas intereses. Ja izdotos panākt šādas reakcijas labu norisināšanos, tad, izdarot veselu seriju šādu pētījumu, varētu iegūt diezgan noteiktu ainu par šādas metilengrupas ūdeņraža relatīvo kustīgumu. Tiesa, šādu datu literatūrā nav mazums, bet ir tanīs vēl arī daudz pretrunu un neskaidrību¹⁰⁾, tā kā jauni pētījumi šai virzienā nebūtu par ļaunu.

Visi minētie iemesli šķita pietiekoši svarīgi, lai uzsaktu sistematiskus pētījumus aktīvās metilengrupas dehidrēšanas jautājumā.

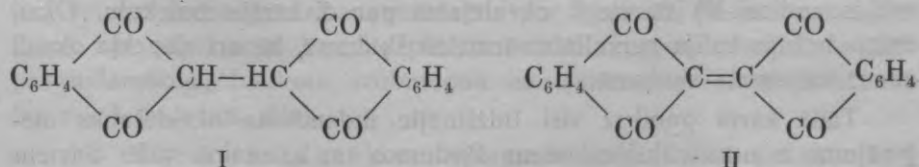
VISPĀRĒJĀ DAĻA.

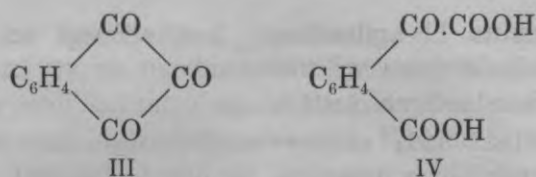
Indandiona oksidēšana.

Pirmā grupa, pie kuras pārbaudītu aktīvās metilengrupas dehidrēšanu, tika izraudzīta β -diketonu grupa, pirmais savienojums —

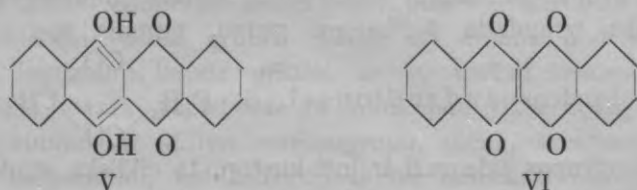
α, γ -diketohidrindens, indandions-1, 3, C_6H_4  CH_2 . Šī indan-

diona metilengrupas ūdeņraži ir ļoti kustīgi, tā cikliskā struktūra deva iemeslu cerēt, ka reakcijas produkti būs vairāk pasargāti no polimerizēšanās, sevišķi gadījumā, ja rastos savienojumi ar etilena saitīti. Interesi modināja arī gaidāmo savienojumu tuvais sakars ar indigo. Un beidzot, par šī indandiona oksidēšanu jau ir sava literatūra. Tā 1897. g. V. Kaufmann's publicē darbu: „Ueber ein Analogon des Indigos in der Indenreihe. Diphtalyläthen“¹¹⁾, kur apraksta, ka oksidējot indandionu sārmainos šķīdumos ar ūdeņraža peroksīdu vai persulfātiem, iegūvis četrus teoretiski paredzamos savienojumus, proti:





Kaufmann'u sevišķi interesē II. savienojums, kuŗa formula ļoti līdzīga indigo formulai: vajag tikai indandiona paliekā vienu CO grupu apmainīt pret NH grupu. Šo savienojumu tāpēc Kaufmann's ieteica nosaukt „Indenigo“. Vēlāk citi pētnieki ir pierādījuši, ka trīs pirmie Kaufmann'a iegūtie savienojumi nav tie, par kādiem tie domāti. Bisindandionu (I) — ar citādām īpašībām — bij jau agrāk ieguvis Nathanson's¹²⁾, un vēlāk S. Gabriel's u. E. Leupold's¹³⁾ galīgi noskaidroja, ka bisindandions ir Nathanson'a iegūtais produkts, kā arī, ka Kaufmann'a „indenigo“ ir ar citādu struktūru, proti, izoetindifalids jeb dioksinaftacenčinons (V)¹⁴⁾. Tā rašanās būtu izskaidrojama¹⁵⁾ tadā kārtā, ka vispirms rodas diftaliletans (I), kas, pievienojot ūdeni un to atkal atskaldot, paplašina savus pieclocekļu gredzenus par sešlocekļu gredzeniem. Šī pārkārtošanās indana grupā ir diezgan parasta parādība¹⁶⁾; tai ir analogiski piemēri arī indigo grupā¹⁷⁾.



Tadā kārtā no abiem mūs interesējošiem indandiona dehidrēšanas produktiem (I un II) pirmais ir pazīstams un pietiekoši izpētīts, taču tieši oksidējot indandionu to nav izdevies iegūt. Otrs vēl līdz šim nav pagatavots, bet gan pazīstams tā izomers, naftacendichinons (VI), ko dabū oksidējot izoetindifalīdu ar aukstu kūpošu slāpekļskābi¹⁸⁾. Turpretim indandiona homologi viegli oksidējas par attiecīgiem bisavienojumiem. Literatūrā atradu 3 piemērus: metil-⁷⁾, fenil-¹²⁾ un toliil-indandions¹⁹⁾ tā viegli oksidējams par divkāršu molekulu. Oksidētājs ir bijis kalija persulfāts sārmainā šķīdumā, kā arī slāpekļa oksīdi ūdens vai spirta šķīdumā.

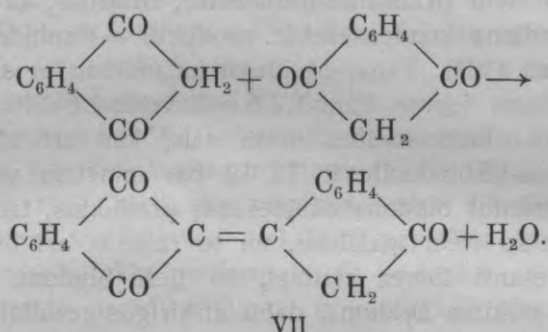
Tadā kārtā gandrīz visi līdzšinējie indandiona oksidēšanas mēģinājumi ir norisinājušies ūdens šķīdumos un sārmainā vidē. Saviem

mēģinājumiem izvēlejos galvenā kārtā neūdens šķīdinātājus — ben-zolu, petrolejas ēteru, spirtu, ēteru, ledus etiķskābi, piridīnu u. c. Kā oksidētāju lietoju galvenā kārtā svina dioksīdu, tad arī mangana dioksīdu, sudraba oksīdu, vara oksīdu u. c. Jau pirmie mēģinājumi rādīja, ka indandiona iedarbība ar svina dioksīdu notiek ļoti dažādos šķīdinātājos, ka paaugstinātā, tā arī parastā temperatūrā, bet atkarīgi no šķīdinātāja un arī temperatūras rodas dažādi produkti. Tie pa lielākai daļai nebij iegūstami kristalliski, tā kā to izolēšana un identi-ficēšana radīja lielas grūtības, un pilnīgi tīrus tos pagaidām neiz-devās iegūt, izņemot kādu tumši violetu vielu, kas iegūta kristalliska. Petot tuvāk šo vielu (trans-bisbindonilenu), izrādījās, ka tā rodas arī oksidējot indandiona kondensēšanās produktu — anhidro-bis-indandi-onu jeb bindonu (VII). Tāpat oksidējot indandionu ar svina dioksīdu piridīna šķīdumā iegūta trans-1.2,5.6-dioksido-1.6-difalil-heksatrien-(1.3.5)-2.5-difenil-o-karbonskābes svina sāls, kas arī atvasināma no jau minētā trans-bisbindonilena. Tā kā par minētām vielām nāksies runāt vēlāk, apskatot bindona oksidēšanas produktus, tad tur arī būs sīkākā dati par šo vielu īpašībām, un to rašanās arī būs vairāk sa-protama. Interesanti tomēr atzīmēt, ka tieši bindonu oksidējot ar svina dioksīdu piridīna šķīdumā, dabū atšķirīgus rezultātus.

Indandions ļoti viegli, jau parastā temperatūrā, oksidējas ar svina dioksīdu arī ledus etiķskābes šķīdumā, dodot dzeltenu, no agrā-kiem atšķirīgu produktu, kas arī nav iegūstams īsti kristallisks, un kuŗa daba vēl nav noskaidrota. Šie pētījumi tomēr deva to intere-santo atzinumu, ka indandiona šķīdumi ledus etiķskābē ir pastāvīgi, indandions te nekondensējas tālāk par bindonu, pat ja šķīdumu kādu laiku vāra. Šī indandiona pastāvība ledus etiķskābē pelna ievēribu, jo daudzos citos šķīdinātājos, sevišķi piridīna vai piperidīna klātbūtnē, kā arī pats par sevi²⁰⁾ indandions funkcionē vai nu tikai kā bindons, vai arī kā abu maisījums. Ledus etiķskābē, kā noskaidrots, pat piridīna klātbūtnē indandions paliek pastāvīgs. Uz šīs īpašības pamata gribējās atrast vienkāršu indandiona iegūšanas metodi, sadalot Na-indandionkarbonskābes esteru ar ledus etiķskābi. Taču izrādījās, ka nelieli nātrija acetāta daudzumi, kas pie tam rodas, ļoti veicina indandiona kondensēšanos par bindonu, tā kā tīrs indan-dions nav iegūstams. Bet šie pētījumi deva diezgan interesantu ainu par indandiona, bindona, izobindona un truksenchinona sakarību, kā tas sīkāk redzams tālāk.

No citiem oksidētājiem mangana dioksīds darbojas apmēram

tāpat kā svina dioksids, tikai vājāk; sudraba oksids indandiona šķīdumu benzolā tikpat kā nepārvērš; gluži bez iedarbības ir arī kalija chlōrāta pulveris. Gaiss indandiona šķīdumu ledus etiķskabē neoksidē, arī ja šķīdumu silda. Zīmīga ir vaļa oksida iedarbība: ja indandionu benzola šķīdumā parastā temperatūrā skalo ar „vieglo“ vaļa oksidu, pagatavotu, vārot vaļa hidroksidu pēc A. Steopoe²¹), tad indandions pamazām pārvēršas par bindonu (VII). Šī reakcija savā ziņā ir visai interesanta. Vaļa oksids, kā zināms, ar ūdeni nesavienojas, un tā hidroksids sadalās jau neaugstā temperatūrā. Šeit tomēr jau parastā temperatūrā vaļa oksids darbojas kā ūdeni atšķeļoša viela!

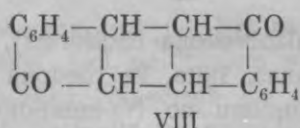


Iegūti norādījumi, ka līdzīgi darbojas arī daži citi oksidi.

Šo apstākļu dēļ likās pareizāk atstāt pagaidām nenobeigtus indandiona oksidēšanas produktu izolēšanas un identificēšanas darbus, bet papriekš vispusīgi izpētīt bindona oksidēšanas produktus, lai pēc tam, pārejot atpakaļ pie indandiona oksidēšanas, varētu būt skaidrībā, kas īsti radies indandionu, kas bindonu oksidējot.

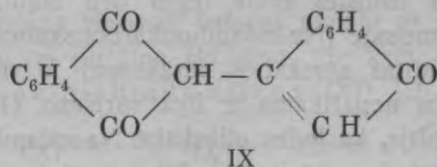
Anhidro-bis-indandions (Bindons) (VII).

Nosaukums. Tā kā šis savienojums, kā jau bij minēts, rodas, ja no 2 molekulām indandiona atskaldās viena molekula ūdens, tad tā nosaukums ir anhidro-bis-indandions, ko W. Wislicenus ieteica saīsināti apzīmēt par bindonu. Pret to uzstājās H. Stobbe un Fr. Zschoch's²²), jo šāds nosaukums varot radīt pārpratumu: ar to parasti saprotot indanona dimerus, piem., truksonu (VIII). Bez



šaubām, nosaukums anhidro-bis-indandions ir īsti pareizs, bet ja tas bieži jālieto, tad sava gaļuma pēc to par visai ērtu nevar saukt. Šķiet, ka nosaukums „bindons“ nav nebut sliktāks, kā daudzi simti citi „Trivialnamen“. Iebildumus gan varētu celt pret otra „i“ iesprašanu nosaukumā, kā to vēlāk citi pētnieki ir darijuši, pat pārveršot pirmo zilbi par „bis“ (bi-indons, bis-indons), tā cenšoties gan uzsvērt, ka molekula ir divkārša, bet saīsinātā vārdā tomēr neizteicot viņas pareizo sastāvu. Tādēļ šinī darbā blakus „anhidro-bis-indandionam“ lietošu arī „bindonu“, kā tas tiek darīts arī jaunajā Beilstein'a izdevumā.

Struktūra. Pamatojoties uz bindona rašanos no indandiona, tā molekulsvaru u. c. īpašībām, W. Wislicenus piešķir bindonam augstāk minēto formulu (VII), kuŗu vēlāk lieto gandrīz visi citi pētnieki. A. Hantzsch's savā plašā darbā par keto-enol-izomeriju²³⁾ pakavejas arī pie bindona un nāk pie slēdziena²⁴⁾, ka bindonam ir ticamāka



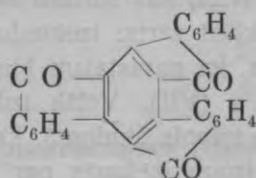
formula IX. Bindona struktūras jautājumu nesēn izšķīra W. M. Fischer's²⁵⁾, pagatavojot savienojumu IX. Šis indonilindandions jeb izobindons ir dzeltena viela, kas sārmos šķīst ar zaļu krāsu. Vārot zaļais šķīdums pamazām kļūst sārts: izobindons izomerizējas par bindonu. No sacītā ir skaidrs, ka parastajam bindonam ir W. Wislicenus'a dotā struktūrformula (VII). Vēlāk izdevās arī noskaidrot, ka vārot bindonu benzola vai toluola šķīdumā, kalija karbonāta klātbūtnē, pa daļai notiek bindona izomerizēšanās par izobindonu.

Tīrība. Oksidējot bindonu, kā tālāk minēts, bieži nācās novērot niecīgā daudzumā kādu blakus produktu. Radās doma, vai tas nenāk no kāda neliela piemaisījuma bindonā. W. Wislicenus uzdod bindona kuš. temp. 206—208, A. Hantzsch's 208—210, M. Jonescu viscaur min 206°. Šis svārstības liekas ir pietiekošs pamats šaubām par vielas pienācīgu tīrību. Tā kā tehniskam bindonam bieži ir novē-

rojama zaļgana nokrāsa (izobindona enolforma), kas dažreiz gluži neizzūd arī pēc kristalizēšanas, šķīta, ka bindonā iespējams izobindona piemaisījums. Iegūstot bindonu no Na-indandionkarbonskābes estera ledus etiķskābē (sk. tālāk), izdevās iegūt stipri daudz izobindona, tā kā likās ļoti iespējams, ka tas rodas arī, sadalot minēto esteru ar atšķaidītu sērskābi pēc W. Wislicenus'a. Un tiešām, izdevās pierādīt, ka parastajā bindonā allaž ir izobindona piemaisījums, kā arī izstrādāt metodi gluži tīra bindona iegūšanai. Šāds bindons kūst pietiekoši asi pie 209° un pilnīgi izkūst viena grada robežās.

Na-indandionkarbonskābes estera sadalīšana ledus etiķskābes šķīdumā.

Jau bij minēts, ka indandiona šķīdums ledus etiķskābē ir pastāvīgs. Taču jau nedaudz natrija acetāta klātbūtnē tas viegli kondensējas par bindonu. Tādēļ iedarbojoties ar ledus etiķskābi uz Na-indandionkarbonskābes esteru, neizdevās iegūt tīru indandionu. Radās doma, ka varbūt tā izdosies ertāk iegūt tīru bindonu, jo, lai gan W. Wislicenus'a metode (Na-indandionkarbonskābes estera šķīdumu vāra kopā ar atšķaidītas sērskābes pārākumu) ir vienkārša un dod labus rezultātus, taču nepatīkama ir ilgā vārīšana (10—15—20 stundas). Mēģinājumi rādīja, ka ledus etiķskābē Na-indandionkarbonskābes esters sadalās pilnīgi jau pāris stundās un pat vēl daudz ātrāk, bet iegūtais produkts nav viendabīgs: blakus bindonam ir lielāki daudzumi izobindona (IX) un noteiktos apstākļos arī truksenchinona



X

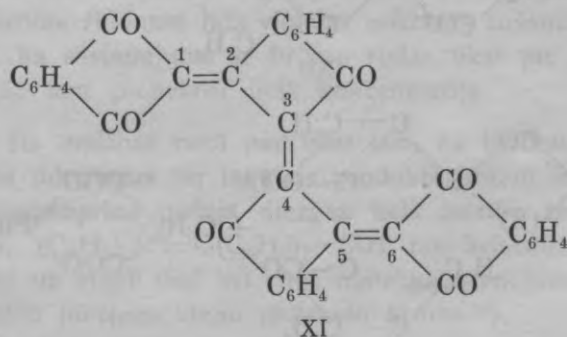
(tribenzoilbenzola, X). 80% -īga etiķskābe dod galvenā kārtā bindonu ar nelielu izobindona piemaisījumu, ledus etiķskābe dod bindonu, krietni daudz izobindona un nedaudz truksenchinona; piejaucot ledus etiķskābei etiķskābes anhidridu, truksenchinona iznākums stipri aug. Tādā kārtā šī metode nedod nekādas priekšrocības bindona ie-

gūšanai — vismaz iznākuma ziņā nē, bet tā ērti iegūstams izobindons, un gadījumos, kad pētījumiem vajadzīgi abi izomeri, šai metodei dodama priekšroka. Novērota arī kāda sarkana izobindona modifikācija. Tā ir ļoti nestabila un pagaidām to nav izdevies izolet un tuvāk izpētīt. Sakarā ar izobindona oksidēšanas pētījumiem, (kas jau pa lielai daļai veikti), šie mēģinājumi tiks turpināti, un ir izredzes, ka mainot apstākļus, izdosies iegūt pēc vēlēšanās kā galveno produktu bindonu, izobindonu vai truksenchinonu.

Bindona oksidēšana.

Kamēr par indandiona oksidēšanu literatūrā atrodams diezgan daudz, par bindona oksidēšanu izdevās atrast tikai mazu Wislicenus'a piezīmi²⁶): „Oxydations- und Reductionsversuche ergaben nur schwer zu reinigende Producte“. Nekādu tuvāku aizrādījumu nav.

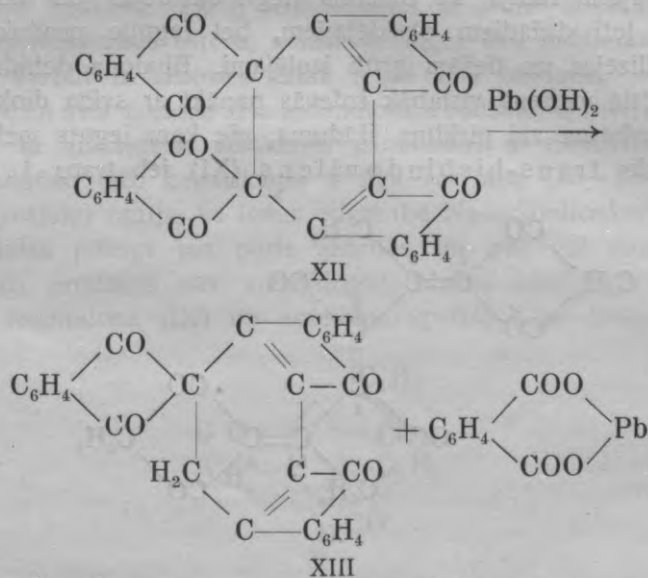
Mēģinājumi rādīja, ka bindons viegli oksidējas ļoti dažādos šķīdumos ar ļoti dažādiem oksidētājiem, bet iegūtie produkti parasti vāji kristalizējas un tiešām grūti izolējami. Bindona dehidrēšanu ievadā aprādītā virzienā vislabāk izdevās panākt ar svina dioksīdu benzola, chlōroforma vai piridīna šķīdumā, pie kam iegūts melni violets sīkkristallisks *trans*-bisbindonilens (XI) jeb *trans*-1.6-diftalil-



2,3,5,4-di-o-benzoīlen-heksatriēns-(1,3,5). Cik liels ir šķīdinātāja iespaids uz oksidēšanas reakcijas ātrumu, redzams no tam, ka puslīdz vienādos apstākļos (sildot ūdens vannā ar apm. vienādu daudzumu svina dioksīda) reakciju nobeigšanai benzola šķīdumā vajag 12 stundas, chlōroforma — 2, piridīna 0,3, t. i. 36:6:1. Tā kā bin-

dons piridīna šķīdumā viegli kondensejas tālāk par dažādiem produktiem²⁷⁾, no kuriem daži savukārt var oksidēties tālāk, tad iznākumi piridīna šķīdumā ir vājāki nekā benzolā un hlōroformā. No pēdējā trans-bisbindonilens sevišķi labi kristalizējas — ar 1 molekulu hlōroforma.

Ja bindonu oksidē ar svina dioksīdu benzola šķīdumā, tad no filtrāta pamazām izkristalizējas nedaudz sarkanu adatiņu. Tā kā tās parādījās arvien, tad radās doma, vai tās nerodas no kāda niecīga piemaisījuma bindonā. Tas noveda pie bindona tīrības pārbaudes, kā jau agrāk minēts. Kad bij bindonā atrasts niecīgs izobindona piemaisījums, tad tika izdarīti izobindona oksidēšanas mēģinājumi, pie kam izrādījās, ka izobindona oksidācijas produkts pilnīgi atšķiras no minētās sarkanās vielas. Un tā kā beidzot arī visrūpīgāk tīritais bindons deva to pašu sarkano produktu, tad bij jāpieņem, ka tas rodas no bindona; vielas visai niecīgā daudzuma dēļ tās sastāvu bij grūti noskaidrot, un tikai pret paša šī darba beigām izdevās iegūt norādījumus par šīs vielas rašanās gaitu, proti, bisbindonilens izomeri-



zējas par „ciklobisbindonilenu“ jeb diftalil-dibenzoīlen-dihidrobenzolu (XII), bet tas nav stabils un viegli zaudē vienu ftalilgrupu, dodot ftalildibenzoīlen-dihidrobenzolu jeb ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadīenu (XIII).

Bindona oksidēšana ar svina dioksīdu var noderēt kā ļoti specifiska reakcija uz bindonu. Citas bindonam radniecīgas vielas, piem., izobindons, bisindandions, trisindandions šo reakciju nedod; vienīgi indandions benzola vai hlōroforma šķīdumā arī dod ar svina dioksīdu zili-violetu krāsojumu, kas izskaidrojams ar indandiona kondensēšanos par bindonu. Taču nitrobenzola šķīdumā arī indandions šo reakciju nedod, tā kā tādā kārtā var konstatēt bindonu arī indandiona klātbūtnē. Praktiski vislabāk rīkoties tā: bindonu izšķīdina nitrobenzolā un sasilda līdz apm. 80°; tad pieber svina dioksīdu un, ja vajadzīgs, pasildot dabū zili-violetu krāsojumu.

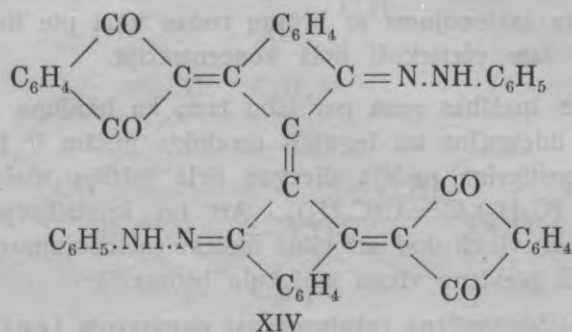
Jautājums par to, vai bindonu oksidējot, aizgājuši no tā molekulas abi vai tikai viens ūdeņraža atoms, nav tik vienkārši noskaidrojams. Divi ūdeņraža atomi lielajā molekulā atstāj uz procentuālo sastāvu tik mazu iespaidu, ka starpība nepārsniedz iespējamo analīžu kļūdu robežas. Te bij jādibinās galvenā kārtā uz iegūtās vielas ķīmiskām īpašībām. Šī viela (bez kristallchlōroforma) sārmos nešķīst pat vārot, spirta sārma gan pamazām šķīst, bet sadaloties. Ar ferrihlōridu nekādu krāsu maiņu nedod, ar brōmu neatdala brōmūdeņradi, ar benzoīlchlōridu pīridīna šķīdumā nekāda iedarbība nav vērojama. Ja trans-bisbindonilena šķīdumam chlōroformā pielej brōma šķīdumu chlōroformā, violetā krāsa zūd, un rodas brūns šķīdums, bet to iztvaicējot dabū trans-bisbindonilenu atpakaļ. Tā tad brōms pievienojas visai nestabili. Mēģinājums titrēt trans-bisbindonilena šķīdumu ar brōma šķīdumu līdz violetās nokrāsas zušanai bij nesekmīgs, jo izrādās, ka savienojums ar brōmu rodas tikai pie liela brōma pārākuma, pie tam pietiekoši lielā koncentrācijā.

Visas šīs īpašības runā par labu tam, ka bindona molekula zaudējusi abus ūdeņražus un iegūtais produkts tiešām ir bisbindonilens. Netieši to apstiprina pēdējā diezgan lielā līdzība īpašībās ar tetrafeniletīlenu, $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$. Arī tas kristalizējas ar 1 mol. chlōroforma un viegli dod arī citus molekulsavienojumus, kā arī tāpat visai nestabili pievieno vienu molekulu brōma²⁸).

Trans-bisbindonilena raksturošanai pagatavots fenilhidrazons, pie kam izrādījās, ka ar fenilhidrazīnu reaģē 2 karbonilgrupas (XIV). Interesanti, ka pret organiskiem šķīdinātājiem ar bazisku dabu šis fenilhidrazons attiecas it kā vāja skābe, jo, piem., atšķaidot fenilhidrazona šķīdumu piperidīnā ar ūdeni dabūjam dzirdu šķīdumu bez kādām nogulsnēm; pēdējās rodas tikai, šķīdumu paskābinot. Tur-

pretim vāja baze, kā piridīns, jau atšķaidot ar ūdeni, dod nogulsnes, laikam hidrolīzes dēļ.

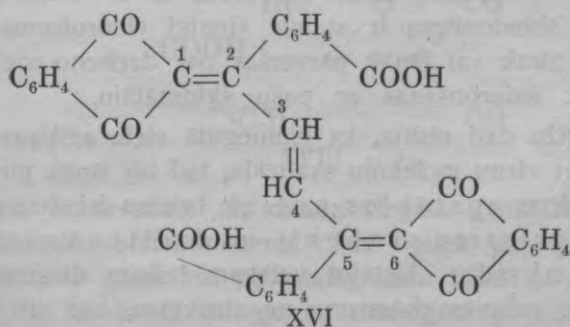
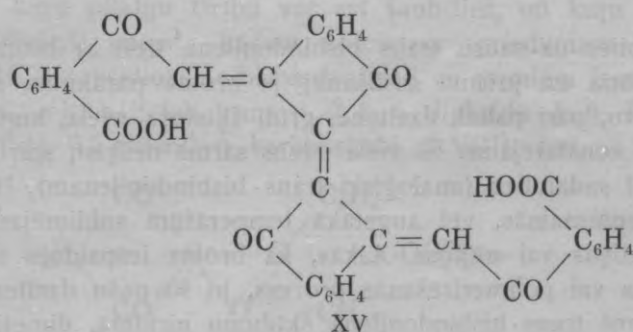
Trans-bisbindonilens viegli dod molekulsavienojumus. No tādiem pagaidām izolēts tīrā veidā savienojums ar 1 mol. chlōroforma un ar $1/6$ mol. piridīna. Mazliet tuvāk ir pētīts pirmais no tiem. Starp trans-bisbindonilenu ar kristallchlōroformu un bez tā ārēji nav nekādas starpības: abu vielu kristallu izskats mikroskopā ir pilnīgi vienāds; ja trans-bisbindonilenu ar kristallchlōroformu karsē, tas zaudē visu chlōroformu; ja vielu tagad aplej ar chlōroformu un pavāra, tā atkal viegli savienojas ar chlōroformu, pat ja tā nav pietiekoši, lai visa viela izšķīstu; visās šais pārvērtības kristallu forma nemainās. Arī ķīmiskās iedarbes ziņā starp abām vielām nav manāmas starpības, taču vienā ziņā tā ir ievērojama: trans-bisbindonilens bez kristallchlōroforma nešķīst natrija sārmā, kamēr trans-bisbindonilens ar kristallchlōroformu viegli izšķīst jau ļoti atšķaidītā natrija sārmā, pa daļai pat sodas šķīdumā, bet gan nešķīst ammonjakā. Abas vielas atšķīras arī šķīdības ziņā, piem., trans-bisbindonilens diezgan labi šķīst chlōroformā, kamēr trans-bisbindonilens ar kristallchlōroformu chlōroformā šķīst daudz mazāk; citos šķīdinātajos atkal novērota otrāda parādība, piem., ledus etiķskābē trans-bisbindonilens ar kristallchlōroformu šķīst diezgan labi, kamēr trans-bisbindonilens bez kristallchlōroforma tanī tikpat kā nešķīst. Uz šo īpašību pamata izdodas abas vielas iegūt ļoti tīrā veidā.



Bez jau minētiem trans-bisbindonilens dod molekulsavienojumus arī ar toluolu, chrōmskābes anhidridu, piperidīnu, anilīnu u. c.

trans-Bisbindonilena skaldīšana ar sārmiem.

trans-Bisbindonilens ar kristallchlōroformu viegli šķīst atšķaidītos sārmos, dodot šķīdumus permanganāta krāsā. Atdzisušu šķīdumu paskābinot dabū violetbrūnas nogulsnes. Kad tās mazgājot, skābe ir jau izskalota, filtrāts sāk notecēt violetsārts, tā tad iegūtais skaldīšanas produkts mazliet šķīst ūdenī — un ar tādu pat krāsu kā sārmā. Redzams, ir radusies kāda skābe. Tas viegli ir iespējams, ja pieņem, ka sārms ir skaldījis kādus pieclocekļu gredzenus. Analōģiski piemēri ir pazīstami²⁹). Iegūtās skābes natrija sāls analīze rādīja, ka ir radusies skābe ar 2 natrija atomiem molekulā, tā tad, 2 pieclocekļu gredzeniem skaldoties, ir radušās divas karboksilgrupas. Iegūtai skābei atbilst vai nu formula XV vai XVI. Kuŗa no tām



pareiza, bez tālākiem pētījumiem grūti spriest. Taču ņemot vērā to, ka bindona otrs pieclocekļu gredzens (ar CH₂ grupu) vispār ir aktīvāks nekā pirmais, un ka arī dažos bindona atvasinājumos ir panākta otra gredzena uzslēgšana,³⁰) jādomā, ka pareiza ir XVI. formula, ko tālākie pētījumi arī apstiprināja. Šo savienojumu, trans-(α, δ-diin-

dandionilen- α , δ -difenilbutilen)-dikarbonskābi (-2,2') jeb trans-1.6-diftalil-heksatrien-(1,3,5)-2.5-difenil-o-karbonskābi turpmāk allaž saīsināti apzīmēšu par „trans-skābi“.

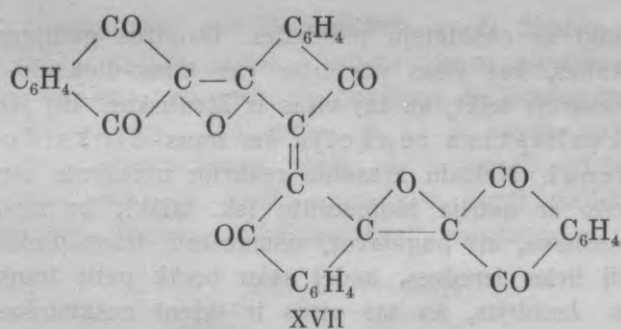
Diemžēl brīva trans-skābe nav pietiekoši stabila, lai to iegūtu analizējami tīrā veidā. Uzglabājot to pašu par sevi vai arī šķīdumos, trans-skābe ātrāk vai lēnāk atkal atskalda ūdeni un pārvēršas atpakaļ par trans-bisbindonilenu. Raksturīgi, ka dažos šķīdinātajos (acetona, alkoholos, piridīnā), skābe šķīst ar savu īpatnejo krāsu, citos (ledus etiķskābe, benzolā) — ar dzeltenu. Šis parādības būtība būs noskaidrota vēlāk.

trans-Dioksido-bisbindonilens.

Iedarbojoties uz sausu trans-bisbindonilenu tieši ar brōmu, dzirdama čukstēšana un jūtama sasilšana; ja brōma pārakumu pēc tam izskalo ar ēteru, pāri paliek dzeltena, grūti šķīstoša, viela, kuņā brōms tikpat kā nav konstatējams. Šī viela ūdens sarmā nešķīst, spirta sarmā gan šķīst, bet sadaloties (analoģiski trans-bisbindonilenam), līdz 360° nekūst un nepārmainās, vēl augstākā temperatūrā sublimējas, dodot dzeltenas adatiņas vai nūjiņas. Likās, ka brōma iespaidots norisinās izomerizēšanās vai polimerizēšanās process, jo šo pašu dzelteno vielu iegūst arī vārot trans-bisbindonilena šķīdumu piridīnā, dimetilsulfatā, ledus etiķskābē + drusciņ koncentrētā sērskābes u. c. Vispārīgi var sacīt, ka trans-bisbindonilens ir stabils vienīgi chlōroforma šķīdumā; visos citos tas ātrāk vai lēnāk pārvēršas par dzelteno vielu, ja vien drīzāk nenotiek iedarbošanās ar pašu šķīdinātāju.

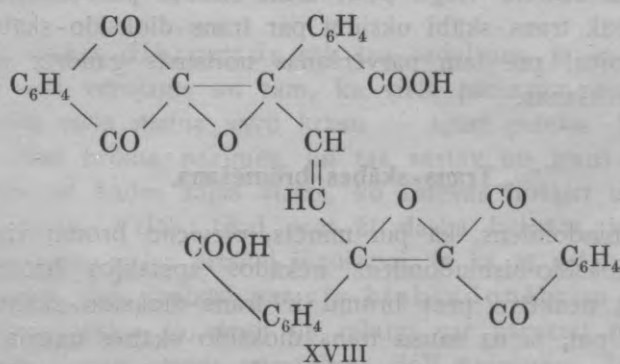
Tā kā analīžu dati rādīja, ka jauniegūtā viela atšķīras no trans-bisbindonilena ar vienu molekulu skābekļa, tad bij jānāk pie slēdziena, ka visdažādākos apstākļos notiek trans-bisbindonilena oksidēšanās ar gaisa skābekli, un dzeltenā viela ir bisbindonilena oksīds. Atstājot vēlākam laikam diskusiju par šīs negaidītās vielas rašanās ķīmismu un struktūru, kad citi vēl apskatāmie fakti darīs šo parādību varbūt labāk saprotamu, pagaidām tikai atzīmēšu, ka uz visu iegūto materiālu pamata kā ticamākā šīs vielas struktūra tiek pieņemta tā, ko izteic XVII. formula, proti, šī viela ir trans-1.2,5.6-dioksido-1.6-diftalil-2.3,5.4-di-o-benzoīlen-heksens-3 jeb trans-1.2,5.6-dioksido-bisbindonilens.

Vielas tuvākai raksturošanai mēģināts pagatavot kādus atvasi-



nājumus, darbojoties ar semikarbazīdu, fenilhidrazīnu, hidroksilamīnu, anilīnu, ftalimīdu u. c., bet diezgan nesekmīgi. Minētās reakcijas vai nu nemaz nenorisinās, vai dod grūti šķīstošus nekristalliskus produktus, par kuņu pilnīgu tīrību var arī šaubīties, un kuņu īpašības nedeva pietiekoši pamata kādam noteiktam spriedumam.

Skaldot trans-dioksido-bisbindonilenu ar sārmiem iegūstam „trans-dioksido-skābi” jeb trans-1.2,5.6-dioksido-1.6-difalil-heksatrien-(1.3.5)-2.5-difenil-o-karbonskābi (XVIII), bet tā ir vēl nepa-



stāvīgāka par trans-skābi un daudz vieglāk „anhidrizejas” atpakaļ par trans-dioksido-bisbindonilenu. Tas notiek pat, ja svaigi pagatavotu skābi žāvē gaisā vai pat atstāj kādu laiku suspendētu ūdenī. Šīm parādībām ir daudz līdzīga ar attiecīgām parādībām pie krāsvielas „Indigogelb 3G Ciba”.³¹⁾

trans-Dioksido-skābi var iegūt arī no trans-skābes, jo arī šī pēdējā ir padota autooksidācijai, pie kam neutrālo vai sārmaino šķīdumu violetā krāsa caur brūnganu pārvēršas par tīri dzeltenu. Koncentrēti sārmi, amonjaks un dažas sāļi veicina autooksidešanos, atšķaidīti sārmi to palēnina. Daudz ātrāk nekā ar gaisu pārvēršanos

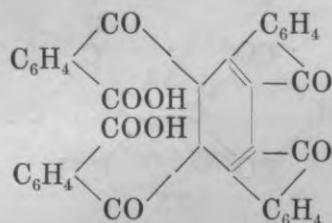
izdodas panākt ar oksidētāju palīdzību. Daudzos gadījumos iegūtas dzeltenas skābes, kas visas pārvērtās par trans-dioksido-bisbindonilenu, taču nevarēja teikt, ka tās visas ir identiskas. Bij jāmekle kāda īpatnēja kvalitatīva reakcija šīs trans-dioksido-skābes konstatēšanai. Nekādu krāsainu reakciju neizdevās atrast, ja neskaita reakciju ar nātrija hidrosulfitu (sk. tālāk), ko nevar uzskatīt par visai specifisku, arī pagatavot, vismaz ērti, trans-dioksido-skābes esterus nebija lielas izredzes, kādēļ sāku tuvāk pētīt trans-dioksido-skābes sāļus. Izrādījās, ka tās visas ir ūdenī nešķīstošas, jo apm. 0,5%-īgs nātrija sāls šķīdums ar visiem parastajiem kationiem dod dzeltenas pārslainas nogulsnes. Mikroskopā tikai dažas no tām likās vairāk vai mazāk kristalliskas. Taču sevišķi raksturīgas izrādījās sārmezemju metālu sāļus, pie kam praktiski vislabāk noder magnija vai kalcija sāļus, kas viegli dod mikroskopā zīmīgus kristallus. Attiecīgas trans-skābes sāļus ūdenī ir šķīstošas, tā kā ar šīs reakcijas palīdzību var pārliecināties arī par trans-skābes tīrību.

Pēc tam, kad bij atrasta šī kvalitatīvā reakcija uz trans-dioksido-skābi, bij jau samērā viegli pētīt trans-skābes pārvēršanos. Izrādījās, ka vislabāk trans-skābi oksidēt par trans-dioksido-skābi ar nātrija hipobrōmitu, pie tam pārvēršanās norisinās gandrīz momentāli bez kādas sildīšanas.

Trans-skābes brēmēšana.

trans-Bisbindonilens, kā jau minēts, pievieno brōmu visai nestabili. trans-Dioksido-bisbindonilens nekādos apstākļos brōmu nepievieno. Tāpat neaktīva pret brōmu ir trans-dioksido-skābe. Brōms nepievienojas pat, ja uz sausu trans-dioksido-skābes nātrija sāli darbojas ar brōma šķīdumu sērogleklī. Turpretim trans-skābe viegli reaģē ar brōmu. Ja to, svaigi nogulsnetu, skalo ar brōmūdeni, pēdējā krāsa tūlīt zūd, un nogulsnes kļūst gaišākas. Iegūtais brōmprodukts izrādās tik nestabils, ka neizdodas iegūt to tīrā veidā un noteikt tā sastāvu. Ar titrēšanu tomēr izdevās noskaidrot, ka trans-skābe pievieno 2 atomus brōma. Šis rezultāts ir svarīgs tai ziņā, ka dod mums iespēju puslīdz droši izšķirties par to, vai trans-skābei ir pareiza XV. vai XVI. formula, un proti, jāatzīst par pareizu XVI. formula, pie kam brōms pievienojas divņsaitītei 3—4. Ja trans-skābei būtu pareiza XV. formula, tad būtu nesaprotami, kāpēc brōms nepievienojas arī divņsaitītem 1—2 un 5—6, jo te negatīvo grupu

iespāids ir vājāks, nekā pie dvīņsaitēm 3—4. Skābei ar XV. formulu mēs drīzāk varētu gaidīt 4 brōma atomu pievienošanos, proti, 1—2 un 5—6. Tiesa gan, nav reti gadījumi, ka konjugētu dvīņsaitīšu sistēma pievieno brōmu tikai galos, tā kā te varētu gaidīt arī tikai 2 brōma atomu pievienošanos, proti, pie 1. un 6. oglekļa. Bet tad, brōmam atskaldoties (sk. tālāk), vajadzētu iegūt ciklisku produktu ar XIX. formulu, kuņam „anhidrīzējoties“ vajadzētu rasties XII. sa-



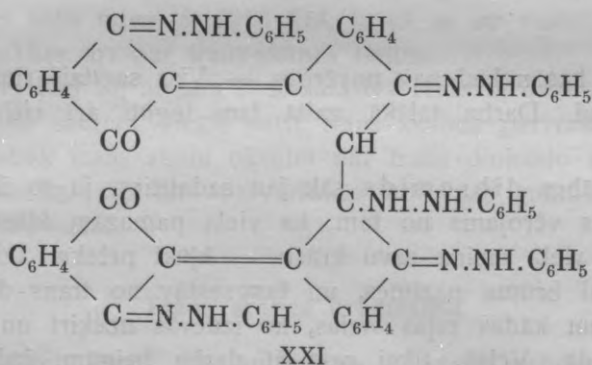
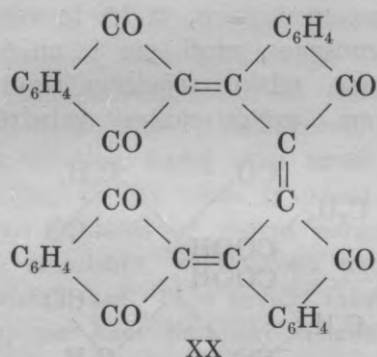
XIX

vienojumam, kas nekad nav novērots. — Viss sacītais runā par labu XVI. formulai. Darba tālākā gaitā tam iegūti arī citi droši pierādījumi.

Trans-skābes dibrōmīds sāk jau sadalīties, ja to ilgāk mazgā ar ūdeni, kas vērojams no tam, ka viela pamazām kļūst zaļa. Arī žūstot gaisā viela maina savu krāsu — kļūst peleka. Izžuvušā produktā ir tikai brōma pazīmes, un tas sastāv no trans-dioksido-bisbindonilena un kādas zaļas vielas, ko izdevās nošķirt un iegūt puslīdz tīrā veidā. Vēlāk, tikai pret šī darba beigām, izdevās atrast metodi šīs zaļās vielas ērtākai iegūšanai, tā kā tā vēl ir samērā maz pētīta. Iegūtā viela jāatzīst par cis-bisbindonilenu (XX), jo visdažādākos apstākļos to viegli un pilnīgi var pārvērst par trans-bisbindonilenu, kamēr otrāda pārvēršana tieši neizdodas. Uz analogisku faktu pamata, piem., Carl Thieme³²⁾ nāk pie slēdziena, ka oleīnskābei pieder cis-forma, elaidīnskābei — trans. Vairākos paņēmienos trans-bisbindonilenu tomēr var pārvērst par cis-bisbindonilenu — caur trans-skābi un tās dibrōmīdu, kā augstāk aprakstīts. Ar sārmiem abi izomeri dod vienu un to pašu trans-skābi, kā arī dažas gluži vienādas kvalitatīvas reakcijas, piem., ja vienu un otru vielu suspendē ledus etiķskābē, pieliek hidrazobenzolu un silda, dabū abos gadījumos gluži vienādu šķīdumu smaragda zaļumā, kas stāvot pamazām kļūst brūns u. c.

Pretēji trans-bisbindonīlenam cis-bisbindonīlens reaģē ar 5 mol.

fenilhidrazīna, kas ir diezgan grūti saprotams. Izskaidrot to varētu tā, ka ar fenilhidrazīnu ir reaģējušas 4 karbonilgrupas, bet pietā fenilhidrazīna molekula ir pievienojusies cis-etilendvīņsaitītei (XXI). Ar

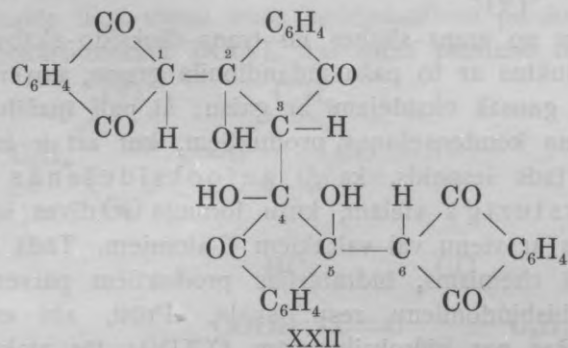


to būtu arī izskaidrojama iegūtā fenilhidrazona samērā labā šķīdība dažādos šķīdinātājos. Vai šim fenilhidrazonam tiešām atbilst XXI. formula, neņemot spriest; katrā ziņā cis-bisbindonīenam šis savienojums ir raksturīgs un vairāk reiz izlietots nelielu cis-bisbindonīena daudzumu identificēšanai.

trans-Bisbindonīena hidratācijas produkti.

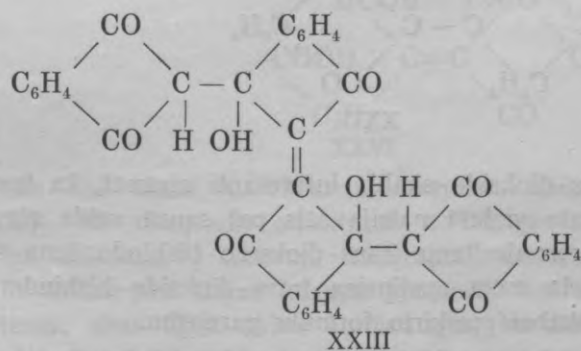
Atšķaidot trans-bisbindonīena šķīdumu konc. sērskābē ar ūdeni, dabūjam dzeltenas nogulsnes. Ja tās izžāvētas uzmanīgi karsē, dabū trans-dioksido-bisbindonīena uzsublimējumu. Tāpat, ja nogulsnes izšķīdina fenolā vārot un padzisušu šķīdumu atšķaida ar ledus etiķskābi, dabū tiru trans-dioksido-bisbindonīenu. Un tomēr noguls-

nes nav trans-dioksido-bisbindonilens, jo tās vēl mitras šķīst atšķaidītā nātrija hidroksidā vai sodas šķīdumā ar ļoti tumšu brūnmelnu krāsu. Redzams, trans-bisbindonilenā ir radies enolizējams ūdeņradis. Šāda rašanās ir viegli izskaidrojama, ja pieņem, ka trans-bisbindonilena etilendvīņsaitītes, sērskābes iespaidotas, pievieno ūdens molekulas. Tamlīdzīga parādība ir



diezgan parasta. Ja nu pieņem, ka ir hidrētas visas 3 etilendubultsaitītes un ir radies bisbindonilena trihidrāts (XXII), tad ir skaidrs, ka ūdeņraži pie oglekļa 1. un 6. var enolizēties, ar ko arī izskaidrojams, ka viela šķīst sārmā ar atšķirīgu krāsu.

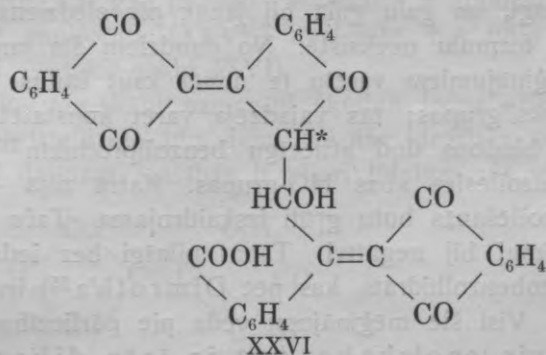
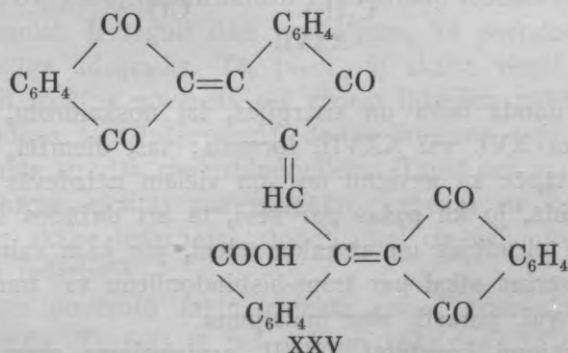
Tumšie šķīdumi sārmos nav pastāvīgi, bet dažādi oksidētāji, kā arī gaiss, tos viegli pārvērš par trans-dioksido-skābes sālim. Arī brīvā veidā bisbindonilena trihidrāts viegli, jau žūstot, zaudē ūdeni



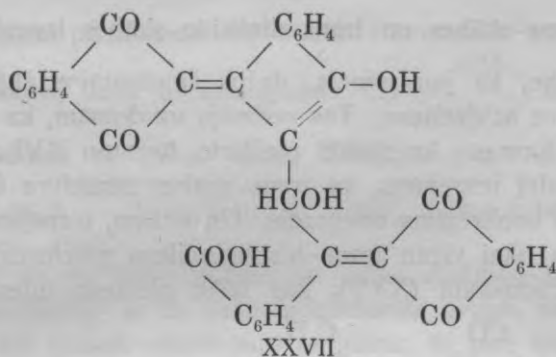
un pārvēršas par dihidrātu (XXIII), kas sārmā šķīst ar zilvioletu krāsu. Arī tas viegli padots autooksidācijai, dodot to pašu trans-dioksido-bisbindonilenu. Šos gadījumus interesanti salīdzināt ar jau

Trans-skābes un trans-dioksido-skābes izomeri.

Trans-skābe, kā jau minēts, dažos šķīdinātajos šķīst ar violet-sārtu krāsu, citos ar dzeltenu. Tas vedināja uz domām, ka trans-skābei ir tautomeras formas. Ar skābei piešķirto formulu XVI tās grūti iedomājamas, kādēļ iespējams, ka trans-skābes struktūra ir cita, proti, tānī varētu būt enolizējams ūdeņradis. Un tiešām, iespējams, ka sārms papriekš skalda tikai vienu trans-bisbindonilena pieclocekļu gredzenu, dodot monokarbonskābi (XXV), kas tālāk pievieno ūdeni etilendviņ-

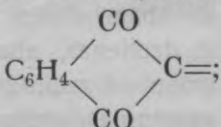


saitītei un dod skābi XXVI ar enolizējamu ūdeņradi (apzīmēts ar zvaigznīti). Šis ūdeņradis strukturāli ir līdzīgs bindona homologu, piem., metilbindona³³⁾ aktīvam ūdeņradim, kādēļ arī varētu gaidīt, ka abām vielām būs dažas līdzīgas īpašības. Un tiešām, abas vielas ir dzeltenas, abas šķīst dažos šķīdinātajos, kā arī sārms, ar sārtu krāsu. Uzmanīgi paskābinot trans-skābes atšķaidītu saļu šķīdumus aukstumā dabūjamas violetas nogulsnes (brīva enolforma XXVII), parasti — vairāk vai mazāk brūnas, karstumā — dzeltenas (ketoforma XXVI).



Ir ziedots daudz laika un enerģijas, lai noskaidrotu, vai trans-skābei ir pareiza XVI. vai XXVII. formula; tas, diemžēl, ir izdevies tikai pa daļai, tāpēc ka nevienu no šīm vielām neizdevās iegūt analizējami tīrā veidā, jo kā pašas par sevi, tā arī dažādos šķīdinātajos šīs vielas viegli oksidējas un atskalda ūdeni, pie kam vairāk vai mazāk pilnīgi pārvēršas atkal par trans-bisbindonilenu vai trans-dioksido-bisbindonilenu, vai, parasti, abu maisījumu.

Visi mēģinājumi konstatēt XXVII. savienojuma esamību ir beigušies nesekmīgi, un galu galā bij jānāk pie slēdziena, ka savienojums ar šādu formulu neeksistē. No daudziem šīs enolskābes konstatēšanas mēģinājumiem varētu te minēt kaut šādus: Viela XXVII ir divas hidroksilgrupas; tās vajadzēja varēt konstatēt ar benzoilēšanu. Tā kā bindons dod attiecīgu benzoilproduktu³⁴⁾, tad varētu gaidīt, ka benzoilēšies abas HO-grupas. Katrā ziņā —CH(OH)— grupas nebenzoilēšanās būtu grūti izskaidrojama. Taču visi benzoilēšanas mēģinājumi bij negatīvi. Tāpat pilnīgi bez iedarbības ir p-nitro-anti-diazobenzolhidrāts, kas pēc Dimroth'a³⁵⁾ ir labs reagents uz enolformu. Visi šie mēģinājumi veda pie pārlicības, ka trans-skābe nav vis enolskābe, bet ir īsta dikarbonskābe, saskaņā ar XVI. formulu. Vēlāk, reducējot trans-skābi ar natrija amalgamu, ir iegūti skaidri norādījumi, ka trans-skābē ir divas karboksilgrupas; tāpat hidrējot trans-skābi ar cinka putekļiem ledus etiķskābē

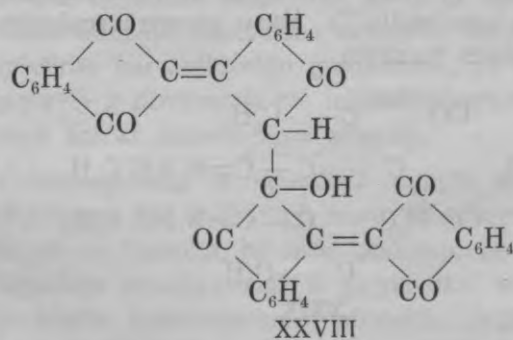
ir iegūti skaidri norādījumi, ka trans-skābē ir grupas C_6H_4 ;

līdz ar to trans-skābes struktūra jāatzīst par pilnīgi noskaidrotu un atbilstošu XVI. formulai.

Kas attiecas uz trans-skābes dzelteno modifikāciju, tad, spriežot pēc visiem iegūtiem rezultātiem, jānāk pie slēdziena, ka šij modifikācijai, ko uz priekšu, isuma pēc, apzīmēšu par „pseudo-trans-skābi“, tiešām atbilst XXVI. formula. Tā kā pseudo-trans-skābe sevišķi viegli rodas no trans-skābes ētera šķīdumā bezūdens kalcija chlōrida vai natrija sulfāta klātbūtnē, kas ir ūdens saistītāji, tad grūti ticams, ka pseudo-trans-skābē varētu būt vairāk ūdens nekā trans-skābē. Redzams, pseudo-trans-skābe pēc sastāva ir identiska ar trans-skābi, kādēļ tās struktūru grūti citādu iedomāties, kā atbilstošu XXVI. formulai. Ir iegūti daži norādījumi, ka pseudo-trans-skābē tiešām ir kustīgs ūdeņradis. Tā, piem., šī skābe viegli reaģē ar svina dioksīdu (šī īpašība novērota pie visiem līdz šim pētītiem vienaizvietrotiem bindana atvasinājumiem), dodot intensīvi zaļu šķīdumu; reakcijas produkts izrādās cis-bisbindonilens. Tāpat arī ar diazonija salīm, kas, kā zināms, skaitās par jutīgāko reaģentu uz kustīgo ūdeņradi, pseudo-trans-skābe iedarbojas, dodot atkal cis-bisbindonilenu. To pašu dod brōma iedarbība.

Uz visu novēroto faktu pamata pseudo-trans-skābei piešķirama XXVI. formula. Te mes tā tad redzam interesantu tautomerijas gadījumu. Lai gan pseudo-trans-skābē ir enolizējams ūdeņradis, taču attiecīgā enolforma (XXVII) neeksistē, bet tūlīt pārvēršas par dikarbonskābi — trans-skābi (XVI).

Ja pseudo-trans-skābi uzmanīgi šķīdina ledus etiķskābē, tad no tās izdodas izkristalizēt kādu vielu, kas nav identiska ar pseudo-trans-skābi, lai arī daudzas īpašības ir stipri līdzīgas. Šī viela ir pseudo-



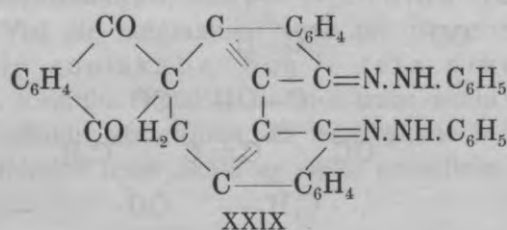
trans-skābes tālākās „anhidrizēšanās“ produkts: skābe ir zaudējusi vienu molekulu ūdens, kas var notikt divējādi, un kā gala produktu varam iegūt vai nu vielu ar formulu XXV vai ar XXVIII. Iegūtā viela

ir palicis kustīgais ūdeņradis, jo tā ar svina dioksīdu, kā arī ar diazonija sāļiem izturas gluži kā pseudo-trans-skābe. Tā tad šai vielai var atbilst tikai XXVIII. formula, t. i. šī viela ir trans-bisbindonilena monohidrāts. Tas viegli zaudē pēdejo molekulu ūdens un tā pārvēršas par trans-bisbindonilenu, kas, parasti, pa daļai oksidējas par trans-dioksido-bisbindonilenu.

trans-Dioksido-skābe visā visumā rāda tādu pat pārvērtību virkni, tikai attiecīgi starpprodukti te ir vēl nestabilāki, tā kā nav tuvāk pētīti. Abu pārvērtības virkņu lielā līdzība pat sākumos neapšaubāmi rāda, ka trans-skābes un trans-dioksido-skābes molekulu vidējai daļai, kur gredzeni ar sārmu skaldāmi un vēlāk atkal saslēdzami, jābūt vienādi.

Ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēns (XIII).

Šī viela nelielos daudzumos novērota bindonu oksidējot ar svina dioksīdu benzola šķīdumā kā blakus produkts, kas rodas, atskaldot „ciklo-bisbindonilenam“ vienu ftalilgrupu (162. lapp.). Lielākā daudzumā šo vielu izdevās iegūt ilgi vārot trans-bisbindonilena šķīdumu ledus etiķskābē. Reizē ar trans-bisbindonilena autooksidāciju notiek arī tā izomerizēšanās par nestabilo ciklo-bisbindonilenu, kas tad hidrolīzes ceļā zaudē vienu ftalilgrupu. Ka tiešām noteiktos apstākļos ledus etiķskābē var notikt vielu hidrolīze, to, piem., ir pierādījuši Paul Pfeiffer's un Ernst Lübbe: vārot dibenzoīlfluorenu 1½ stundas ar ledus etiķskābi ir panākts, ka tas gandrīz kvantitatīvi hidrolīzējas par monobenzoīl-fluorenu un benzoskābi³⁶). Mūsu piemērā reakcijas produktos tiešām izdevās konstatēt ftalskābi.



Ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna raksturošanai pagatavots fenilhidrazons, pie kam izrādījās, ka ar fenilhidrazīnu ir reaģējušas divas karbonilgrupas (XXIX), kā to arī varēja gaidīt.

trans-Bisbindonilena, trans-dioksido-bisbindonilena un ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna kondensēšanās reakcijas.

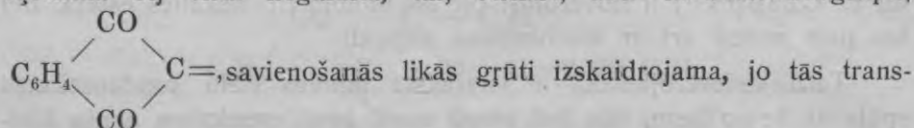
Lai gan virsrakstā minēto vielu molekulas ir samērā lielas, ķīmiskā ziņā šīs vielas tomēr uzskatāmas par diezgan aktīviem savienojumiem. Sevišķi viegli ar tām iedarbojas dažādi reducētāji. Otra viegli noritošu reakciju grupa ir dažādas kondensēšanās, kas reizēm norit apbrīnojami viegli un paveŗ izredzes daudzu jaunu interesantu savienojumu sintezēm. Te aprobežošos tikai ar dažiem vispārējiem aizrādījumiem. Vispirms, protams, viegli norit reakcijas ar dažādiem karbonilgrupu reaģentiem, pie kam dažreiz process sarežģijas šo vielu (piem., fenilhidrazīna, hidrazīna u. c.) reducējošās iedarbības dēļ. Tāpat iegūti noteikti norādījumi, ka trans-bisbindonilens var kondensēties ar vielām, kuŗās aktīva metilengrupa, piem., ar indandionu, bindonu, tā kā te paveras izredzes komplicētu poliketonu („poliindandionilenu“) sintezēm. Novērota arī trans-bisbindonilena kondensēšanās ar natrija acetātu ledus etiķskābes vai etiķskābes anhidrida klātbūtnē (analoģiski Perkin'a reakcijai?). Arī nitrobenzols pēc vairāku stundu vārišanas ir iedarbojies ar trans-bisbindonilenu; izoleta kāda dzeltena, no benzola kristalizējama viela. Bezūdens alumīnija chlōrida klātbūtnē trans-bisbindonilens kondensējas ar benzolu. Tāpat trans-bisbindonilens viegli iedarbojas ar tetralīnu, bet neiedarbojas ar dekalīnu. Interesanta ir trans-bisbindonilena vieglā iedarbība ar diazometanu, pie kam slāpekļa atdalīšanās nav vērojama, un rodas balts kondensācijas produkts ar lielu šķīdības spēju, kas ir visai negaidīts. Iespējams, ka te ne tikai diazometana metilengrupa stājas trans-bisbindonilena molekulā, un kādi tās pieclocekļu gredzeni paplašinās par sešlocekļu gredzeniem, kā to A. Hantzsch's un E. Czapp's³⁷⁾ ir novērojuši pie indandionkarbonskābes estera, bet tas pats notiek arī ar diazometana slāpekli.

Taču visievērojamākā ir virsrakstā minēto vielu kondensēšanās spēja ar fenoliem, kas ļoti viegli norit konc. sērskābes zīmju klātbūtnē, kamēr ne ar bindonu, ne bisindandionu, ne truksenchinonu tas nenotiek. Pagaidām drusciņ tuvāk ir pētīts tikai trans-dioksido-bisbindonilena un fenola kondensēšanās produkts. Iegūta dzeltena viela, kuŗas šķīdība dažādos šķīdinātajos ir daudz lielāka nekā trans-dioksido-bisbindonilenam, bet kristalizēšanās spēja — vāji izteikta. Kondensēšanās procesā fenola hidroksilgrupa neņem dalību, jo iegūtais produkts šķīst sārmos (ar dzeltenu krāsu), un skābes nogulsnē to ne-

pārvērstu atpakaļ. Tā kā ar fenilgrupu saistās trans-dioksido-bisbindonilena molekulas palieka, kuŗā ir daudz negatīvu grupu, tad var gaidīt, ka iegūtam produktam būs stiprākas skābes īpašības nekā fenolam; un tiešām, iegūtais produkts šķīst ne tikai natrija sārmā, bet arī ammonjakā un sodas šķīdumā. trans-Dioksido-bisbindonilena molekulā ir daudz chrōmoforo grupu, ar fenola paliekas ieiešanu molekulā nāk klāt vēl auksochrōmgrupa (hidroksilgrupa), tā tad var gaidīt, ka iegūtais produkts būs krāsviela. Tā tas arī ir: piem., vāji sārmainā vielajā vilna nokrāsojas tiri dzeltenā krāsā. — Līdzīgi kā ar fenolu kondensēšanās norit arī ar o-krezolu un, jādōmā, arī ar citiem fenoliem, tā kā te paveŗas izredzes daudzu jaunu krāsvielu sintezēm. Vai tām būtu arī kādas vērtīgas īpašības, rādīs turpmākie pētījumi.

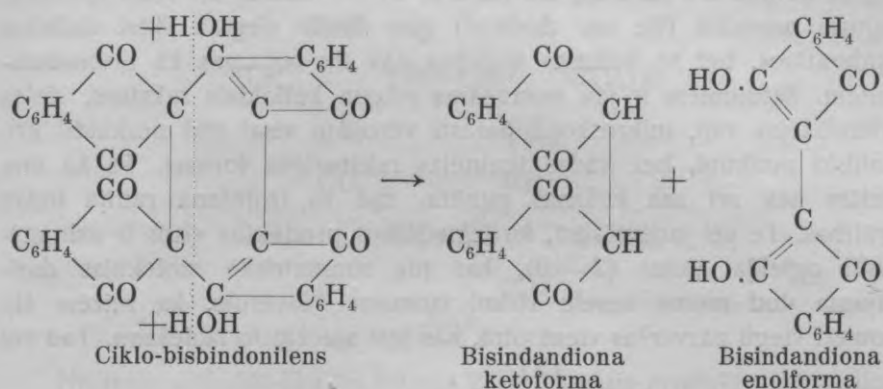
Bisbindonilenu un attiecīgu skābju oksidēšana.

Minēto vielu struktūras noskaidrošanas dēļ mēģināts šo vielu molekulas noārdīt oksidācijas ceļā. Diemžēl, te visi daudzie mēģinājumi deva negatīvus rezultātus; oksidācijas produktos parasti konstatējama vienīgi ftalskābe. Gandrīz nekādu starpproduktu, kas nodēretu kā pieturas punkts struktūras noskaidrošanai, neizdevās iegūt. Zīmīgs un pārsteidzošs bij vienīgi tas, ka oksidējot trans-bisbindonilenu ar chrōmskābes anhidridu ledus etiķskābē nācās reakcijas produktos novērot neliela daudzumā bisindandionu (I). Tā parādīšanās trans-bisbindonilena oksidācijas produktos tiešām radīja izbrīnu, jo, pirmkārt, pašā trans-bisbindonilenā nav neviena cita ūdeņraža, kā tikai nekustīgie fenilengrupu ūdeņraži, kamēr reakcijas produktā, bisindandionā, ir divi ļoti kustīgi ūdeņraži, kuŗu parādīšanās stipri oksidējošā šķīdumā bij visai negaidīta, un, otrkārt, abu indandionilengrupu,



bisbindonilenā ir tālu viena no otras. Pētot tuvāk šo jautājumu, vispirms nācās konstatēt, ka bisindandiona kustīgie ūdeņraži nav sevišķi jūtīgi pret chrōmskābes anhidridu, kādēļ pilnīgi iespējams, ka tie uzglabājas oksidējošā šķīdumā. Zīmējoties uz bisindandiona rašanos, nav šaubu, ka tā kustīgie ūdeņraži varēja rasties tikai hidrolizes ceļā — ūdens molekulām pievienojoties trans-bisbindonilenam vai tā izomeriem. Ņemot vērā visu sacīto, iespējama šāda reakcijas schēma:

- 1) *trans*-bisbindonilens izomerizējas par ciklo-bisbindonilenu (XI→XII);
- 2) hromskābes anhidrida iespaidots ciklo-bisbindonilens pievieno 2 mol. ūdens un skaldās divās bisindandiona molekulās:



Jau no agrākā ir zināms, ka *trans*-bisbindonilens ledus etiķskābē pārvēršas par ciklo-bisbindonilenu, un pēdējais hidrolīzes ceļā viegli zaudē vienu ftalilgrupu. Redzams, hromskābes anhidrida iespaidā ciklo-bisbindonilena skaldīšanās norit tikai citādā virzienā. Par labu tam runā arī fakts, ka šai gadījumā, kad parādās bisindandions, ftalil-dibenzolēn-cikloheksadiēns nav konstatējams, lai gan tas izrādās ļoti izturīgs pret hromskābes anhidridu, un nav ko būties, ka tas butu oksidējies tālāk.

trans-Dioksido-bisbindonilens ir ļoti izturīgs pret visdažādākiem oksidētājiem. Labākā gadījumā konstatējamas tikai ftalskābes pazīmes.

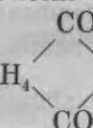
cis-Bisbindonilena oksidēšana vēl maz pētīta.

Trans-skābe oksidētāju iespaidā viegli pārvēršas par *trans*-dioksido-skābi. Tā ir ļoti stabila un nemainās pat, ja vāra ar apm. normālu nātrija hipohlorīta šķīdumu. Tāpat bez iedarbības ir citi oksidētāji; vienīgi permanganāts sodas šķīdumā viegli atkrāsojas, bet reakcijas produkts, pēc kristalizēšanas no nitrobenzola, izrādās tas pats *trans*-dioksido-bisbindonilens.

— Arī mēģinājumi panākt *trans*-skābes un *trans*-dioksido-skābes molekulu tālāku skaldīšanu, sakausejot tās ar sārmiem, neskatoties uz dažādām variācijām, nedeļa gaidītos panākumus. Iegūtas lielāko tiesu sveķainas vielas ar mainīgām īpašībām un blakus tām — lielāki daudzumi ftalskābes.

Hidrēšana.

Visas līdz šim aprakstītās jauniegūtās vielas viegli iedarbojas ar dažādiem hidrētājiem un reducētājiem. Tā kā šai procesā zūd konjugētā divsaitīšu sistēma, tad reizē ar to asi mainās arī vielu īpašības. Iegūtie produkti (tie visi dzelteni) gan daudz vieglāk šķīst dažādos šķīdinātājos, bet to fizikālās īpašības nav tik teicamas kā bisbindonilēniem. Šķīdumiem ir jau nomanāms reizēm kolloīdāls raksturs, vielas kristalizējas vāji, mikroskopā parasti vērojami visai siki neskaidri kristalliski punktiņi, bez kādas ipatnējas raksturīgas formas. Tā kā šīm vielām nav arī asa kušanas punkta, tad to izolēšana radija lielas grūtības. Te vēl jāņem vērā, ka iegūstamos produktos visos ir asimetriski oglekļa atomi (2—10), kas pie simmetriskā molekulas darinājuma dod mums veselu virkni izomeru. Novērots, ka reizēm šie izomeri viegli pārvēršas viens otrā, kas ļoti sarežģī to izolēšanu. Tad vēl

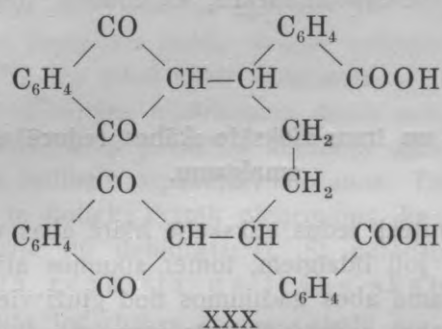
izrādās, ka vielas ar C_6H_4  CH-grupām sārmainos šķīdumos diezgan

viegli oksidējas, analogiski trisindandionam²⁹), bez tam tās var eksistēt gan keto-, gan enolformā, un arī šīs formas viegli pāriet viena otrā, kas vēl vairāk sarežģī izolēšanu. Ņemot vērā visus minētos apstākļus, kā arī to, ka šie hidrēšanas un reducēšanas produkti mazāk interesē paši par sevi, bet gan vairāk kā uzstādīto bisbindonilēnu un attiecīgu skābju formulu apstiprinātāji, no liela daudzuma novēroto produktu izolēti un drusciņ tuvāk izpētīti tikai nedaudzi, kas šādā vai tādā kārtā noder uzstādīto formulu struktūras noskaidrošanai. — Interesanti atzīmēt, ka hidrēšanas produktus atkal oksidējot parasti dabū vielas (tās visas arī dzeltenas), kas diezgan labi kristalizējas.

Trans-skābes un trans-dioksido-skābes hidrēšana ar cinka putekļiem un ledus etiķskābi.

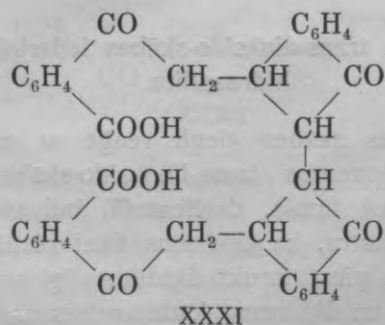
Trans-skābe viegli iedarbojas ar cinka putekļiem un ledus etiķskābi, pie kam violetsārtā krāsa ātri zūd. Iegūtā viela sārmos šķīst ar melni brūnu krāsu, kas pilnīgi atgādina trans-bisbindonilēna attiecīgu šķīdumu krāsu un ir tik intensīva, ka jau samērā nelielā koncentrācijā stobriņā saturs liekas necaurredzami melns. Cieši aizbāztā stobriņā šķīdums ilgi uzglabājas nepārmainījies, bet gaisam piekļūstot

tas pamazām zaudē tumšo krāsu un kļūst dzeltens, no kā vērojams, ka skābeklis vispirms skaņ enolizējamo ūdeņradi. Cinka putekļi ir hidrējuši trans-skābes etilen-dviņsaitītes, un esam ieguvuši 1.6-diftalil-heksan-2.5-difenil-o-karbonskābi (XXX).

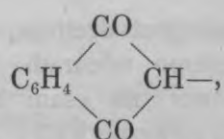


No trans-dioksido-skābes līdzīgā kārtā iegūtais produkts dažās sīkās īpašībās atšķiras no tikko aprakstītā. Tā kā simmetriskajā molekulā ir 2 asimetriski oglekļa atomi, tad pilnīgi iespējams, ka no trans-skābes un trans-dioksido-skābes ir radies no katras savs izomers (racemiskā un mezoforma). Pirmo (no trans-skābes) apzīmēšu ar α , otru — ar β .

Iegūtie rezultāti lielā mērā apstiprina uzstādītās trans-bisbindonilena un trans-dioksido-bisbindonilena resp. attiecīgu skābju formulas, jo no iegūtiem hidrēšanas produktiem secināms, ka trans-skābē un trans-dioksido-skābē tiešām ir uzslēgti minētie pieclocekļu gredzeni, bet ne otrie, tāpēc ka pēdējā gadījumā gaidāmais produkts XXXI ar sārmiem nemaz nevar enolformu dot. Tālāk, varētu gaidīt, ka savieno-



jums XXXI reaģēs ar fenilhidrazīnu, kas arī nav novērots. Tas fakts, ka trans-dioksido-skābi hidrējot tik viegli dabūjam savienojumu ar

indandionilgrupu, C_6H_4 , arī it labi saskan ar šai skābei pie-

šķirto formulu, jo α -oksido-skābeklis, kā zināms, viegli atskaldāms ar reducētājiem.

Trans-skābes un trans-dioksido-skābes reducēšana ar natrija amalgamu.

Kamēr cinka putekli ledus etiķskābē hidrē abas virsrakstā minētās skābes, lai arī par ļoti līdzīgiem, tomēr sīkumos atšķirīgiem produktiem, natrija amalgama abos gadījumos dod gluži vienādus produktus, vienīgi no trans-skābes rodas vēl kāds sārmos nešķīstošs blakus produkts, kas konc. sērskābē šķīst ar intensīvi violetu krāsu. No šī rezultāta secināms, ka trans-skābes un trans-dioksido-skābes struktūras pamati ir vienādi. Pašas reducēšanas procesā iegūtās skābes struktūru neizdevās noskaidrot. Tikko iegūtā skābe nereaģē ar fenilhidrazīnu, bet pēc kristalizēšanas no piridīna un ledus etiķskābes dod skaisti kristallisku fenilhidrazonu, ko varētu izskaidrot tā, ka piridīnā viena karboksilgrupa ir atkal saslēgusi gredzenu, radot karbonilgrupu, kas tad jau reaģē ar fenilhidrazīnu. Tā kā vielai pēc tam vēl ir skābes īpašības, tad tanī ir vēl karboksilgrupa, no kā secināms, ka reducētā skābē pirms kristalizēšanās ir divas karboksilgrupas un savā laikā diskutētā trans-skābes struktūrformula ir pareiza.

Trans-skābes un trans-dioksido-skābes iedarbība ar natrija hidrosulfitu.

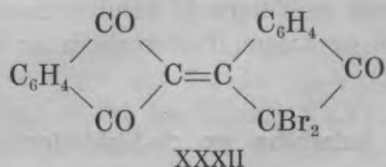
Virsrakstā minētās skābes viegli reaģē ar natrija hidrosulfitu, $Na_2S_2O_4$, sārmainos šķīdumos. trans-Dioksido-skābes šķīdums pie tam gandrīz acumirkli kļūst tumšs, dzeltenzaļš, tad violets, līdz beidzot zils. Krāsa ir tik intensīva, ka šķīdums tikai plānās kārtiņās caurredzams. Cieši noslēgtā pilnā traukā šķīdums ilgi uzglabā savu krāsu, bet ja trauku attaisa, un šķīdumu kādas reizes saskalo ar gaisu, zilā krāsa zūd, un šķīdums atkal kļūst dzeltens. Skābes no tā nogulsnē trans-dioksido-skābi, kas ar natrija hidrosulfitu atkal dod zilu šķīdumu u. t. t.

Ja līdzīgā kārtā apstrādā trans-skābi, tad nav novērojama kaut kāda krāsu maiņa. Likās neticami, ka neaktivākā trans-dioksido-skābe iedarbojas ar natrija hidrosulfītu, bet aktivākā trans-skābe — nē. Drīzāk bij ticams, ka iedarbības produkta krāsa ir apmēram tāda pati, kā trans-skābei. Tā tas tiešām ir. Ja šķīdums pēc iedarbības stāv ilgāku laiku (vaļējs), tas pamazām zaudē violeto nokrāsu un kļūst dzeltens. Ja šķīdumu sasilda, tas atkal kļūst violetsārts, atdziestot — pamazām atkal dzeltens. Mēģinājums atkārtojams daudz reiz. Tā ķīmiskā puse vēl nav noskaidrota; āreji parādība atgādina disociāciju par brīviem radikāliem un šo radikāļu atpakaļsavienošanos. Taču maz ticams, ka līdzīga parādība te notiek; drīzāk pieņemams, ka reakcijas būtība te ir vielas hidratācija un dehidratācija. Šī parādība var noderēt kā ļoti raksturīga reakcija uz trans-skābi.

No hidrosulfīta iedarbības ar trans-skābi un trans-dioksido-skābi vērojams, ka šīs skābes uzrāda analogiju ar antrachinona atvasinājumiem, bet ne indigo atvasinājumiem, jo pirmie ar natrija hidrosulfītu dod intensīvāk krāsainus šķīdumus, nekā pati viela, kamēr pēdējie — daudz vājāk krāsainus vai pat bezkrāsainus.

Bisbindonilenu sinteze no bindona un dibrōmbindona.

Lai bisbindonilenu struktūra būtu noteiktāk pierādīta, izdarīta šo vielu sinteze no bindona un dibrōmbindona (XXXII). Brōmūdeņraža atskaldīšana panākta ar kalija karbonātu benzola vai toluola šķīdumā.



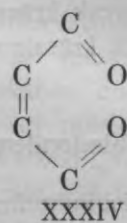
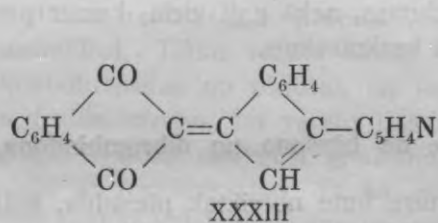
Reakcijas produkts ir abu bisbindonilenu maisījums, pie kam cis-bisbindonilens ir lielā pārsvarā. Tādā kārtā radās iespēja vieglāk un tīrā veidā iegūt šo citādi diezgan grūti pieejamo produktu.

Brōmūdeņraža saistišanai potaša vietā mēģināts lietot piridīnu. Izrādījās, ka arī tad norit augšā minētā kondensēšanās, dodot trans-bisbindonilenu. Taču iznākumi bij mazi; galvenais reakcijas produkts izrādījās kāda tumši sarkana viela — bindona vai dibrōmbindona kondensācijas produkts ar piridīnu. Mēģinājumi rādīja, ka abi šie pro-

dukti viegli kondensējas ar piridīnu, pie kam šī kondensēšanās norit ļoti viegli, tā kā šī reakcija var nodēvēt kā ļoti jūtīga un raksturīga reakcija uz bindonu, tā vienaizvietnotiem atvasinājumiem un dibrōmbindonu. Kā reaģents noder maisījums no 1 daļas piridīna un 3 d. ledus etiķskābes. Pielejot tam druscīņ bindona ledus etiķskābē, dabūjam sārta krāsojumu. Ja bindona daudzumi ļoti niecīgi, krāsojums parādās tikai atšķaidot ar ūdeni.

No pagaidām pārbaudītām apm. 80 vielām šo reakciju ar bindonu dod tikai piridīns un tā atvasinājumi, pie kam te novērota sava gradācija, tā kā tiek lolotas izredzes, — ņemot dažādus bindona atvasinājumus, — konstatēt dažādus piridīna atvasinājumus, kam var būt liela nozīme alkaloīdu pētījumos. Pie šī darba ir domāts visā drīzumā ķerties.

Saskaņā ar analīzi, kondensācijas produktam iespējama XXXIII. formula, t. i. bindona enolforma kondensējas ar piridīnu, atskaldot vienu molekulu ūdens. Savienojumā paliek bindona enolformas ske-



lets, ar ko arī izskaidrojama sārta krāsa. Ar to kļūst arī saprotāms, kādēļ, piem., ar bindona metileteru šī kondensēšanās nenorisinās, bet tajā gadījumā diezgan neskaidra ir šī reakcija ar dibrōmbindonu.

Brōma iedarbība uz cis-bisbindonilenu.

Aprādītā kārtā iepriekšējā nodaļā sintezētais cis-bisbindonilens nu ir kļuvis pietiekami pētījumiem tīrā veidā un lielākos daudzumos, tā kā tagad rodas iespēja ķerties pie šīs vielas īpašību sīkākas pētīšanas. Pagaidām atzīmēšu tikai vienu svarīgu rezultātu. Brōms samērā viegli iedarbojas ar cis-bisbindonilenu, dodot dibrōmbindonu. Tā tad brōms skalda cis-bisbindonilena molekulu vidējās etilendvīņsaitītes vietā, dodot divas molekulas dibrōmbindana. Diezgan neparasta reakcija! Ar to ir pierādīts, ka cis-bisbindonilēnā nav notikusi nekāda atomu pārgrupēšanās, bet pamatos palikusi tā pati bindona molekula, tikai oksī-

dejoties zaudējusi 2 ūdeņraža atomus. Tā tad cis-bisbindonilena skal-
dišana par dibrōmbindonu un atpakaļsintezešana no dibrōmbindona
un bindona vairs neatstāj nekādu šaubu par tā molekulas struktūras
pareizību.

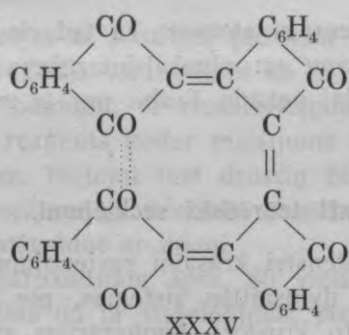
Daži teorētiski secinājumi.

Bisbindonilēni ir intensīvi krāsaini savienojumi. Šis krāsojums ir
atkarīgs no konjugēto dvīņsaitīšu sistēmas, pie kam šai gadījumā
ir darišana ar tā saukto krustoto konjugācijas sistēmu. Līdz ko šī
sistēma tiek kādā vietā sarauta, intensīvā krāsa tūlīt zūd, un iegūstam
tikai dzeltenus produktus, piem., trans-dioksido-bisbindonilēnu, trans-
skābes dibromīdu, bisbindonilēna hidrātu u. c. Nav bez intereses at-
zīmēt, ka bisbindonilēnos atkārtojas tas pats komplekss (XXXIV),
kas it kā piešķir indigo tā krāsu³⁸). Analogija iet pat tālāk: šim kom-
pleksam abās pusēs pieslienās pieclocekļu gredzens ar o-fenilēna gru-
pu. No otras puses, bisbindonilēni uzskatāmi kā pirmie un līdz šim
vienīgie nepazīstamā diftalilētilēna (II) atvasinājumi. No šī viedokļa
diftalilētilēna (Kaufmann'a „indenigo“) iegūšana modina interesi,
sevišķi šī savienojuma krāsa dotu iespēju dažam labam spriedumam
par indigo, bisindandiona u. c. struktūru.

cis- un trans-bisbindonilēni stipri atšķiras krāsas ziņā. Te varētu
piezīmēt, ka cis- un trans-izomeri bieži ir ar atšķirīgu krāsu, piem.,
cis-dibenzoilētilēns — bezkrāsains, trans — dzeltens³⁹), cis-kamparchi-
nona fenilhidrazons — dzeltens, trans — bezkrāsains⁴⁰) u. c. Pie
tā paša interesanti atzīmēt, ka neorganiskie cis-trans-izomeri (kobalta,
chrōma kompleksi) parasti ir ar atšķirīgu krāsu. Mūsu gadījumā krāsu
starpību varētu izskaidrot arī tā, ka cis-bisbindonilēnā ir iekšējas
papildsaistības, piem., tā, kā tas izteikts XXXV. formulā, pie kam iz-
veidojas iekšēji noslēgta sistēma. Ar to būtu izskaidrojams arī tas sa-
vādais fakts, ka tikai trans-forma padota autooksidācijai, bet cis — nē,
lai gan parasti cis-forma ir aktīvāka nekā trans.

trans-Bisbindonilēna vieglo oksidēšanos, kā arī bisbindonilēnu in-
tensīvo krāsu varētu izskaidrot arī tā, ka šie savienojumi ir brīvi
radikāli. Tam par labu runā daļa laba bisbindonilēnu īpašība. Taču
mēģinājumi rādīja, ka šīs vielas nereaģē nedz ar citiem brīviem
radikāliem, nedz arī iedarbojas ar vielām, kas ir radikāla uztvērēji⁴¹).

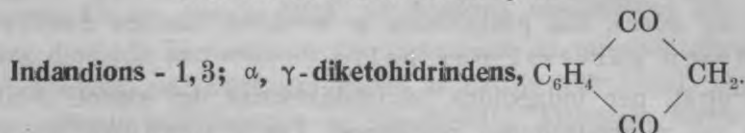
Autooksidācijas gadījumos, vispār, tiek pieņemts, ka skābeklis
pievienojas molekulas veidā. Ņemot vērā visus tos faktus, ka trans-



bisbindonilena autooksidācija norit sevišķi viegli tad, kad vidējā etilendviņsaitīte ir uzirdināta, piem., pievienojot tai brōmu, sērskābi u. c. (nestabili ķīmiski savienojumi un molekulsavienojumi), jānāk pie slēdziena, ka skābeklis pievienojas šai etilendviņsaitītei. Pēc Staudinger'a etilenu autooksidācijas pētījumiem⁴²⁾, pirmā fazē rodas vai nu peroksids vai moloksids. Ka trans-dioksido-bisbindonilens nav peroksids, liecina tas, ka šī viela nereaģē ne ar kalija jodīdu, ne indigo konc. sērskābes šķīdumā. Bet šī viela var būt moloksids, jo pēc Staudinger'a (loc. cit.) daži moloksidi arī neiedarbojas ar minētiem peroksīdu reaģentiem. Taču šādi moloksidi parasti viegli polimerizējas un skaldās. Mūsu gadījumā nekas tamlīdzīgs nav konstatēts. Liekas, ka te pirmā fazē rodas peroksids, bet tas tūlīt izomerizējas par stabilo dioksido-savienojumu.

Interesanti atzīmēt, ka autooksidācijai padots ne tikai trans-bisbindonilens, bet arī pats bindons. Tā neitrālu saļu ūdens šķīdumi stāvot duļķojas. Šis duļķes pēc nofiltrēšanas ir zilas un uzrāda visas trans-bisbindonilena īpašības. Formāli reakcija atgādina indoksila oksidēšanos par indigo un zīmīgi, ka arī iegūto produktu krāsa abos gadījumos ir ļoti līdzīga. — Arī mēģinot kondensēt bindonu benzola šķīdumā ar dažādiem halogenatvasinājumiem kalija karbonāta klatbūtnē, arvien iegūti lielāki vai mazāki daudzumi (pat līdz 10%) viena vai otra bisbindonilena, ko grūti citādi izskaidrot, kā tikai ar bindona autooksidēšanos.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.



Sāku materiāls indandiona un bindona iegūšanai ir Na-indandionkarbonskābes esters, ko pagatavoju pēc W. Wislicenus'a⁴³), kondensējot ftalskābes etilesteru ar etiķskābes etilesteru metaliska nātrija klātbūtnē.

Indandionam, kā β -diketonam, ir iespējamās vairākas tautomerās formas; tas dabūjams gan balta, gan dzeltena, gan pat sarkana, izatīnam līdzīga (prof. W. M. Fischer'a privātaizrādījums) savienojuma veidā. Baltā modifikācija atbilst ketoformai un ir diezgan nestabila, jo viegli pārvēršas par citām formām. Oksidēšanas mēģinājumiem bij domāta ketoforma, kas pēc W. Wislicenus'a un A. Kötzele⁴⁴) iegūstama, ja paskābinātu Na-indandionkarbonskābes estera šķīdumu pusstundu silda uz ūdens vannas un karstu filtrē. Taču mēģinājumi rādīja, ka tā iegūstama tikai dzeltenā forma vai labākā gadījumā — abu maisījums, bez tam krietna daļa indandiona te kondensējas par bindonu un tā iet zudumā. V. Kaufmann's⁴⁵) ieteic karstu piesātinātu Na-indandionkarbonskābes estera šķīdumu atdzesēt līdz 70—75° un tad paskābināt ar atšķaidītu sērskābi. Pēc šīs metodes dažreiz izdevās iegūt diezgan gaišu indandionu. Pētot tuvāk apstākļus, drīz vien noskaidrojās, ka balto indandionu iegūstot liela nozīme kā temperatūrai, līdz kuņai šķīdums sakarsēts, tā arī atdzesēšanas ātrumam. Pa darba laiku izstrādājās šāda, šķiet, vislietderīgākā metode:

10 gr Na-indandionkarbonskābes estera aplejam porcelāna bļodiņā ar 25 ccm 4N sērskābes, pamatīgi saberžam visus gabaliņus, atstājam $\frac{1}{2}$ —1 stundu, šad tad izmaisot, pēc kam salejam glāzē, paliekas ieskalojam ar tādas pat koncentrācijas sērskābi, glāzes saturu stipri atšķaidām ar ūdeni un sildām ūdens vannā pie 60—65°, līdz gāzes beidz atdalīties. Tad atdzesējam līdz 55°, ātri filtrējam un filtrātu tūlī atdzesējam zem krāna vai pat ledū. Atliekas glāzē aplejam ar ūdeni, kas paskābināts ar sērskābi, uzsildām līdz 65°, atdzesējam līdz 55°, ātri filtrējam u. t. t., kā iepriekš. To atkarojam, līdz vairs no filtrāta nekas neizkristalizējas. Nogulsnes nosūcam, mazgājam ar ūdeni un žāvējam vakuummeksikatorā kvarca vai parafinētā bļodiņā. Balts vai bāli iedzeltens miksts sīkkristallisks pulveris. Kuš.

temp. 130°. Iznākums vidēji ap 80% no teoretiskā. Tā — pārkristalizējot no ūdens, kas paskābināts ar sērskābi, var arī dzelteno indandionu pārvērst par balto.

Filtrāti pēc indandiona izkristalizēšanas ilgi stāvot atdala dzeltenas vai zaļgandzeltenas nogulsnes. Tas ir bindons, ko var pārkristalizēt no ledus etiķskābes (sk. tālāk).

Indandiona oksidēšana.

Tā kā šī darba daļa pagaidām nav nobeigta, tad te minēti tikai daži piemēri kā maza ilustrācija tam, kādā kārtā noriteja šie pirmie — vairāk tikai orientēšanās mēģinājumi; arī vielu izolēšanas metodes nav uzskatāmas par visai lietderīgām; vēlāk — pētot bindona oksidēšanu — iegūti daudzi norādījumi par šo vielu vienkāršāku un labāku izolēšanu.

Mēģinājumos lietota indandiona baltā modifikācija — ketoforma, vakuumsikatorā žāvēta. Pāris mēģinājumos lietota arī dzeltenā modifikācija; kaut kāda atšķirība reakcijas gaitā nav novērota. Svina dioksids pagatavots pēc L. Gattermann'a „Die Praxis des organischen Chemikers“ un žāvēts pie 130°. Parastais tirdzniecības svina dioksids uzrāda stipri vāju iedarbību. Dažos mēģinājumos lietots svina dioksids, kas pārklāts ar platīnu, taču nekādas manāmas starpības reakcijas gaitā nebija.

Indandiona oksidēšana ar svina dioksīdu petrolejas ētera šķīdumā.

2 gr indandiona aplejam ar 50 ccm petrolejas ētera 65—75°, atbrīvota no nepiesātinātiem savienojumiem ar konc. sērskābi, mazgāta, žāvēta un virs natrija pārtvaicēta, piebežam 2 gr svina dioksīda un vārām ūdens vannā ar stāvu dzesinātāju, laiku pa laikam vēl piebežot svina dioksīdu; pavisam tā patērēts 10 gr. Pēc 20 st. vārīšanas karstu filtrējam, pārpalikumu uz filtra pēc izžušanas izskalojam ar karstu nitrobenzolu, tumši violeto šķīdumu notvaicējam līdz nelielam tilpumam un nogulsnējam ar daudz petrolejas ētera. Iegūto produktu pēc izžušanas vārām ar atšķaidītu natrija hidroksīdu, pie kam daļa šķīst ar tumšu krāsu. Pēc filtrēšanas uz filtra paliek diezgan tīrs trans-bisbindonilens, kā smalks visai sikkristallisks tumšs pelēkviolets

pulveris (0,5—0,8 gr). Pilnīgi tīru to var dabūt, pārkristalizējot no chloroforma, kā tas minēts tālāk pie bindona oksidēšanas (sk. tur).

Svina dioksida pārpalikumu pēc izvārišanas ar nitrobenzolu izskalojam ar benzolu, pēc izžūšanas vārām ar natrija hidroksidu, filtrējam un brūno filtrātu nogulsnejam ar slāpekļskābi. Dabūjam tumšu sveķainu masu, no kā neko neizdevās izolēt; interesanti atzīmēt, ka pēc apm. 2 gadu uzglabāšanas no tās izdevās izolet krietnu daudzumu izobindona.

Indandiona oksidēšana ar svina dioksidu benzola šķīdumā.

1 gr indandiona izšķīdinām 25 ccm benzola (virs natrija pārtaicēta), pieberam 2 gr svina dioksida un vārām ūdens vannā ar stāvu dzesinātāju. Pēc apm. 10 stundu vārišanas vēl pieberam 1,3 gr svina dioksida un vēl vārām 8 stundas. Tad karstu filtrējam un tumši brūno filtrātu iztvaicējot dabūjam 0,2 gr melni brūnas spīdīgas nekristalliskas trauslas vielas. Tīrā veidā to iegūt neizdevās. Svina dioksida pārpalikumu pēc izžūšanas vārām ar atšķaidītu natrija hidroksidu un tumši brūno filtrātu paskābinot ar slāpekļskābi dabūjam brūnzeltēnas nogulsnes; pēc žūšanas apm. 0,2 gr. Arī tās tīrā veidā iegūt neizdevās. Svina dioksida pārpalikumu pēc izžūšanas vārām ar karstu koncentrētu sālskābi, līdz viss svina dioksids ir izšķīdis. Pēc izmazgāšanas ar karstu ūdeni un žāvēšanas pāri paliek 0,3 gr trans-bisbindonilena, ko var tīrīt pārkristalizējot no chloroforma, kā iepriekš minēts.

Indandiona oksidēšana ar svina dioksidu piridīna šķīdumā.

4,5 gr indandiona aplejam ar 45 ccm piridīna, tūlīt pieberam 4,5 gr svina dioksida un stipri skalojam. Manāma sasilšana. Kad pēc 5—10 min. sāk atdzist, pieberam vēl 4,5 gr svina dioksida, pie kam vairs nav vērojama sasilšanas pieņemšanās. Sildām uz ūdens vannas kādu stundu, tad nosūcam un mazgājam ar piridīnu. Filtrāts ar spirtu dod brūnas nogulsnes, apm. 6 gr. Tās tīrām, vairāk reiz šķīdinot piridīnā un nogulsnejojot ar spirtu. Brūnzeltens amorfs pulveris, šķīst natrija hidroksidā. Ledus etiķskābē, uzmanīgi sildot, arī iz-

šķīst pilnīgi; filtrāts drīz dod trans-dioksido-bisbindonilena nogulsnes, kas ledus etiķskābē vairs nešķīst. Ja no piridīna ar spirtu iegūtās nogulsnes vāra ar sodu un filtrē, uz filtra paliek svina karbonāts un filtrātā ir „trans-dioksido-skābes“ nātrija sāls, ko konstatē parastā kārtā (sk. tālāk). Iegūtā viela ir trans-dioksido-skābes baziskā svina sāls ar $\frac{1}{2}$ mol. piridīna.

0,2520 gr vielas dod 0,1430 gr PbSO_4 ;

25,54 mg vielas: 0,1784 ccm N (18° , 751 mm);

25,10 mg vielas: 0,1666 ccm N (22° , 751 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{Pb} \cdot \text{PbO} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Aprēķināts 38,37% Pb; 0,65% N.

Atrasts 38,73% Pb; 0,81; 0,76% N.

Ka tiešām iegūtā viela ir trans-dioksido-skābes baziskā sāls, vērojams no tam, ka trans-dioksido-skābes svina sāls, kādu to iegūst nogulsnējot trans-dioksido-skābes nātrija sāls šķīdumu metilspirtā ar tādu pašu svina acetāta šķīdumu, piridīnā tikpat kā nešķīst. Bet ja maisījumam pieber svina oksidu un skalo, tad drīz vien viss izšķīst par brūnu šķīdumu, no kuŗa spirts nogulsnē brūndzeltenu vielu, kas uzrāda visas trans-dioksido-skābes baziskās svina sāls īpašības.

Indandiona kondensēšana par bindonu vaŗa oksida klātbūtnē.

1 gr indandiona izšķīdinām 25 ccm benzola (virs nātrija pārtvaicēta), šķīdumā ieberam 1,5 gr „vieglā“ vaŗa oksida (pie 80° žāvēta) un skalojam kratāmā mašīnā 100 stundas, pēc kam filtrējam. Filtrātā vēl konstatējams indandions (iztvaicējot filtrātu — 0,1 gr pārpalikuma). Nogulsnes uz filtra pēc žūšanas vāram ar atšķaidītu nātrija hidroksidu un, filtrātu paskābinot, dabūjam pelēkdzeltenas nogulsnes — 0,5 gr. Tās kristalizējot no lielāka daudzuma tetrachlōrogļekļa iegūts dzeltens produkts ar kuŗ. temp. $206\text{--}208^\circ$ un visām bindona īpašībām.

Anhidro-bis-indandions; bindons (VII).

Pagatavots pēc W. Wislicenus'a⁴⁶), paskābinot Na-indandion-karbonskābes estera šķīdumu ar atšķaidītu sērskābi un vārot, līdz filtrāts atdzīstot vairs nedod nogulsnes. Tīrīts kristalizējot no le-

dus etiķskābes, pie kam noskaidrots, ka 1 gr bindona šķīst apm. 15 ccm karstas ledus etiķskābes un apm. 150 ccm aukstas. Kuš. temp. 206—208—209°.

Izobindona (IX) pierādīšana parastajā bindonā.

1 gr bindona, kas iegūts pēc W. Wislicenus'a un vienreiz kristalizēts no ledus etiķskābes ar kuš. temp. 206—208°, aplejam ar 100 ccm apm. normāla natrija hidroksida, uzvārām un atstājam pilnīgi atdzist. Pēc vairākām dienām filtrējam un mazgājam ar apm. normālu natrija hidroksidu, līdz viss sārtais šķīdums ir izskalots. Uz filtra parasti paliek nelielas zaļas nogulsnes (vai vismaz zaļš plankums) — izobindona natrija sāls, kas ūdenī nedaudz šķīst ar zaļu krāsu, pavārot krāsa kļūst sāta. Spirtā šķīst daudz labāk; no šī zaļā šķīduma ledus etiķskābes pārākums pamazām nogulsnē dzeltenu izobindonu ar visām tā raksturīgām īpašībām.

Bindona tīrīšana.

Pilnīgi tīru bindonu var iegūt, to vairāk reiz kristalizējot no ledus etiķskābes, vai arī tā: bindonu aplejam ar apm. 1/2 normālu natrija hidroksidu, vārām kādu laiku un atstājam. Pēc vairākām dienām nosūcam, mazgājam ar 1/2 normālu natrija hidroksidu, līdz filtrāts vairs nenotek sārts. Uz filtra parasti paliek nedaudz zaļu nogulšņu — izobindona natrija sāls, kas sārma pārākumā nešķīst. Filtrātu paskābinām ar atšķaidītu sērskābi, uzvārām, karstu nosūcam un nogulsnes pārkristalizējam no ledus etiķskābes. Dzeltenis pulveris, kust 209—210°; izkūst par tumši brūnu šķīdumu bez kāda zaļa toņa; bindons ar niecīgu izobindona piemaisījumu kūstot iekrāso kapillāra sienīņas zaļganās.

Na-indandionkarbonskābes estera sadalīšanās etiķskābes šķīdumā.

a) Na-indandionkarbonskābes esteru aplejam ar ledus etiķskābi un sildām, pie kam viss viegli izšķīst. Ap 50—60° atdalās gāzes. Spieķītis, iemērķts šķīdumā un atstāts gaisā, pēc ledus etiķskābes iztvaikošanas ir pārklāts it kā ar sarkanvioletu laku (bindona natrija sāls), kas norāda uz vieglu bindona rašanos. Tīrs indandions ledus etiķskābē dod tikai dzeltenīgu kārtiņu.

b) 30 gr Na-indandionkarbonskābes estera aplejam ar 60 ccm 80% -īgas etiķskābes, sildām uz ūdens vannas 3 st. un atdzisušu nosūcam. Pēc žušanas ir 9,4 gr vielas. To aplejam ar 140 ccm ledus etiķskābes, uzvārām un karstu filtrējam. No filtrāta atdziestot izkristalizējas bindons (7 gr) ar niecīgu izobindona piemaisījumu. Bindonu var tīrīt, kā augšā minēts. Pārpalikumu uz filtra izvārām ar ledus etiķskābi, filtrējam un mazgājam ar ledus etiķskābi. Paliek pāri 1,2 gr izobindona, ko var tīrīt pārkristalizējot no hlōrofora.

c) 20 gr Na-indandionkarbonskābes estera aplejam ar 45 ccm ledus etiķskābes un sildām uz ūdens vannas 2 stundas, pēc kam karstu nosūcam. Nogulsnes izvārot ar karstu ledus etiķskābi, kā iepriekš, iegūts 3,6 gr bindona. Pārpalikums uz filtra (2,1 gr) ir izobindons ar nelielu tribenzoīlenbenzola (truksenchinona, X) piemaisījumu. To izšķīdinām atšķaidītā nātrija hidroksīda šķīdumā metilspirtā, filtrējam (uz filtra paliek truksenchinons) un filtrātam pielejām ledus etiķskābes pārkumu. Nogulsnējas izobindons.

d) 25 gr Na-indandionkarbonskābes estera aplejam ar 50 ccm ledus etiķskābes (ar 16% etiķskābes anhidrida), sildām uz ūdens vannas 2½ stundas un apstrādājam kā iepriekš. Iegūts 3,5 gr bindona un 4,3 gr izobindona ar lielu (šķiet līdz 50% un vairāk) truksenchinona piemaisījumu.

e) 5 gr Na-indandionkarbonskābes estera aplejam ar 30 ccm ledus etiķskābes un atstājam. Šķīdums pamazām kļūst brūnganāks un trešā-ceturta dienā rodas kristalliskas nogulsnes — dzeltenas ar zaļganu toni. Pēc nedeļas nosūcam. Ir 1,1 gr gaiši dzeltena kristalliska pulvera. To aplejam ar 15 ccm ledus etiķskābes; vārot gandrīz viss izšķīst, uz filtra paliek nedaudz izobindona un filtrāts dod nogulsnes — dzeltenas un sarkanādas vielas maisījums. Liekas, ka sarkanās nogulsnes ir kāda izobindona modifikācija, jo izšķīdinot nogulsnes tik lielā daudzumā ledus etiķskābes, kā bindons vairs nevar izkristalizēties, pamazām novērojama dzeltenu izobindona kristallu rašanās.

Interesanti atzīmēt, ka karstais filtrētais ledus etiķskābes šķīdums pēc Na-indandionkarbonskābes estera sadalīšanas atdziestot nedod gandrīz nekādu nogulšņu, lai gan bindons karstā etiķskābē šķīst daudz labāk nekā aukstā, un vispārīgi šķīdumā ir visai maz vielas (šķīdumu stipri atšķaidot ar ūdeni, var dabūt no 20—30 gr Na-indandionkarbonskābes estera 0,2—0,5 gr tumši brūnas vielas). Vai nu te citu

vielu atrašanās šķīdumā stipri iespaido bindona šķīdību, vai, iespējams, ka starp abiem izomeriem rodas nestabils grūtāk šķīstošs molekulsavienojums.

Tā kā bindons labi tīrams kristalizējot, tad šiem mēģinājumiem parasti ņemti netīrākie Na-indandionkarbonskābes estera preparāti, kādēļ arī procentuālais iznākums nav precīzi nosakāms. Iegūstot no tāda pat Na-indandionkarbonskābes estera bindonu pēc W. Wislicenus'a metodes bij vērojams, ka kopejais (bindons + izobindons + truksenchinons) iznākums pēc ledus etiķskābes metodes nav mazāks, bet pat drusciņ lielāks, kā pēc Wislicenus'a metodes. Izobindona saturs bindonā svarstījās no 10—25%.

Šie mēģinājumi vēl tiks turpināti sakarā ar izobindona oksidēšanas pētījumiem, jo tā, lai arī ne ar visai lielu iznākumu, taču ļoti vienkārši iegūstams izobindons.

Izobindona sarkanā modifikācija.

Jau bij minēts, ka atstājot Na-indandionkarbonskābes esteru ledus etiķskābes šķīdumā, no tā pamazām izkristalizējas bindons un izobindons, pēdējais sarkanu kristallu veidā. Izobindona sarkanā modifikācija vēl novērojama šādos gadījumos:

Izobindonu izšķīdinām fenolā un atstājam atdzist. Rodas sarkanā nogulsnes; pielejot dažādus šķīdinātājus kristalli ātri kļūst dzeltenī. — Izobindonu izšķīdinām fenolā un ledus etiķskābes maisījumā (5 + 1). Atdzīstot izkristalizējas sarkana viela. To nosūcam, bet līdz ko mazgājam ar ledus etiķskābi, tā tūlīt kļūst gaiši dzeltena. To interesanti salīdzināt ar Kalniņa⁴⁷⁾ minēto parādību, ka hlōroformu izobindona kristalizēšanai var lietot 4—5 reizes; tad tas jāpārtvaicē, jo citādi šķīdums kļūst sarkans, un izobindons vairs neizkristalizējas; ar ksilolu tas jau notiek pēc vienreizējas lietošanas. Redzams, arī te ir radusies izobindona sarkanā modifikācija.

Bindona oksidēšana ar svina dioksīdu.

a) Benzola šķīdumā.

3 gr bindona aplejam ar 150 ccm absolūta benzola un sildām ūdens vannā. Kad viss izšķīdis, pieberam kādus grammus svina dioksīda un vārām ar stāvu dzesinātāju, allaž saskalojot un šad tad

* LUR. Ķīmijas fakultātes serija II

vēl pieberot pa gramam svina dioksida. Šķīdums ātri krāsojas tumšs, tad pamazām iegūst violetu nokrāsu. Reakcija ir beigusies, kad filtrātā vairs nav konstatējams bindons, par ko var pārliecināties tā: nofiltrē paraugu, iztvaicē sausu un pārpalikumu aplej ar ammonjaku vai aukstu atšķaidītu natrija hidroksidu; bindona klātbūtnē tūlīt parādās sārts krāsojums. Parasti reakcija ir galā pēc apm. 12 st. vārīšanas, un svina dioksida patēriņš 6—8 gr. Tad karstu filtrē un pāris reizes izmazgā ar benzolu. No šī filtrāta stāvot izkristalizējas daži miligrammi pilnīgi tīra ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna (XIII) oranžsarkanu adatiņu veidā, kas stāvot gaisā kļūst tīri sarkanas. Uz filtra paliek trans-bisbindonilens (XI) kopā ar trans-skābes un trans-dioksido-skābes svina sālim, svina dioksida pārākums, svina oksids u. c. No šī maisījuma izolejam trans-bisbindonilenu, izvārot ar chlōroformu, kā patēriņš ir apm. 1 lits. Ja nu chlōroformu pakāpeniski notvaicē, un šķīdumu atdzesē, izkristalizējas trans-bisbindonilens ar 1 mol. kristallchlōroforma. No sakoncentrētā pēdējā filtrātā var vēl iegūt pēdējās trans-bisbindonilena paliekas, pielejot šķīdumam apm. $\frac{1}{4}$ daļu petrolejas ētera un otrā rītā nofiltrējot nogulsnes. Ja šķīdumu ar petrolejas ēteru atstāj ilgi, trans-bisbindonilenam piejaucas kādas citas brūnas nogulsnes. Tā pavisam izdodas iegūt līdz 2,8 gr trans-bisbindonilena ar 1 molekulu kristallchlōroforma, t. i. apm. 80% no teorētiskā.

b) Chlōroforma šķīdumā.

5 gr bindona izšķīdinām 125 ccm karsta chlōroforma, pieberam 4 gr svina dioksida (pie 130° žāvēta), pie kam šķīdums tūlīt krāsojas tumšs, zaļgans, bet drīz kļūst violets, un vārām ūdens vannā, laiku pa laiku enerģiski saskalojot. Pēc kādas $\frac{1}{2}$ st. pieberam vēl 2—3 gr svina dioksida. Pēc apm. 2 st. vārīšanas reakcija ir galā, ko konstatē tāpat kā iepriekš. Filtrātu pa daļai notvaicējot, var iegūt nedaudz trans-bisbindonilena, galvenais daudzums paliek kopā ar nogulsnēm uz filtra. Ja trans-bisbindonilenu no šīm nogulsnēm grib izskalot ar chlōroformu kā iepriekš, chlōroforma jāpatērē daudz vairāk, jo te ir radies trans-bisbindonilena molekulsavienojums ar chlōroformu, kas chlōroformā šķīst daudz mazāk. Tādēļ ir labi nogulsnes iepriekš izvārit ar 50—60 ccm benzola $\frac{1}{2}$ —1 st., pie kam trans-bisbindonilens zaudē savu kristallchlōroformu un kļūst vieglāk šķīstošs. Mēģinājumi trans-bisbindonilenu ekstrahēt ar chlōroformu nedeva apmierinošus rezultātus, jo smalkās un smagās nogulsnes sa-

guļas čaulā tik blīvi, ka šķīdinātais netiek tanīs un drīz vien notek bezkrāsains. Piejaucot smiltis, stiklu u. c. neizdevās iegūt labākus rezultātus. Ja čaulas satūru allaž apmaisa, tad var ekstrahēt puslīdz labi, taču nav iespējams pilnīgi izsargāties no svina savienojumu mehāniskas iekļūšanas filtrātā.

Upurējot nedaudz trans-bisbindonilena, var nonākt pie mērķa vēl ātrāk. Nedaudz ievingrinoties, var viegli panākt, ka pēc reakcijas beigām, pārlejot nogulsnes uz filtru un izskalojot ar hlōroformu, gandrīz viss svina dioksīds paliek atpakaļ kolbā. Nogulšņu kop daudzums uz filtra mēdz būt 7—8 gr. To aplejam ar 50—70 ccm ledus etiķskābes un sildām uz ūdens vannas. trans-Bisbindonilens zaudē savu kristallchlōroformu, bet šķīst visai maz, kamēr svina oksīds, trans-skābes un trans-dioksido-skābes svina sāļi izšķīst viegli; bet izšķīst arī nogulsnēs esošais svina dioksīds, jo ledus etiķskābes šķīdumā tas samērā viegli iedarbojas ar trans-bisbindonilenu. Pēc kādas 1/2 st. filtrējam un mazgājam ar ledus etiķskābi, līdz tā sāk notecēt gandrīz bezkrāsaina. Uz filtra paliek 4,2—4,5 gr trans-bisbindonilena, kurā parasti konstatējamās tikai vājas svina savienojumu pazīmes un visai nedaudz trans-dioksido-bisbindonilena. To daudzos gadījumos var izlietot kā diezgan tīru „technisku“ produktu. Lai to dabūtu ar kristallchlōroformu, kas daudzos gadījumos nepieciešams, pietiek tikai vielu pavārit ar chlōroformu:

3 gr tehniskā trans-bisbindonilena aplejam ar 60 ccm chlōroforma, atstājam kādu laiku, tad vārām ūdens vannā 1/2 st., karstu filtrējam un mazgājam ar nedaudz chlōroforma. Uz filtra ir 3,1 gr trans-bisbindonilena ar 1 mol. kristallchlōroforma. Atšķaidītā nātrija hidroksidā izšķīst gandrīz pilnīgi.

Lai pārlicinātos, ka tiešām ir notikusi bindona oksidešanās un ne kāda cita reakcija, piem., tālākā kondensēšanās, nogulšņu pārpalikums pēc trans-bisbindonilena izvārišanas ar chlōroformu vārīts ar akšķaidītu etiķskābi un no filtrāta nogulsnēts svins ar sērskābi. Iegūts 5 gr $PbSO_4$, kas atbilst 3,5 gr PbO ; pēc aprēķina jābūt 4,05 gr PbO .

Nogulšņu pārpalikumā pēc trans-bisbindonilena izvārišanas ar chlōroformu bez svina dioksīda atlikuma un lielāka daudzuma svina oksīda ir arī trans-skābes un trans-dioksido-skābes sāļi; pirmā no tām rodas svina hidroksīdam skaldot bisbindonilenu; otra — pirmajai sālij oksidejoties tālāk. Trans-skābes svina sāļš šķīst ūdenī, kādēļ aplejot pārpalikumu ar ūdeni, dabūjam violetsārtu šķīdumu, no kā

slāpekļskābe nogulsnē trans-skābi. Vēl vieglāk to dabūt, apstrādājot nogulsnes ar ammonjaku. Pārpalikums pēc tam ar atšķaidītu nātrija hidroksīdu dod dzeltenu šķīdumu, no kā slāpekļskābe nogulsnē trans-dioksido-skābi. Nogulšņa daudzumi visos gadījumos ir nelieli: 0,1—0,2—0,3 gr. — Ja pārpalikumu pēc izvārīšanas ar chlōroformu vāra ar piridīnu un filtrē, tad no filtrāta ar spirtu nogulsnējama trans-dioksido-skābes baziskā svina sāls, īpašībās gluži līdzīga tai, kāda iegūta oksidējot indandionu ar svina dioksīdu piridīna šķīdumā. — Pārpalikumu vislabāk izmantot, apstrādājot to ar nātrija hidroksīdu, no filtrāta nogulsnēt trans-skābes un trans-dioksido-skābes maisījumu un to pārvērst par trans-dioksido-skābi, kā sīkāk aprakstīts tālāk.

c) Piridīna šķīdumā.

1) 1 gr bindona aplejam ar 20 ccm piridīna, pie kam gandrīz viss tūlī izšķīst. Pieņemam 2 gr svina dioksīda un sildām uz ūdens vannas. Pēc kādām 10 minūtēm pieņemam vēl 1 gr svina dioksīda un pēc 20 min. no sildīšanas sākuma karstu filtrējam un 2 reiz mazgājam ar à 5 ccm piridīna. Filtrāts brūnsarkans, tam pieņemam 50 ccm ledus etiķskābes; stundas laikā nogulšņu nav; pieņemam vēl 15 ccm ledus etiķskābes un sildām uz ūdens vannas; drīz rodas kristalliskas trans-dioksido-bisbindonilena nogulsnes. Iegūts 0,45 gr. Filtrātu atšķaidot ar ūdeni dabūjam 0,25 gr pelēkdzeltenu nogulšņu; tās kristalizējot no fenola un ledus etiķskābes dabūjam vēl kādu daļu trans-dioksido-bisbindonilena.

2) 1 gr bindona aplejam ar 20 ccm piridīna, pieņemam 2 gr svina dioksīda un skalojam kratāmā mašīnā $\frac{1}{2}$ stundu. Pēc tam tūlī filtrējam un 3 reiz mazgājam ar à 5 ccm piridīna. Zilvioleto filtrātu atšķaidām ar ūdeni, pieņemam sērskābes pārākumu, uzvārām un karstu filtrējam. Ir mazliet vairāk par 1 gr ievioleti pelēkas vielas. To aplejam ar 10 ccm ledus etiķskābes, uzvārām, karstu filtrējam un nogulsnes mazgājam ar ledus etiķskābi, līdz filtrāts, kas sākumā ir netīri brūns, notek tīri violets. Pelēkvioleto pārpalikumu uz filtra (0,75 gr) ieņemam 50 ccm verdoša chlōroforma, vārām vienu minūti un karstu filtrējam. Paliekas izvārām ar 20, 10 un 5 ccm chlōroforma. Pēc tam uz filtra palicis gandrīz vienīgi smalks balts pārpalikums, liekas $PbSO_4$. No filtrāta iegūts 0,5 gr trans-bisbindonilena ar 1 mol. kristallchlōroforma.

3) 2 gr bindona, 50 ccm piridīna un 4 gr svina dioksīda skalojam

krātāmā mašīnā apm. $\frac{1}{2}$ stundu. Tad filtrējam un nogulsnes uz filtra vairākkārt izskalojam ar piridīnu (30—40 ccm). Filtrāts stāvēt drīz dod nogulsnes. Ir 0,3 gr violetmelna sīkkristalliska trans-bisbindonilena ar $\frac{1}{6}$ molekulā kristallpiridīna un tām pašām īpašībām, kas trans-bisbindonilēnam ar kristallchlōroformu, piem., viegli šķīst atšķaidītā nātrija hidroksidā sildot, bet ja vielu kādu brīdi uzmanīgi karsē stobriņā, tā kļūst nātrija hidroksidā nešķīstoša. Filtrātu atšķaidot ar ūdeni dabūjam 1,25 gr tumši pelēkas vielas. Pēc apstrādāšanas ar ledus etiķskābi, kā minēts 2. piemērā, paliek pāri 0,7 gr pelekvioleta pulvera; pēc izvārīšanas ar chlōroformu uz filtra paliek 0,3 gr ne gluži tīra trans-dioksido-bisbindonilena un no filtrāta izdodas iegūt 0,3 gr trans-bisbindonilena, kuņā arī ir drusciņ trans-dioksido-bisbindonilena, kā tas redzams mikroskopā.

trans-Bis-[anhidro-bis-indandionilens], trans-bisbindonilens (XI).

trans-Bisbindonilens (kā ar kristallchlōroformu, tā arī bez tā) ir melni violets sīkkristallisks pulveris, mikroskopā redzamas rombiskas vai iegarenas plāksnītes, pa reizei ar vienu aplauztu stūri. Kūst ap 340° , sadaloties. Nešķīst ēterā, spirtā, petrolejas ēterā, sērogleklī, tetrachlorogleklī, alvas tetrachlōrīdā, tikpat kā nešķīst benzolā, toluolā, ksilolā, amilacetātā, nedaudz šķīst acetona, ētilacetātā, etiķskābē, etiķskābes anhidrīdā, chlōroformā, labāk šķīst piridīnā, anilīnā, dimetilānīlīnā, nitrobenzolā, daudzos esterus (kaneļskābes, malonskābes, dzintārskābes, chlōrogļskābes, benzilacetātā, dimetilsulfātā), halogenalkilos (ētilenchlōrīdā) un skābju chlōranhidrīdos (benzōilchlōrīdā, acetilchlōrīdā). Visi šķīdumi ir intensīvā zili violetā krāsā, pat tie, kuņos izšķīdis visai maz vielas. Konc. sērskābē trans-bisbindonilens šķīst ar dzeltenu krāsu (pie lielākas koncentrācijas — netīri brūnu), kas stāvēt pamazām kļūst tumši zaļa. Ļoti atšķaidīti šķīdumi konc. sērskābē ir dzeltenā krāsā. Arī kūpošā sērskābē trans-bisbindonilens šķīst ar dzeltenu krāsu, bet stāvēt šķīdums nepaliek zaļš.

Kristallchlōroforms saistīts diezgan cieši, jo pēc 5 st. karšēšanas pie 70° viela bij zaudējusi tikai kādus 3% no sava svara, kamēr pie $100-110^{\circ}$ ātri aiziet viss chlōroforms:

0,4928 gr vielas zaudē 0,0867 gr.

0,2000 gr vielas dod 0,1312 gr AgCl; 0,1244 gr vielas dod 0,0804 gr AgCl.

$C_{36}H_{16}O_6 \cdot CHCl_3$. Aprēķināts 17,99% $CHCl_3$; 16,03% Cl.
Atrasts 17,59% $CHCl_3$; 16,23% Cl; 15,99% Cl.

Analizei lietots pie 120° līdz konstantam svaram izkarsēts trans-bisbindonilens:

4,86 mg vielas: 1,20 mg H_2O , 14,185 mg CO_2 ;

4,36 mg vielas: 1,14 mg H_2O , 12,720 mg CO_2 .

$C_{36}H_{16}O_6$. Aprēķināts 2,96% H, 79,39% C.

Atrasts 2,76% H; 2,93% H; 79,60% C; 79,57% C.

Molekulsvars noteikts kamparā pēc Rast-Carlsohn'a⁴⁸⁾

0,0066 gr vielas, 0,1652 gr kampara, depresija 3°

0,0128 gr vielas, 0,1625 gr kampara, depresija 6°

$C_{36}H_{16}O_6$. Aprēķināts 544, atrasts 532, 525.

trans-Bisbindonilena molekulsvaru noteicis arī A. Šiliņš krioskopiski trichloretilskābē⁴⁹⁾. Tur (loc. cit. 460. lap. p.) ir nepareiza trans-bisbindonilena summarā formula $C_{36}H_{16}O_7$ (jābūt $C_{36}H_{16}O_6$), kādēļ arī teorētiski molekulsvars ir nevis 560, kā tur minēts, bet gan 544. Šiliņa atrastie skaitļi ir 473,8; 446,6, kas gan diezgan ievērojami atšķiras no aprēķinātā, taču ņemot vērā to, ka daudzi tajā darbā minētie skaitļi parasti ir mazāki par aprēķinātiem, varētu sacīt, ka trans-bisbindonilena molekulas lielums vismaz nav mazāks par A. Šiliņa atrastiem skaitļiem.

Kristallpiridīna noteikšanai lietots trans-bisbindonilens, kas izkristalizējas no piridīna pēc bindona oksidēšanas ar svina dioksīdu piridīna šķīdumā bez sildīšanas (3. mēģinājums 196. lap. pusē). Vakuumeksikatorā (virs CaO un NaOH) līdz konstantam svaram žāvēta viela karsēta pie 100—120°, paceļot beidzot temperatūru līdz 150°, kamēr svars vairs nemazinās.

0,1656 gr vielas zaudē 0,0034 gr.

$C_{36}H_{16}O_6 \cdot \frac{1}{6}C_5H_5N$.

Aprēķināts 2,35% piridīna (= 0,41% N);

atrasts 2,05% piridīna (= 0,36% N).

19,972 mg vielas : 0,0686 ccm N (20°, 753 mm).

25,884 mg vielas : 0,0784 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{36}H_{16}O_6 \cdot \frac{1}{6}C_5H_5N$.

Aprēķināts 0,41% N;
atrasts 0,39% N; 0,35% N.

Salīdzināšanai pagatavots trans-bisbindonilens ar kristallpiridīnu no komponentiem: trans-bisbindonilenu aplejam ar piridīnu, sildām ūdens vannā apm. 20 minūtes un karstu filtrējam. Filtrātu ietvai-
cējam vakuumeksikatorā virs sērskābes. Diezgan rupjos kristallus filtrējam un žāvējam kā iepriekš. Melnīviolets spīdīgs sikkristallisks pulveris, mikroskopā — apm. tāds pat, kā trans-bisbindonilens ar kristallchlōroformu.

26,91 mg vielas: 0,118 ccm N (21°, 765 mm);

22,836 mg vielas: 0,100 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{36}H_{16}O_6 \cdot \frac{1}{6}C_5H_5N$.

Aprēķināts 0,41% N;

atrasts 0,51% N; 0,51% N.

Vidējais no 5 rezultātiem (0,36; 0,39; 0,35; 0,51; 0,51)

— 0,42% N.

trans-Bisbindonilena šķīdība chlōroformā.

trans-Bisbindonilens bez kristallchlōroforma daudz labāk šķīst chlōroformā, nekā trans-bisbindonilens ar kristallchlōroformu. Tādēļ, ja pirmo skalo ar chlōroformu un pēc britiņa filtrē, dabū dzidru šķīdumu, kas pamazām (apm. pēc 20—30 min.) sāk duļķoties, atdalot nogulsnes, kas ir trans-bisbindonilens ar kristallchlōroformu. Uz filtra palikušās nogulsnes, turpretim, vēl nav savienojušās ar chlōroformu, no kā secināms, ka molekulsavienojuma rašanas prasa noteiktu iedarbības laiku. Arī ja trans-bisbindonilenu aplej ar chlōroformu un vāra, dabū uz brīdi dzidru šķīdumu, ja vien koncentrācija nav par lielu, bet drīz šķīdums atkal duļķojas, jo nogulsnējas trans-bisbindonilens ar kristallchlōroformu. Dažus šķīdību raksturojošus skaitļus dod šī tabula:

Nr.	trans-bisbindonilens (bez chlōroforma)	Chlōroforms	Skalošanas ilgums	Pārgājis šķīdumā	Izkristalizējies pēc 24 st.
1.	1 gr	100 ccm	1 min.	0,8 gr	0,65 gr
2.	2 "	100 "	3 "	0,9 "	0,75 "
3.	1,5 "	100 "	5 "	0,85 "	0,65 "
4.	5 "	600 "	4 "	4,90 "	4,0 "
5.	6 "	300 "	$\frac{2}{3}$ "	2,6 "	3,0 "

Visos gadījumos skalots aprādīto laiku, pēc kam nosūks. Nr. 1 un 2 filtrāti atstāti parastajā temperatūrā, Nr. 3 un 4 varīti uz ūdens vannas apm. 1 st., Nr. 5 filtrāts tūlīt lēni notvaicēts uz ūdens vannas līdz nelielam tilpumam. Nr. 5 ņemts apm. 50° chlōroforms, citos — auksts. Rezultāti rāda, ka chlōroforma piesātināšanās ar trans-bisbindonilenu praktiski notiek ļoti ātri un no šķīduma izkristalizējas apm. $\frac{2}{3}$ daļas vielas ar kristallchlōroformu. Aukstumā iegūtais produkts ir daudz gaišāks, mikroskopā uzrāda tikai neskaidri kristallisku struktūru, kamēr vārot vai notvaicējot iegūtais ir skaisti kristallisks un stipri tumšāks.

trans-Bisbindonilena autooksidācija.

1. trans-Bisbindonilenu (ar kristallchlōroformu) aplejam ar brōma pārākumu, pie kam manāma stipra sasilšana, un atdalās nedaudz brōmūdegraža. Brīdi sildām uz ūdens vannas, pie kam daļa brōma aiziet. Pēc tam dzelteno pārpalikumu izskalojam ar ēteru, žāvējam un kristalizējam no nitrobenzola. Pēc nosūkšanas mazgājam ar spirtu un beidzot izvārām ar apm. simtkārtīgu daudzumu spirta, lai pilnīgi atbrīvotos no nitrobenzola. Iegūto trans-dioksido-bisbindonilenu žāvējam skapītī pie 130—140°.

0,1496 gr vielas: 0,0404 gr H₂O, 0,4070 gr CO₂.

C₃₆H₁₆O₈: aprēķināts 2,80% H, 74,99% C;

atrasts 3,02% H, 74,20% C.

trans-Dioksido-bisbindonilens šai gadījumā nav pilnīgi tīrs; tanī ir neliels kāda grūti atdalāma brōmsavienojuma piemaisījums, jo viela pēc Beilstein'a konstatējams halogens. Tas pats arī pēc vēlreizējas kristalizēšanas no nitrobenzola.

2. 2 gr trans-bisbindonilena (bez kristallchlōroforma) aplejam ar 50 ccm ledus etiķskābes, pielejām 1,5 ccm brōma un sildām uz ūdens vannas, līdz nogulsnes ir kļuvušas tīri dzeltenas (apm. 1½ stundas). Pēc atdzišanas nosūcam. Ir 2,3 gr vielas, mikroskopā trans-dioksido-bisbindonilena nūjiņas, bet arī lielas kvadrātveidīgas plāksnes. Pēdējās nedaudz šķīst karstā ledus etiķskābē un atdziestot ļoti skaisti kristalizējas, bet šķīdība ir stipri maza, tā kā ar kādiem 300 ccm ledus etiķskābes izdevās atdalīt tikai nedaudz vielas. Tādēļ visu vielas pārpalikumu vārām ar nedaudz nitrobenzola, kas pie tam krāsojas tumšs. Uz filtra paliek 0,5 gr trans-dioksido-bisbindonilena, ko pārkristalizējam no nitrobenzola, kā iepriekš.

0,1633 gr: 0,0424 gr H₂O, 0,4466 gr CO₂.
 C₃₆H₁₆O₈: aprēķināts 2,80% H, 74,99% C;
 atrasts 2,91% H; 74,59% C.

No nitrobenzola filtrāta vēl dabūjam 0,3 gr trans-dioksido-bisbindonilena. Filtrātu atšķaidām ar metilalkoholu un atstājam. Pamazām rodas nogulsnes — iegūts 0,5 gr vielas — trans-dioksido-bisbindonilena maisījums ar tumši dzeltenu kristallisku vielu, mikroskopā — četrstūrainas vai kvadrātveidīgas plāksnes. Abas vielas atdalām ar chlōroformu, kuŗa pēdējā labi šķīst; chlōroformu iztvaicējam un pārpalikumu kristalizējam no nitrobenzola. Iegūtā viela mikroskopā vēl nav gluži viendabīga; tās būtība vēl nav tuvāk noskaidrota. Sārmā šī viela šķīst ar melni brūnu krāsu, pie kam šķīdumā konstatējams brōm-iōns. Iespējams, ka te broms pievienojies trans-bisbindonilena konjugētās dvīņsaitīšu sistēmas galos.

Iepriekšējais mēģinājums atkārtots ogļskābās gāzes atmosfērā. Izrādās, ka bij iedarbojusies tikai 1/3 daļa no ņemtā trans-bisbindonilena, dodot trans-dioksido-bisbindonilenu un tuvāk neizpēģīto brōmproduktu, kas, jādōmā, izskaidrojams ar nelielām gaisa paliekām aparātūrā, kamēr 2/3 trans-bisbindonilena bij palikušas pilnīgi nepārvērstas, ar ko gaisa klāt būtnes nepieciešamība šīnī procesā pierādīta.

Beidzot, brōma iedarbība ar trans-bisbindonilenu ledus etiķskābē pētīta arī aukstumā, gaisam nepieklūstot. 1 gr trans-bisbindonilena (bez kristallchlōroforma) apliets ar ledus etiķskābi, pielieti 2 ccm brōma, tad pudele piepildīta līdz kaklam ar ledus etiķskābi (pavisam 55 ccm) un cieši noslēgta ar pieslipētu stikla korķi. Uz sienīņām pudeles augšējā daļā lēnām rodas smalku kristalliņu kārtiņa. Šad tad pudeles saturu saskalojam un pēc mēneša nosūcam. Uz filtra ir 1 gr vielas, no kuŗas izdodas iegūt atpakaļ 0,7 gr tira trans-bisbindonilena. Paliekās ir nedaudz trans-dioksido-bisbindonilena un dažas citas vielas. Dzeltenās pudeles augšējā daļā sienīņām pielipušās nogulsnes ledus etiķskābē vārot nešķīst, bet karstā nitrobenzolā šķīst ļoti viegli. Atdziestot kristalizējas, mikroskopā — platas nūjiņas. Pēc Beilstein'a tanis konstatējams halogens; ūdens sārmā viela nešķīst, spirta sārmā šķīst viegli, šķīdumā brōm-iōns nav konstatējams, bet gan dzeltenajās nogulsnēs, kas rodas paskābinot šķīdumu ar slāpekļskābi. Tuvāk šī viela pagaidām nav pētīta, bet liekas, ka te brōms ir stājies benzola gredzenā.

— trans-Dioksido-bisbindonilens apliets ar ledus etiķskābi, pie-

liets brōms un sildīts uz ūdens vannas 8 stundas. Nekādas iedarbības pazīmes nav novērotas.

3. trans-Bisbindonilena šķīdumam chlōroformā pieļejam brōmu un uzglabājam pilnā, cieši noslēgtā pudelē. Tumši brūnais šķīdums otrā rītā ir krietni gaišāks. Pēc dažām dienām uz sienām šur tur parādās dzeltenī kristalli, kas izrādās trans-dioksido-bisbindonilens, — redzams, radies no nelielām gaisa paliekām pudelē un šķīdumā. Tālāku pārmaiņu nav. Pēc 18 dienām filtrējam un filtrātu iztvaicējam sausu. Dzeltens pārpalikums, pēc kristalizēšanas no nitrobenzola kā pēc kristallformas, tā īpašībām izrādās tīrs trans-dioksido-bisbindonilens.

4. 2 gr trans-bisbindonilena izšķīdinām piridīnā (apm. 120 ccm) un vāram. Jau pēc kādām 15 minūtēm sāk parādīties trans-dioksido-bisbindonilena dzeltenās nogulsnes un šķīdums kļūst brūns. Pēc 3 st. karstu filtrējam, mazgājam ar piridīnu, tad spirtu un iegūstam 0,4 gr trans-dioksido-bisbindonilena. To izšķīdinām trichloretikskābē, pieļejam druscīņ ledus etiķskābes, filtrējam un filtrātu vārot nogulsņējam ar ledus etiķskābi. Dzeltenas pārslainas nogulsnes, mikroskopā trans-dioksido-bisbindonilenam raksturīgās tievās abos galos smailās adatiņas. Tās vēl izvāram ar ledus etiķskābi un žāvējam pie 130°.

0.1582 gr vielas: 0.0416 gr H₂O, 0.4360 gr CO₂,

C₃₆H₁₆O₈: aprēķināts 2,80% H, 74,99% C;

atrasts 2,94% H, 75,15% C.

Piridīna filtrāts atdzīstot dod nogulsnes. Otrā rītā nofiltrēts 0,15 gr vielas — trans-dioksido-bisbindonilena maisījums ar kādu citu vielu, kas kristalizējas rombiskās plāksnītēs un daudz labāk šķīst piridīnā nekā trans-dioksido-bisbindonilens. Arī piridīna filtrātu stipri ietvaicējot, iegūts 0,3 gr tāda pat vielu maisījuma. Piridīnā labāk šķīstošais produkts vēl nav iegūts pilnīgi tīrā veidā, taču interesanti atzīmēt, ka šķīdināts fenilhidrazīnā un tad atšķaidīts ar spirtu, tas viegli dod melnu fenilhidrazonu.

5. trans-Bisbindonilena šķīdums piridīnā atstāts divās kolbiņās: pirmā līdz augšai pilna un aizlieta ar parafīnu, otra atstāta vaļā. Šai pēdējā šķīdumā drīz kļūst brūns, un pamazām rodas dzeltenas nogulsnes, kas mikroskopā izrādās ļoti skaistas trans-dioksido-bisbindonilena adatas; arī to īpašības gluži līdzīgas trans-dioksido-bisbindonilena īpašībām. Pirmajā kolbiņā pat pēc mēneša šķīdums tikpat kā nav mainījis savu krāsu. Pamazām tā tomēr kļūst brūna un atdalās arī

niecīgas trans-dioksido-bisbindonilena nogulsnes. Brūnā krāsa, cik vērojams, rodas trans-bisbindonilenam pārveidojoties bez gaisa iedarbības.

6. trans-Bisbindonilena šķīdumam karstā ledus etiķskābē pielej dažus pilienus konc. sērskābes un sildām uz ūdens vannas. Zili violetais šķīdums drīz kļūst bezkrāsains, un atdalās dzeltenas trans-dioksido-bisbindonilena nogulsnes, mikroskopā ļoti labi veidotas adatiņas, abos galos smailas, bieži zvaigžņu, kūļa vai viedekļa veidā. Labi noder mikroskopēšanai. — Tā var pagatavot arī lielākus daudzumus trans-dioksido-bisbindonilena: trans-bisbindonilenu uzduļķo ledus etiķskābē, pielej nedaudz sērskābes un silda skalojot, līdz nogulsnes ir kļuvis dzeltenas. Šinī gadījumā trans-dioksido-bisbindonilens nav tik tīrs kā iepriekšējā, un tas jāpārkristalizē.

2-Ftalil-3,4,6,5-dibenzoilēn-cikloheksadiēns-(3,5) (XIII).

6 gr trans-bisbindonilena ar kristallchlōroformu aplejam ar 1500 ccm ledus etiķskābes un vārām eļļas vannā ar stāvu dzesinātāju, līdz šķīdums tikpat kā zaudējis savu violeto nokrāsu un kļuvis brūngans (30 stundas). Tad karstu nosūcam. Uz filtra paliek 3,0 gr vielas, galvenā kārtā trans-dioksido-bisbindonilens ar nelielu ftalil-dibenzoilēn-cikloheksadiēna piemaisījumu, kas redzams mikroskopā, un arī tāpat: dzeltenājās nogulsnēs ir sarkani plankumi. Filtrāts, atdziestot, dod nedaudz nogulšņu — 0,2 gr — ftalil-dibenzoilēn-cikloheksadiēns ar nelielu trans-dioksido-bisbindonilena piemaisījumu. Notvaicejot ledus etiķskābes filtrātu līdz nelielam tilpumam un atstājot, iegūts 0,7 gr peļēka pulvera, kas liekas ir ne gluži tīrs visu triju vielu maisījums un tuvāk nav apstrādāts. Tīrās nogulsnes (3,0+0,2 gr) izvāram ar nitrobenzolu; tā kā ftalil-dibenzoilēn-cikloheksadiēna tanīs ir mazāk un tas labāk šķīst karstā nitrobenzolā, tad to visu dabūjam šķīdumā, kamēr daļa trans-dioksido-bisbindonilena paliek neizšķīdusi. Tā iegūts uz filtra 1,6 gr trans-dioksido-bisbindonilena, kamēr filtrāts (200—250 ccm) atdziestot, dod abu vielu maisījuma nogulsnes. Nitrobenzola filtrātu atšķaidot ar spirtu, iespējams dabūt vēl nedaudz nogulšņu. Tālāka abu vielu atdalīšana pamatojas uz to, ka trans-dioksido-bisbindonilens vārot šķīst spirta sārmā, bet ftalil-dibenzoilēn-cikloheksadiēns — nē. Nogulsnes aplejam ar 50 ccm apm. 4% NaOH metilspirtā, vārām uz ūdens vannas ar stāvu dzesinātāju, pēc kāda laika atšķaidām ar 50 ccm metilspirta, vēl pavārām, karstu filtrējam un mazgājam ar metilspirtu, līdz tas notek bezkrāsains. Ar ko mazgāt,

atkarājas no tam, ko tālāk grib ar iegūto filtrātu darīt. Ar ūdeni izdodas izmazgāt daudz ātrāk, jo iegūta trans-dioksido-skābes natrija sāls metilspirtā šķīst diezgan maz, bet no metilspirta šķīduma, to paskābinot ar ledus etiķskābes pārākumu un sildot uz ūdens vannas, tūlīt dabūjam kristallisku tīru trans-dioksido-bisbindonilenu, kamēr no ūdens šķīduma var nogulsnēt tikai amorfo nestabilo trans-dioksido-skābi, ko tikai kristalizējot var pārvērst par tīru trans-dioksido-bisbindonilenu. Pēc izmazgāšanas uz filtra paliek tikai sarkanās ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna nogulsnes, ko tīra vēlreiz pārkristalizējot no nitrobenzola. Tā iegūts pavisam 0,6 gr (=12% no teoretiskā) sarkanas vai oranžsarkanas mīksta viela, kas mikroskopā rāda resnas nūjas, bieži to vārpveidīgus vai vēdekļveidīgus agregātus un pinumus. Līdz 320° nekūst un parastajos šķīdinātajos šķīst maz. Ja ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēnu izšķīdina lielākā chlōroforma daudzumā un atstāj lēni iztvaikot, dabū skaistus sarkanus kristallus, mikroskopā — sešstūrains prizmas ar piramidām galos.

Analīzei viela ilgāku laiku vārīta ar spirtu, žāvēta eksikatorā un beidzot 3 stundas skapītī pie 130°.

0,1330 gr vielas: 0,0385 gr H₂O; 0,3965 gr CO₂,
 C₂₈H₁₄O₄; aprēķināts 3,41% H; 81,14% C;
 atrasts 3,24% H; 81,31% C.

Ja ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēnu aplej ar benzolu un vāra, nogulsnes pamazām šķīst, un rodas dzeltens šķīdums. Tam stāvot, lēni atdalās dzeltenas zviņveidīgas nogulsnes. Pēc filtrēšanas dabūjam spīdīgu vielu zelta dzeltenumā. Filtrāts stāvot vēl dod nogulsnes — adatiņas, ārēji tādas pat, kādas iegūtas bindonu oksidējot ar svina dioksīdu benzola šķīdumā (194. lap. p.), tikai zelta dzeltenumā. Tā liekas ir ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna cita modifikācija, jo ķīmiskā ziņā ne ar ko neatšķiras no sarkanās vielas un stāvot pamazām kļūst arvien sarkanāka, līdz beidzot pilnīgi atgādina sarkano ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēnu. Tāpat, ja dzelteno modifikāciju šķīdina chlōroformā un atstāj šķīdumu lēni iztvaikot, dabūjam iepriekš minētos raksturīgos sarkanos kristallus.

Ja ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēnu uzduļķo ledus etiķskābē, pieber cinka putekļus un silda, pamazām viss izšķīst, dodot gaiši dzeltenu šķīdumu. Atšķaidot šķīdumu ar ūdeni, dabūjam dzeltenas nogulsnes ar citādām īpašībām nekā ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadienam, proti, iegūta viela labi šķīst chlōroformā, šķīst arī spirtā un konc.

sērskābi iekrāso zaļu. Vielas trūkuma dēļ tā tuvāk nav pētīta, kādēļ grūti teikt, vai te hidrējas karbonilgrupas, vai cikloheksadīena gredzens.

Pēc ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadīena nošķiršanas uz filtra palikušais trans-dioksido-bisbindonilens pārkristalizēts no nitrobenzola, kā agrāk aizrādīts:

0,1581 gr vielas: 0,0443 gr H_2O ; 0,4350 gr CO_2 .

$C_{36}H_{16}O_8$. Aprēķināts 2,80% H, 74,99% C;

atrasts 3,14% H, 75,04% C.

Metilspirta filtrātam, kurā ir trans-dioksido-skābes nātrija sāls kopā ar nātrija hidroksida pārākumu, pielejам ledus etiķskābes pārākumu un sildām uz ūdens vannas, pie kam drīz rodas dzeltenas pārslainas trans-dioksido-bisbindonilena nogulsnes. Tās vēl izvāritas ar ledus etiķskābi un žāvētas kā iepriekš:

0,1866 gr vielas: 0,0500 gr H_2O ; 0,5120 gr CO_2 .

$C_{36}H_{16}O_8$. Aprēķināts 2,80% H, 74,99% C;

atrasts 2,99% H, 74,83% C.

trans-Bisbindonilena fenilhidrazons (XIV).

Ja trans-bisbindonilenu izšķīdina fenilhidrazīnā (šķīdums brūns), pielej ledus etiķskābi un silda, norisinās strauja reakcija ar gāzu atdalīšanos un kā gala produkts rodas brūngana sveķaina viela, kas, spriežot pēc vieglas šķīdības dažādos šķīdinātajos un ļoti vājas kristalizēšanās spējas, nav vis trans-bisbindonilena fenilhidrazons, bet dziļākas iedarbības produkts. Arī darbojoties uz trans-bisbindonilenu ar fenilhidrazīnu atšķaidītā etiķskābē vai spirtā, dabūjam līdzīgus produktus. Pēc ilgākiem meklējumiem izdevās pagatavot trans-bisbindonilena fenilhidrazonu, darbojoties uz trans-bisbindonilenu chlōroforma šķīdumā ar tādu pat fenilhidrazīna šķīdumu. Maisījuma krāsa tūlīt kļūst brūna un pamazītēm rodas kristalliskas nogulsnes. Pēc nofiltrēšanas ir brūni violeta sīkkristalliska miksta viela, kurā, spriežot pēc izskata mikroskopā, ir divu produktu maisījums: lielas gaņas četrstūrainas plāksnes un dzeltenas nūjiņas. Lai arī iegūšanas apstākļi tika dažādi variēti, tomēr vienmēr radās abas šīs vielas. Tā kā tām vārda tiešā nozīmē nekāda šķīdinātāja neizdevās atrast, tad to atšķiršana radīja grūtības. Viela gan šķīst dažādos šķīdinātajos, bet ar brūnu krāsu, un no šiem šķīdumiem nekristalizējas; tā tas,

piem., ir ar nitrobenzolu un pentachlōretanu; nogulsnes nerodas arī, ja pielej chlōroformu lielā pārkumā. Tāpat viela šķīst — arī ar brūnu krāsu — dažādos organiskos šķīdinātājos, kam ir sārmaina daba, piem., piridīnā, anilīnā, piperidīnā. No abiem pirmajiem šķīdumiem, nogulsējot ar spirtu, izdevās iegūt tīru trans-bisbindonilena fenilhidrazonu — bez dzeltenās vielas piemaisījuma. Sīkkristallisks violetmelns pulveris, līdz 280° nekūst. Mikroskopā gaŗas violetbrūnas cetrstūrainas plāksnes. Konc. sērskābē šķīst ar violetu krāsu, šķīdums drīz kļūst zils, pa ilgāku laiku zaļš. Nātrija hidroksidā (2N) nešķīst, arī vārot, bet nātrija hidroksida spirta šķīdumā vārot šķīst sarkanbrūns; atšķaidot ar ūdeni, dabūjam sārtu šķīdumu, no kuŗa sālskābe nogulsnē dzeltenas pārslas.

18,748 mg vielas: 1,2054 ccm N (20°, 765 mm).

6,685 mg vielas: 0,4489 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{48}H_{28}O_4N_4$. Aprēķināts 7,73% N;

atrasts 7,55% N, 7,89% N.

2-Ftalil-3,4,6,5-dibenzoīlen-cikloheksadiēna-(3,5) fenilhidrazons (XXIX).

a) Karstam piesātinātam ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna šķīdumam ledus etiķskābē pieļejam fenilhidrazīna šķīdumu ledus etiķskābē; šķīdums tūlī kļūst brūns un pamazām rodas smalkas kristalliskas nogulsnes, cieši pielīpuŗas trauka sienīņām, mikroskopā rombiskas un iegarenas brūnas plāksnes. Pēc dažām dienām filtrējam un mazgājam ar ledus etiķskābi.

3,76 mg vielas: 0,302 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{40}H_{26}O_2N_4$. Aprēķināts 9,43% N;

atrasts 9,54% N.

b) 0,05 gr ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna aplejam ar 5 ccm fenilhidrazīna un viegli pasildām. Viss izšķīst. Filtrātam pieļejam daudz ledus etiķskābes. Drīz vien rodas sīkas smalkas tumŗas nogulsnes, mikroskopā — rombiskas plāksnītes. Pēc žūŗanas brūni melns pulveris.

5,224 mg vielas: 0,436 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{40}H_{26}O_2N_4$. Aprēķināts 9,43% N;

atrasts 9,60% N.

Fenilhidrazons šķīst nitrobenzolā, ksilolā, benzolā. No pirmā spirts

dod kristalliskas nogulsnes. Arī piperidīnā šķīst viegli; atšķaidot ar ūdeni — amorfas pārslas. Konc. sērskābē šķīst brūndzeltens, natrija hidroksīda spirta šķīdumā — netīri brūndzeltens, bet drīz rodas dzeltenas nogulsnes, mikroskopā — nūjiņas. Nogulsnes viegli šķīst jau aukstā ledus etiķskābē; nedaudz šķīst arī spirtā.

trans-Bisbindonilena oksidēšana ar chrōmskābes anhidridu ledus etiķskābes šķīdumā.

No ļoti daudziem izdarītiem trans-bisbindonilena oksidēšanas mēģinājumiem te minēšu tikai vienu, proti, kur interesantā kārtā oksidācijas produktos konstatējams bisindandions.

0,6 gr trans-bisbindonilena ar kristallchlōroformu aplejam ar 20 ccm ledus etiķskābes, pieberam 0,2 gr chrōmskābes anhidrida un vārām, pie kam šķīdums ir tumšs, netīri brūngans; pēc 15 min. pieberam vēl 0,3 gr chrōmskābes anhidrida, — šķīdums ātri kļūst zaļš. Pēc 15 min. karstu filtrējam. Uz filtra pēc izmazgāšanas ar ledus etiķskābi paliek 0,05 gr trans-dioksido-bisbindonilena. Filtrātā pamazām rodas nogulsnītes. Pēc 5 st. filtrējam. Uz filtra paliek daži miligrammi spīdīga ievioletbrūna pārpalikuma, pēc visām pazīmēm bisindandiona. Arī sajaucot to ar tīru bisindandionu (ar kuš. t° 295°), nav novērojama kušanas punkta mainīšanās. Tā kā vielas rodas ļoti maz, tās analīzi nebij iespējams izdarīt. — Filtrātu pēc bisindandiona atdalīšanās stipri atšķaidām ar ūdeni, uzvārām un karstu filtrējam. Tā iegūts, apm., 0,1 gr pelēkdzeltenas vielas, kas sārmā pasildot, viegli izšķīst, un kušanas dabu neizdevās tuvāk noskaidrot. No atšķaidītā filtrāta, izvelkot ar ēteru, iegūts, apm., 0,2 gr vielas, kas galvenā kārtā sastāv no ftālskābes: sublimējas gaŗās adatās, kas kust 128° t°; piejaucot tām ftālskābes anhidridu, kušanas temperatūra nemainās; ar rezorcīnu dod fluoresceīnu.

trans-Bisbindonilena trihidrāts (XXII) un dihidrāts (XXIII).

4 gr trans-bisbindonilena ar kristallchlōroformu (tikpat labi var lietot arī trans-bisbindonilenu bez kristallchlōroforma) aplejam ar 40 ccm konc. sērskābes un atstājam kādu pusstundu, līdz visi kunkuliši ir izšķīduši. Tad ielejam lielākā daudzumā ūdens, brīdi pavārām, karstu

nosūcam un mazgājam ar ūdeni, līdz filtrātā ar barija chlōridu vairs nav konstatējamas sērskābes pazīmes. Nogulsnes uz filtra ir bisbindonilena trihidrāts, kas ir ļoti nestabils un jau žūstot pārvēršas par dihidrātu. Trihidrāts šķīst natrija hidroksidā, gausāk un ne gluži pilnīgi arī sodas šķīdumā ar brūnmelnu krāsu. Dzidram šķīdumam pieļejam līdzīgu tilpumu 2 N natrija hidroksida šķīduma, rodas duļķes, kas grūti nosežas. Kad brīdi vārīts, nogulsnes atdalās labāk — pelēkmelnas pārslas. Karstu nosūcam, mazgājam ar, apm., 1 N natrija hidroksidu, līdz filtrāts notek vāji dzeltens, tad ar maisījumu no līdzīgām daļām 1 N natrija hidroksida un ētilspirta (nedaudz — jo krietni šķīst, filtrāts notek brūns) un beidzot ar spirtu, līdz tas notek bezkrāsains. Tad izskalojam ar ēteru un žāvējam vakuumeksikatorā. Pelēks pulveris, ūdeni nedaudz šķīst, dodot netīri brūnvioletu šķīdumu; reakcija vāji sārmaina. Metilspirts iekrāsojas netīri dzeltens, ja to nolej, uzlej jaunu porciju un uzvāra, dabūjam zilvioletu šķīdumu. Redzams, viela sastāv galvenā kārtā no bisbindonilena dihidrāta dinatrija sāls.

0,2410 gr vielas: 0,0620 gr Na_2SO_4 .

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Na}_2$. Aprēķināts 7,37% Na;

atrasts 8,29% Na.

Ja trihidrāts, no kuŗa izskalota visa sērskābe, ilgi stāv uzduļķots ūdenī, tas pamazām oksidējas, zaudē hidratācijas ūdeni un laicam pārvēršas par trans-dioksido-bisbindonilenu, ko var vērot no tam, ka nogulšņu šķīdumi sārma arvien vairāk zaudē melni brūno nokrāsu, kļūstot dzeltenāki. Žāvējot bisbindonilena trihidrātu gaisā, vakuumeksikatorā vai žāvējamā skapītī dabūjam bisbindonilena dihidrātu. Ļoti vājā natrija hidroksidā tas šķīst ar zilvioletu krāsu. Šķīdumu krāsa ātri mainās. Krāsu diezgan labi var novērot, ja fenolam pieļej pilienu natrija hidroksida šķīduma un tad tanī šķīdina dihidrātu pasildot; ja sildīšanu atkārti, arī te krāsa ātri kļūst brūndzeltena.

Bisbindonilena dihidrāta dinatrija sāls pagatavošana: gaisā žūvušu bisbindonilena trihidrātu aplejam ar tīru 10%-īgu natrija hidroksidu, vārām, padzisušu nosūcam un mazgājam ar 10%-īgu natrija hidroksidu. No sākuma filtrāts notek tumšs, beidzot vāji dzeltens. Tad 3 reiz izmazgājam ar nedaudz ūdens. Uz filtra paliek tumši violeta lipīga masa. To pavārām ar spirtu, filtrējam un mazgājam ar spirtu, līdz filtrāts, kas sākumā notek tumši dzeltens, ir vairs tikko iedzeltens. Pēc žūšanas vakuumeksikatorā ir iepelēkzils trausls pul-

veris. Acetonā, chlōroformā, piridinā, ētilspirtā nešķīst, metilspirtā nedaudz šķīst ar zilganvioletu krāsu; otrā rītā šķīdums jau tīri dzeltens. Ledus etiķskābē izšķīst violetsarkans, krāsa pamazām kļūst arvien sarkanāka, tad bālāka, pēc stundas jau tikai vāji dzeltēna, otrā rītā — trans-dioksido-bisbindonilena nogulsnes. Udenī šķīst ar tumši zilu krāsu, violetā nokrāsa manāma tikai pret gaismu, vai arī pie lielāka atšķaidījuma. Analīzei sāli izšķīdinām ūdenī, filtrējam, iztvai-cējam sausu un žāvējam vakuumeksikatorā.

0,1046 gr vielas: 0,0278 gr Na_2SO_4 .

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Na}_2$. Aprēķināts 7,37% Na;
atrasts 8,62% Na.

trans-Bisbindonilena dihidrāta antooksidācija.

1. 0,9 gr trans-bisbindonilena dihidrāta, kāds tas iegūts žāvējot trihidrātu, aplejam ar 30 ccm piridīna, pasildām un filtrējam. Izšķīdusi tikai, apm., $\frac{1}{3}$ daļa. Patumšo filtrātu vārām ar dzesinātāju. Drīz vien sāk parādīties zvīļojošas nogulsnes. Pēc 6 st. pārtraucam, nosūcam un stipri mazgājam ar spirtu. Gaiši dzeltenais, spīdīgais trans-dioksido-bisbindonilens žāvēts eksikatorā un analizēts:

0,1486 gr vielas: 0,0413 gr H_2O ; 0,4062 gr CO_2 .

$\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Aprēķināts 2,80% H, 74,99% C;
atrasts 3,11% H; 74,55% C.

2. trans-Bisbindonilena dihidrātu izšķīdinām fenolā, pie kam kar-sējam, līdz fenols sāk vārties. Mazliet padzisušam šķīdumam piele-jam nedaudz ledus etiķskābes, karstu filtrējam un filtrātu pamazītem atšķaidām ar ledus etiķskābi. Nogulsnējas trans-dioksido-bisbindonilens, mikroskopā — ne visai asi veidotas nūjiņas. Iznākums ap 80% no ņemtā trans-bisbidonilena. — Svarīgs, lai visa sērskābe no trihidrāta nogulsnēm būtu pilnīgi izskalota; ja tās zīmes paliek, tad trans-diok-sido-bisbindonilens vēlāk kondensējas ar fenolu, un ledus etiķskābe nogulsnē tikai nedaudz trans-dioksido-bisbindonilena, vai arī nogulsnes pat nemaz neparādās.

Analīzei viela vēl pārkristalizēta no nitrobenzola un žāvēta kā iepriekš:

0,1917 gr vielas: 0,0502 gr H_2O ; 0,5258 gr CO_2 .

$\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Aprēķināts 2,80% H, 74,99% C;
atrasts 2,86% H, 74,81% C.

trans-1.6-Diftalil-heksatrien-(1.3.5)-2.5-difenil-o-karbon-skābe, „trans-skābe“ (XVI).

1 gr trans-bisbindonilena ar kristallchlōroformu aplejam ar 25—30 ccm 2%-īga natrija hidroksida un lēni sildām. Kad šķidrums sāk gandrīz vārities, trans-bisbindonilens ātri šķīst ar diezgan stipru putošanu, dodot violetsārtu šķīdumu. Jūtama chlōroforma smaka. Vāram kādas minūtes, līdz viss, vai gandrīz viss ir izšķīdis, tad karstu filtrējam. Uz filtra pēc izskalošanas ar ūdeni bieži paliek nedaudz zila pārpalikuma; tas ir trans-bisbindonilens, kas vārot zaudējis savu kristallchlōroformu un tā kļuvis sarmā nešķīstošs. Ja trans-bisbindonilens ir izšķīdis viss, tad uz filtra parasti paliek neliels brūns plankumiņš. Tas, liekas, ir ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēns, bet vielas niecīgā daudzuma dēļ, par to droši nebij iespējams pārliecināties. Atzisušu filtrātu paskābinām ar atšķaidītu sālskābi un iegūtās ievioletbrūnas nogulsnes tikmēr mazgājam uz filtra, līdz filtrāts sāk notecēt stipri sārts. Pēc žūšanas gaisā vai eksikatorā ir tumši zilgans amorfs pulveris. Ēterā tikpat kā nešķīst, kamēr tikko nogulsnēta skābe ēterā šķīst palabi ar brūnganvioletu krāsu. Šāds ētera šķīdums ar piridīna šķīdumu ēterā tūlī dod pārslainas nogulsnes, un šķīdums kļūst zilviolets; nogulsnes izrādās trans-bisbindonilens. — Ar brōma šķīdumu ēterā violetā krāsa tūlī zūd, šķīdums kļūst dzeltens un dod dzeltenas pārslainas nogulsnes, kas pamazām kļūst pelēkzaļganas un sastāv no trans-dioksido-bisbindonilena un cis-bisbindonilena, tā tad te vērojama pilnīga analogija ar brōma iedarbību uz trans-skābes uzduļķojumu ūdenī. — Ar fenilhidrazīna šķīdumu ēterā violetā nokrāsa tūlī zūd, un rodas tumšas nogulsnes, kas laikam ir ne gluži tīra trans-skābes fenilhidrazīna sāls, jo ūdenī un spirtā pa lielai daļai šķīst. Stāvot, nogulsnes pamazām kļūst nešķīstošākas. Pēc izvārišanas ar ledus etiķskābi tas atstāj pāri violetmelnu kristallisku pulveri, pēc ipašībām līdzīgu trans-bisbindonilena fenilhidrazonam. Arī uzglabāta sausā veidā trans-skābe pamazām pārvēršas par trans-bisbindonilenu; dažos šķīdumos šī pārvēršanās notiek daudz ātrāk, piem., spirtā, ledus etiķskābē, piridīnā. Blakus trans-bisbindonilenam allaž novērojami lielāki vai mazāki daudzumi trans-dioksido-bisbindonilena.

Analīzei pagatavota

Trans-skābes natrija sāls.

Svaigi nogulsnētu un izmazgātu trans-skābi aplejam ar sodas šķīdumu nelielā pārākumā un iztvaicējam uz ūdens vannas sausu.

Izžāvētu pārpalikumu izvārām ar nedaudz acetona, lai izšķīdinātu varbūtējo nesaistīto skābi, kā arī trans-bisbindonilenu (pēdējais arvien ir, ja lieto jau stāvējušu skābi), un tad atkārtojot vārām ar absolūtu etilspirtu, līdz tas vairs iekrāsojas tikai vāji sārts. Uz filtra paliek krietns daudzums (līdz 50%) trans-dioksido-skābes natrija sāls, kas etilspirtā tikpat kā nešķīst. Filtrātu ietvaicejot, dabūjam trans-skābes natrija sāli kā pelēkmelnu pulveri, plānās kārtiņās violetsārtu.

Trans-skābes natrija sāls labi šķīst ūdenī un spirtā, visai nedaudz šķīst arī acetonā, bet hlōroformu neiekrāso. Taču, ja sāls ir kādu laiku stāvējusi gaisā, hlōroforms iekrāsojas zilviolets. Ja tagad sāli šķīdina ūdenī un filtrē, uz filtra paliek plāna trans-bisbindonilena kārtiņa. Otrā dienā šķīdumam pa virsu atkal peld trans-bisbindonilena zili violetā plēvīte. Redzams, sāls šķīdums mazliet hidrolizējas, atbrīvotā skābe atšķēļ ūdeni un „anhidrizējas“ par trans-bisbindonilenu.

Tā kā trans-skābes natrija sāls ūdens šķīdumam ir intensīva krāsa, bet brīva skābe ūdenī nešķīst, tika mēģināts titrēt natrija sāls ūdens šķīdumu ar sālskābi, līdz krāsa zūd. Taču pāreja grūti novērojama, jo brīvā skābe paliek šķīdumā smalki uzduļķota (šķīst karstumā gan titrēšana varētu noritēt pietiekoši labi):

0,0730 gr vielas: patērēts 4,8 ccm N/20 HCl;

0,1632 gr vielas: 0,0384 gr Na_2SO_4 .

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Na}_2$. Apreķināts 7,37% Na;

atrasts 7,56% Na; 7,63% Na.

Trans-skābes titrēšana ar brōmu.

0,8472 gr trans-bisbindonilena ar kristallchlōroformu aplejam ar 50 ccm 4%-īga natrija hidroksīda un vārām apmēram 10 minūtes, pēc kam karstu filtrējam un filtru mazgājam ar ūdeni, līdz filtrāts notek bezkrāsains. Uz filtra paliek ļoti nedaudz (pāris mgr) vielas — laikam trans-bisbindonilena un ftalil-dibenzoīlen-cikloheksadiēna maisījums. Filtrātu atšķaidām ar ūdeni līdz 200 ccm. Filtrātā ar kalcija chlōrīdu konstatējamās (sk. tālāk) trans-dioksido-skābes pazīmes — kā sekas no ilgākas vārīšanas ar diezgan koncentrētu sārnu (pretējā gadījumā bij jābīstas, ka ne viss trans-bisbindonilens tiks uzslēgts).

I. 50 ccm no minētā šķīduma (kas atbilst 0,2118 gr trans-bisbindonilena) paskābinām ar sālskābi, pieļējam brōmūdens pārākumu, saskalojam, pieļējam kalija jōdīdu un atbrīvoto jōdu titrējam ar tiosulfātu.

II. 50 ccm tā paša šķīduma paskābinām ar sālskābi, pielejām brēmūdens pārākumu un skalojam kratāmā mašīnā tumsā $\frac{1}{2}$ stundu. Tad titrējam, kā iepriekš.

III. 50 ccm tā paša šķīduma paskābinām ar sālskābi, saskalojam, filtrējam, mazgājam ar atšķaidītu sālskābi, nogulsnes ieskalojam pudelē, pielejām brēmūdens pārākumu, skalojam 5 minūtes un titrējam kā iepriekš. Mēģinājums tā izdarīts tādej, ka nav izslēgta varbūtība, ka nedaudz chloroforma sārma iespaidā pārveršas par skudrskābi, kas arī varētu iedarboties ar brōmu. Titrēšanas rezultāts šai gadījumā ir apmēram tāds pats kā iepriekš, tā tad redzams skudrskābes rašanās nenotiek. Arī filtrāts, kas ar natrija hidroksīdu padarīts viegli sārmais, vāju kalija permanganāta šķīdumu sildot, neatkrāso.

IV. 40 ccm tā paša šķīduma apstrādājam tāpat kā III. gadījumā; ar brōma pārākumu atstājam 20 min. tumsā, allaž saskalojot. Tad pielejām kalija jōdīda šķīdumu, saskalojam, filtrējam un mazgājam ar ūdeni, pie kam nogulsnes uz filtra jau iegūst zaļganu nokrāsu. Arī jōda pēdējās pazīmes grūti izskalot no nogulsnēm. Filtrātu titrējam kā iepriekš. — Lai rezultāti būtu ērtāk salīdzināmi, pārrēķinām uz 50 ccm šķīduma.

	Pieliets n/10 brēmūdens	Patērēts n/10 Na ₂ S ₂ O ₃	Pievienots n/10 brēmūdens	Pievienots brōms gr	Pievienots ... atomu brōma
I.	8,0 ccm	3,0 ccm	5,0 ccm	0,03996	1,57
II.	20,0 „	14,4 „	5,6 „	0,04476	1,76
III.	12,0 „	6,8 „	5,2 „	0,04156	1,63
IV.	12,0 „	6,6 „	5,4 „	0,04316	1,70

Minētie 50 ccm šķīduma pēc aprēķina prasa 0,0255 gr brōma uz katru trans-skābei pievienojamo brōma atomu.

Ņemot vērā, ka nedaudz trans-bisbindonilena palika uz filtra neuzslēgts, kā arī to, ka trans-skābei bij piejauktas trans-dioksido-skābes pazīmes, faktiskie rezultāti būtu drusciņ lielāki. Rezultāti nav uzskatāmi par diezīn cik precīziem, taču jautājumā par to, vai trans-skābe pievieno 2, 4 vai 6 atomus brōma, liekas, atbilde ir pietiekoši skaidra, ka pievienojas 2 atomi brōma, ko arī iepriekš puslīdz droši varēja paredzēt.

1.6-Diftalil-2.3-benzoīlen-4 oksī-heksadien-(1.5)-5 fenil-o-karbonskābe, „pseudo-trans-skābe“ (XXVI) un trans-bisbindonilena hidrāts (XXVIII).

Trans-skābes natrija sāls šķīdumu, kādu to dabūjam, skaldot trans-bisbindonilenu ar natrija hidroksīdu, paskabinām ar serskābi un izvelkam ar ēteru. Ētera kārtu nodalām un filtrējam. Uz filtra paliek daudz dzeltenu nogulsņu, laikam galvenā kārtā „pseudo-trans-dioksido-skābe“. Filtrāts sarkanbrūns. Tanī sametam lielus kalcija chlōrida gabalus. Drīz vien rodas oranždzeltenas nogulsnes. Pēc dažām stundām filtrējam, uzmanīgi nolejot no kalcija chlōrida gabaliem. Uz filtra pēc žūšanas gaisā ir oranžkrāsas pulveris, mikroskopā ne visai asi kristallisks (plāksnītes, nūjiņas). Stāvēt gaisā, tas pa ilgāku laiku zaudē oranžas nokrāsu, kļūst brūns, tad arvien tumšāks. Karsēta pseudo-trans-skābe zaudē ūdeni un pārvēršas par trans-bisbindonilenu un trans-dioksido-bisbindonilenu maisījumu.

Pseudo-trans-skābi aplejam ar ledus etiķskābi, pieberam p-nitrofenilantidiazotātu un pielejам druscīņ konc. sālskābes; šķīdums drīz kļūst tumšs, zaļgans un dod tumšas nogulsnes, pēc žūšanas zaļganmelns cis-bisbindonilena pulveris. Identificēšanai pagatavots fenilhidrazons analogiski cis-bisbindonilena fenilhidrazonam (sk. tālāk). Abu īpašības izrādījās gluži līdzīgas:

3,884 mg vielas: 0,457 ccm N (19°, 765 mm);

$C_{66}H_{48}O_2N_{10}$: aprēķināts 13,84% N; atrasts 13,84% N.

Pseudo-trans-skābe natrija hidroksīdā šķīst ar violetsārtu krāsu, pārvēršdamās par trans-skābes natrija sāli; pīridīnā tāpat šķīst ar violetsārtu krāsu, bet tā ātri kļūst zilviolela, jo rodas trans-bisbindonilens. Ja pseudo-trans-skābi uzmanīgi izšķīdina ledus etiķskābē sildot īsu brīdi, filtrāts atdzīstot dod dzeltenas kristalliskas nogulsnes, mikroskopā galvenā kārtā sīkas četrstūrainas plāksnītes, bet stāvēt tām drīz piejaucas trans-bisbindonilena violetās plāksnītes un trans-dioksido-bisbindonilena adatiņas. Ja šķīdumu ilgāk pavāra, tas pamazām kļūst zili violets, tāpat arī, ja to atšķaida ar ūdeni, bet ja ledus etiķskābei iepriekš pielej kādus pilienus konc. sālskābes, tad tas nenotiek. Tādā kārtā pseudo-trans-skābi var kristalizēt no ledus etiķskābes + druscīņ konc. sālskābes. Taču viela tā nav iegūstama pilnīgi tīra, jo kristalli nav viendabīgi: mikroskopā redzamas galvenā kārtā četrstūrainas plāksnītes, bet arī citādi sīki kristallīni, starp citu arī trans-dioksido-bisbindonilena adatiņas. Iegūtā viela vairs nav pseudo-trans-

skābe, bet kāda jauna viela, kas, tāpat kā pseudo-trans-skābe, ātri pārvēršas galvenā kārtā par trans-bisbindonilenu un, spriežot pēc īpašībām, liekas, ir trans-bisbindonilena hidrāts. Tas acetona nešķīst, pat sildot, kamēr pseudo-trans-skābe šķīst acetona ar sārti brūnu krāsu. trans-Bisbindonilena hidrāts sarmā tikai gausi šķīst, pārvērdamies par trans-skābes natrija sāli, kamēr pseudo-trans-skābe tūlīt iekrāsojas intensīvi violetsārta un ātri izšķīst. trans-Bisbindonilena hidrāts aukstu spirtu neiekrāso, sildot gausi krāsojas violetbrūns, bet izšķīst maz, atstājot dzeltenu pārpalikumu, pseudo-trans-skābe jau aukstu spirtu iekrāso brūnvioletu, pasildot izšķīst pilnīgi. trans-Bisbindonilena hidrāts izšķīst chlōroformā tikai gausi (sildot), kamēr pseudo-trans-skābe viegli izšķīst jau aukstā chlōroformā. trans-Bisbindonilena hidrāta chlōroforma šķīdums ar svina dioksīdu vārot krāsojas zaļš, tāpat kā pseudo-trans-skābes šķīdums. Konc. sērskābē trans-bisbindonilena hidrāts šķīst ar dzeltenu krāsu; stāvot šķīdums kļūst zaļš, gluži kā trans-bisbindonilena šķīdums konc. sērskābē. trans-Bisbindonilena hidrātu var iegūt arī tieši no trans-skābes, kristalizējot to sausu no ledus etiķskābes + druscīņ konc. sālskābes. Ja pseudo-trans-skābi izšķīdina chlōroformā un nogulsnē ar spirtu vai ēteru, tad iegūtās dzeltenās nogulsnes izrādās trans-bisbindonilena hidrāts, kamēr filtrāts ir nokrāsots violets no trans-bisbindonilena.

**trans-1.2,5.6-Dioksido-1.6-diftalil-heksatriēn-(1.3.5)-
2.5-difenil-o-karbonskābe, „trans-dioksido-skābe“ (XVIII).**

trans-Dioksido-skābe iegūstama: a) oksidējot trans-skābi; b) uzslēdzot trans-dioksido-bisbindonilenu.

a) Trans-skābes šķīdumam sarma pārākumā lejam klāt brōmūdeni, līdz violetā nokrāsa ir zudusi, un šķīdums kļūst brūns, pēc kāda laiciņa tīri dzeltens. Dzeltenu šķīdumu paskābinām ar sālskābi, pielejām sulfīta šķīdumu, lai saistītu brīvo brōmu, uzvāram, filtrējam un mazgājam ar ūdeni. Skābe uzglabājama vislabāk uzduļķota ūdenī, jo izžāvēta tā pārvēršas par trans-dioksido-bisbindonilenu un sarmā šķīst vairs tikai grūti.

b) trans-Bisbindonilenam niķeļa tiģelītī pieberam saberztu kalija vai natrija hidroksīdu, pielejām nedaudz ūdens un uzmanīgi karsējam kādu laiku, pēc kam atšķaidām ar ūdeni un filtrējam. No filtrāta skābes nogulsnē trans-skābi. — trans-Dioksido-bisbindonilena uzslēgšana

ar natrija hidroksida šķīdumu metilspirtā jau aprakstīta pie ftalil-dībenzoīlen-cikloheksadiēna iegūšanas.

Analīzei pagatavota

trans-Dioksido-skābes natrija sāls.

1. Svaigi nogulsnetu un izmazgātu trans-dioksido-skābi aplejam ar sodas šķīdumu un iztvaicējam sausu. Pārpalikumu izvelkam ar absolūtu metilspirtu; to notvaicējot, dabūjam trans-dioksido-skābes natrija sāli kā brūngandzeltenu pārpalikumu. To tirām šķīdinot visai nelielā ūdens daudzumā (trans-dioksido-skābes natrija sāls ūdenī šķīst labi) un nogulsnējot ar etilspirtu. Tumši dzeltens pulveris, mikroskopā — nesimetriskas sešstūrainas plāksnes.

0,0700 gr vielas: 0,0166 gr Na_2SO_4 ;

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{Na}_2$: Aprēķināts 7,01% Na; atrasts 7,69% Na.

2. Svaigi pagatavotu trans-dioksido-skābi uzduļķojam nelielā ūdens daudzumā, pielejам natrija hidroksida pārākumu, sildām, filtrējam un filtrātu nogulsnējam ar etilspirtu. Mikroskopā — kā iepriekš. Analīzei žāvēts pie 110° .

0,1407 gr vielas: 0,0315 gr Na_2SO_4 ;

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{Na}_2$. Aprēķināts 7,01% Na; atrasts 7,25% Na.

3. Svaigi pagatavotu trans-dioksido-skābi izšķīdinām sodas pārākumā, tad vārot pilinām klāt atšķaidītu etiķskābi, līdz rodas paliekošas nogulsnes. Filtrējam, ietvaicējam, vēlreiz filtrējam un nogulsnējam ar etilspirtu.

0,1282 gr vielas: 0,0282 gr Na_2SO_4 ;

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{Na}_2$. Aprēķināts 7,01% Na; atrasts 7,12% Na.

trans-Dioksido-skābes natrija sāls palabi šķīst metilspirtā, kamēr etilspirtā tikpat kā nešķīst. Jau neliels natrija hidroksida pārākums nogulsnē natrija sāli no tās šķīdumiem. Ja trans-dioksido-skābes šķīdumu amonjakā iztvaicē uz ūdens vannas sausu, pārpalikums vairs tikai pa mazai daļai šķīst ūdenī un arī amonjakā vairs tikpat kā nešķīst, jo amonjaks no sāls pa daļai izgājis un skābe „anhidrizējusies“ par trans-dioksido-bisbindonilenu. Tās pašas nogulsnes rodas arī ilgāk stāvēt neutrāliem natrija sāls šķīdumiem.

trans-Dioksido-skābes magnija sāls.

trans-Dioksido-skābes natrija sāls karstam šķīdumam pieļeam magnija sulfāta šķīdumu, uzvārām un filtrējam. Atdziestot rodas nogulsnes. Analīzei žāvēts vakuumeksikatorā.

0,1111 gr vielas: 0,0067 gr MgO;

$C_{36}H_{18}O_{10}Mg$. Aprēķināts 3,83%; atrasts 3,64% Mg.

trans-Dioksido-skābes konstatēšana.

Svaigi nogulsnetu trans-dioksido-skābi aplejam ar sodas šķīdumu, iztvaicējam sausu, izvelkam ar metilspirtu, iztvaicējam sausu, pārpalikumu izšķīdinām ūdenī un pieļeam magnija sulfāta pārākumu. Stāvot rodas kristalliskas nogulsnes, mikroskopā tievas gaņas nūjiņas, bieži sazarotas. Jo lēnāk nogulsnes rodas, jo labāk izveidoti kristalli. Atsevišķos gadījumos tie stiepjas pāri gandrīz visam mikroskopa redzes laukumam. Ja no magnija sulfāta tuliņ rodas nogulsnes, tad tās bieži nav raksturīgi izveidotas, kādēļ šķīdumu uzvāra un karstu filtrē; atdziestot dabū raksturīgos kristallus. Ja šķīdumu ilgi vāra, nogulsnes kļūst nešķīstošas; iespējams, ka rodas baziska sāls. Tāpat ammonija chlorīda, kā arī ammonjaka klatbūtne minētā raksturīgā kristallu forma nerodas. Ja trans-dioksido-skābes natrija sāls šķīdums ir tik ļoti atšķaidīts, ka magnija sāls vairs nenogulsnējas, konstatēšanai var izlietot kalcija sāli, kas ir daudz mazāk šķīstoša, bet dod gluži to pašu kristallu formu. Kalcija sāls vieglāk nogulsnējas amorfā, kādēļ ir no svara, lai šķīdumi atdzistu lēni. Ammonjaka pārākuma klatbūtne arī te raksturīgās nogulsnes nedabūjam. trans-Dioksido-skābes stroncija sāls šķīdība ir vēl mazāka, bet kristallu forma tā pati. Barija sāls šķīdība ir vēl mazāka, to var dabūt kristallisku, ja ņem tik atšķaidītus trans-dioksido-skābes natrija sāls šķīdumus, tā kā nogulsnes ar barija chlorīdu rodas tikai pēc laba laika. Barija sāls kristallu forma ir cita: gaņas sirpveidīgi izliektas šauras plāksnītes, bieži veidotas kuļveidīgi.

trans-Dioksido-skābes piemaisījumu trans-skābē konstatē pieļejot neutrālu sāļu šķīdumam kalcija chlorīdu: uz filtra pēc izmazgāšanas paliek dzeltenas nogulsnes, vai vismaz dzeltens plankums. Trans-skābes autooksidēšanos konstatē tā: natrija sāls šķīdumam pieļej kalcija chlorīdu; slēgtā traukā nogulsnes nerodas, bet stāvot gaisā, pamazām rodas trans-dioksido-skābes kalcija sāls raksturīgās nūjiņas.

Kā cita raksturīga reakcija uz trans-dioksido-skābi var noderēt arī tā: trans-dioksido-skābes natrija sāli (var lietot arī nogulsnes pēc skābes iztvaicēšanas ar sodas pārākumu) izšķīdinām ledus etiķskābē un pavārām; drīz dzeltenais šķīdums kļūst stipri balāks, un atdalās dzeltenas nogulsnes, mikroskopā — ļoti raksturīgie trans-dioksido-bisbindonilena kristalli: tievas gaņas adatas, abos galos smailas, bieži zvaigžņveidīgi agregāti.

Tā kā cis- un trans-bisbindonilēni viegli uzslēdzami par trans-skābi, bet pēdējā viegli pārvēršama par trans-dioksido-skābi un — no otras puses — arī trans-dioksido-bisbindonilēns uzslēdzams par trans-dioksido-skābi, tad tikko minētā trans-dioksido-skābes konstatēšana reizē ar to var noderēt kā reakcija arī uz cis- un trans-bisbindonilēnu, trans-skābi un trans-dioksido-bisbindonilēnu, kas ne vienreiz vien arī pielietota.

1.6-Diftalil-heksan-2.5-difenil-o-karbonskābe (XXX), α-forma.

Trans-skābi, iegūtu no 0,8 gr trans-bisbindonilēna, un nogulsnetu aukstumā ar sālskābi, žāvējam gaisā un otrā rītā vēl drusciņ valgu miezerī uzjaucam nelielā daudzumā ledus etiķskābes un beļam tumši brūnajā šķīdumā cinka putekļus, līdz dabūjam biezu putriņu. Tā diezgan ātri kļūst dzeltena. Salejam kolbā, pārpalikumu ieskalojam turpat ar ledus etiķskābi, brīdi vārām vēl pieberot nedaudz cinka putekļu, tad karstu filtrējam un mazgājam ar ledus etiķskābi, līdz filtrāts vairs nenotek dzeltens. Karstu filtrātu atšķaidām ar ūdeni, līdz sāk duļķoties, filtrējam un atstājam atdzist. Nogulsnes nosūcam un mazgājam ar 50% -īgu ledus etiķskābi. Ir 0,3 gr brūndzeltena pulveža, mikroskopā visai sīkkristalliska. Filtrātu tālāk atšķaidot vēl iegūts 0,15 gr mazliet gaišāka pulveža ar tādām pašām īpašībām.

Natrija hidroksidā viela šķīst ar melni dzeltenu krāsu, stipri atšķaidot dabūjam dzeltenu šķīdumu. Konc., kā arī kūpošā sērskābē viegli izšķīst ar brūndzeltenu krāsu. Spirtā un ledus etiķskābē šķīst viegli, bet ja vielu ilgi žāvē vakuummeksikatorā, tad pāri paliek niecīgas minētos šķīdinātajos nešķīstošas dzeltenas nogulsnes. Iedarbība ar fenilhidrazīnu ne ledus etiķskābes, ne spirta šķīdumā nav novērota. Chrōmskābes anhidrīds, kā arī kalija permanganāta ūdens šķīdums viegli oksidē diftalil-heksan-difenil-o-karbonskābes šķīdumus ledus etiķskābē. Reakcijas produkti ir kristalliski, bet tuvāk nav pētīti.

0,1844 gr vielas: 0,0782 gr H₂O, 0,5000 gr CO₂;

0,1228 gr vielas: 0,0502 gr H₂O, 0,3311 gr CO₂.

C₃₆H₂₆O₈: Aprēķināts 4,47% H, 73,69% C;

atrasts: 4,74% H, 73,95% C; 4,57% H, 73,53% C.

Vienreiz mēģināts arī hidrēt trans-skābi, kas nogulsnēta karstumā ar sālskābi, tā tad sastāv galvenā kārtā no pseudo-trans-skābes. Reakcijas gaita apmēram tāda pati, kā pie trans-skābes. Iegūtā viela pēc žūšanas, izrādās, tikai vairs pa daļai šķīst ledus etiķskābē un spirtā. Šķīstošā daļa liekas ir identiska ar diftalil-heksandifenil-o-karbonskābi. Nešķīstošā daļa arī citos šķīdinātajos šķīst maz. Nedaudz šķīst nitrobenzolā, no kuŗa var pārkristalizēt. Rodas dzeltenas nogulsnes, mikroskopā visai sikkristalliskas. Šī viela nešķīst ne ūdens, ne spirta sārmā; viela vienīgi kļūst tumšāka; izrādījās, ka tas atkarīgs no tam, ka minētās vielas nātrijs sāls ūdenī ļoti grūti šķīst. Arī kalija sāls, liekas, šķīst maz, taču vairāk kā nātrijs sāls, jo ļoti atšķaidītā kalija hidroksida ūdens šķīdumā vielu var izšķīdināt. Viela viegli izšķīst piperidīnā, dodot dzeltenu šķīdumu; atšķaidot ar ūdeni dabūjam dzidru dzeltenu šķīdumu, kas ar ļoti atšķaidītu nātrijs chlōrīda šķīdumu pamazām dod kristalliskas nogulsnes, ar koncentrētākiem šķīdumiem — nogulsnes rodas tūlī, tāpat arī ar nātrijs hidroksidu u. c. Viela pamazām izšķīst arī ar ūdeni atšķaidītā piperidīnā bez kādas sildišanas. Ar fenilhidrazīnu neko raksturīgu neizdevās iegūt. Vielas trukuma dēļ tās daba nav tuvāk noskaidrota.

1.6-Diftalil-heksan-2.5-difenil-o-karbonskābe (XXX)

β-forma.

No 3 gr trans-bisbindonilena parastā kārtā iegūto trans-dioksid-skābi tūlī mitru ieskalojam porcelāna bļodiņā un sildot uz ūdens vannas lejam klāt nātrijs hidroksidu, līdz iestājas vāji sārmaina reakcija un viss ir izšķīdis. Iztvaicējam sausu, aplejam ar ledus etiķskābi, tūlī iebejam cinka putekļus un maisām. Brūnais šķīdums pamazām kļūst dzeltens. Sildām uz ūdens vannas u. t. t., kā trans-skābi hidrējo. Pēc hidrēšanas atšķaidot ar ūdeni, hidrētā skābe atdalās papriekš kolloidālā veidā, jo filtrāts izskatās vāji opalescējošs duļķains, un uz filtra tikpat kā neko neatstāj. Filtrāts pamazām atdala nogulsnes, kas sildot vairs neizšķīst. To izdodas panākt tikai, pielejot lielāku daudzumu ledus etiķskābes. Beidzot karstu filtrējam un atstājam ilgāku

laiku, jo tad nogulsnes kļūst graudainākas, labāk filtrējamas. Nogulsnes mazgājam ar 50%-īgu etiķskābi. Ir 0,7 gr irdena dzeltena pulvera, mikroskopā atgādina bišu šūniņas. Filtrātu vel tālāk atšķaidot, iegūts 0,4 gr vielas, ar tām pašām īpašībām, no izskata gaišākas, liekas, tādēļ, ka viela daudz smalkāka (mikroskopā — ļoti sīki kristalliņi). — trans-Dioksido-skābes hidrēšanai it labi var lietot arī bazisko svina sāli, ko dabū oksidējot indandionu ar svina dioksidu pīridina šķīdumā.

Iegūtā diftalil-heksan-difenil-o-karbonskābes β -forma attiecībā pret sārnu pilnīgi atgādina no trans-skābes iegūto α -formu, bet konc. vai kūpošā sērskābē tikpat kā nešķīst, sērskābe iekrāsojas tikai dzeltena. Spirtā šķīst, dodot tumšu šķīdumu. Atdzīstot rodas opalescējošas duļķes, kas pamazām savācas par graudainām nogulsnēm. Mikroskopā redzamas ļoti sīkas plāksnītes. Pēc nofiltrēšanas un izžušanas ir tumši brūns irdens pulveris, redzams diftalil-heksan-difenil-o-karbonskābes enolforma, jo šķīdinot to ledus etiķskābē un atšķaidot ar ūdeni, to atkal dabū dzeltenu.

Diftalil-heksan-difenil-o-karbonskābi izšķīdinām atšķaidītā nātrija hidroksidā un dalām divās daļās: vienu ievietojam cieši noslēgtā stobriņā, otru atstājam vaļēju; pēdējās tumšā krāsa arvien vairāk zūd un apmēram pēc nedēļas šķīdums ir jau pilnīgi dzeltens bez kāda tumša toņa, kamēr noslēgtajā stobriņā šķīdums joprojām ir melni brūns, caurredzams tikai plānās kārtiņās. — Ja skābi ilgi glabā eksi-kātorā un tad šķīdina ledus etiķskābē vai spirtā, tad, tāpat kā pie α -formas, paliek pāri nelielas neizšķīstošas nogulsnes. Ar fenilhidrazīnu arī β -forma neko raksturīgu nedod. Ja skābi vāra ar etiķskābes anhidridu, pēc kam atšķaida ar ūdeni, dabū dzeltenas nogulsnes, mikroskopā redzamas dažāda veida četrstūrainas plāksnītes. Arī β -forma viegli oksidējas, dodot labi kristalizējamus produktus, piem., ja skābes šķīdumam ledus etiķskābē pielej drusciņ 30%-īgā ūdeņraža peroksida, manāmu pārmaiņu nav, arī sildot, bet ja karstu šķīdumu atšķaida ar ūdeni, līdz duļķojas, dabū kristalliskas nogulsnes, mikroskopā dzeltenas ovālas plāksnes, pa lielākai daļai atsevišķas, kas nātrija hidroksidā šķīst ar tīri dzeltenu krāsu. Tāpat vārot ledus etiķskābes šķīdumu ar svina dioksidu un filtrējot pēc atdzišanas, dabūjam kristalliskas nogulsnes, mikroskopā — isas nūjiņas. Tāpat vai nu kristalliskas vai arī no ledus etiķskābes kristalizējamās nogulsnes dabū, oksidējot ar kalija permanganāta ūdens šķīdumu skābes šķīdumu ledus etiķskābē vai nātrija karbonātā.

Analizei lietota vakuumeksikatorā žāveta skābe.

0,1470 gr vielas: 0,0588 gr H₂O; 0,3980 gr CO₂.
 C₃₆H₂₆O₈: Aprēķināts 4,47% H, 73,69% C.;
 atrasts 4,47% H, 73,84% C.

Trans-skābes reducēšana ar natrija amalgamu.

2 gr trans-bisbindonilena skaldām ar sārnu parastā kārtā, ar sālskābi nogulsņējam iegūto trans-skābi un to, pēc izmazgāšanas, ieskaļojam kolbā. Tur ieberam 200 gr natrija amalgamas (apm. 2%) un sildām uz ūdens vannas, pie kam drīz vien visa skābe izšķīst. Tad pieberam 10 gr dinatrija fōsfāta. Pēc kādas pusstundas šķīduma krāsa jau krietni pelēkaka un šķīdumā peld baltas pārslas. Pēc apm. 1½ st. no reakcijas sākuma zūd pēdējā violetā nokrāsa. Šķīdums bāli dzeltens, un tālākas pārmaiņas ar to nav vērojamas. Pēc 2 st. iedarbības filtrējam un mazgājam ar ūdeni, pie kam uz filtra paliek apm. 0,3 gr sārmā nešķīstošas pelēkdzeltenas nogulsnes. Filtrātu paskābinām ar sālskābi, uzvārām, karstu nosūcam, mazgājam ar ūdeni un žāvējam vakuumeksikatorā. Ir 1,1 gr pelēkbaltas vielas. To aplejam ar 22 ccm piridīna, pie kam viss viegli izšķīst, brūndzelteno šķīdumu filtrējam, noskaļojam ar dažiem ccm piridīna un filtrātam pielejām 100 ccm ledus etiķskābes. Pēc kādas ½ stundas sāk parādīties nogulsnes. Pēc pāris dienām filtrējam un mazgājam ar ledus etiķskābi, līdz tā notek pilnīgi bezkrāsaina. Uz filtra pēc žūšanas ir gandrīz 0,5 gr dzeltena pulvera.

0,1087 gr vielas: 0,0528 gr H₂O, 0,3260 gr CO₂.
 Atrasts 5,43% H; 81,61% C.

trans-Dioksido-skābes reducēšana ar natrija amalgamu.

Svaigi iegūtu trans-dioksido-skābi uzduļķojam ūdenī un apstrādājam ar natrija amalgamu tāpat kā trans-skābi. Šķīdums drīz kļūst brūngandzeltenš, tad gandrīz melns; pēdējā nokrāsa zūd tikai gausi. Pēc pāris stundām arī te reakcija ir galā. Iegūts tāds pat pelēkdzeltenš šķīdums, tikai sārmā nešķīstošo nogulšņu ir maz vai pat gandrīz nemaz. Filtrējam un tālāk apstrādājam tāpat, kā no trans-skābes iegūto filtrātu. Arī iznākumi apmēram tādi paši.

0,1497 gr vielas: 0,0698 gr H₂O, 0,4499 gr CO₂.
 Atrasts 5,22% H, 81,97% C.

**cis- un trans-Bisbindonilenu sinteze no bindona un dibrõm-
bindona.**

1. 1,4 gr bindona un 2,2 gr dibrõmbindona⁵⁰⁾ izšķīdinām, vārot 150 ccm benzola, pieberam 5 gr potaša un vārām 4½ st. Šķīdums pamazām kļūst tumšs, zaļgans. Karstu filtrējam un mazgājam ar benzolu. Filtrātam atdzīstot pamazām izkristalizējas 0,1 gr trans-bisbindonilena. Filtrātu stipri ietvaicējam un atstājam. Dabūjam 0,5 gr dzeltenu nogulšņu, kas izrādās bindona un dibrõmbindona maisījums. Galvenās nogulsnes pēc izžušanas izvārām ar ūdeni un karstu filtrējam. Filtrāts sārts, un tanī ir bindona kalija sāls un trans-skābes kalija sāls, ko pierādām parastā kārtā, pārvēršot trans-skābi par trans-dioksido-skābi un to par trans-bisbindonilenu. Uz filtra paliek 1,6 gr tumši zaļas vielas — cis-bisbindonilens ar nelielu trans-bisbindonilena piemaisījumu. Pēdējo izskalojam ar chlõroformu, pēc kam uz filtra paliek 1,1 gr tumši zaļa, mikroskopā — sīkkristalliska cis-bisbindonilena pulveņa. Analīzei to vēl izvārām ar ledus etiķskābi:

0,1720 gr vielas: 0,0460 gr H₂O; 0,4988 gr CO₂.

C₃₆H₁₆O₆: aprēķināts 2,96% H, 79,39% C;
atrasts 2,99% H, 79,09% C.

Chlõroforma filtrātu iztvaicējam sausu, pārpalikumu aplejam ar apm. 100 ccm ledus etiķskābes, skalojam, filtrējam un mazgājam ar ledus etiķskābi, līdz tā notek gandrīz bezkrāsaina. Uz filtra paliek 0,1 gr cis-bisbindonilena, filtrāts zilviolets un stāvot dod 0,2 gr skaisti kristalliska trans-bisbindonilena:

0,1520 gr vielas: 0,0432 gr H₂O; 0,4415 gr CO₂.

C₃₆H₁₆O₆: aprēķināts 2,96% H, 79,39% C;
atrasts 3,18% H, 79,22% C.

Pavisam tā tad iegūts 1,2 gr cis-bisbindonilena un 0,3 gr trans-bisbindonilena.

Atkārtojot augšminēto mēģinājumu, potaša vietā brõmūdeņraža atskaldīšanai ņemti 5 ccm piridīna. Reakcijas produkts ir tikai sarkanā viela, liekas, identiska ar 2. piemērā iegūto (sk. tur). trans-Bisbindonilens nemaz nebij konstatējams. — Ja benzola vietā ņem toluolu un atskalda brõmūdeņradi ar potašu, tad kā galveno produktu arī dabū cis-bisbindonilenu. trans-Bisbindonilena tanī ir tikai pazīmes. Toluola filtrāts ir brūnsarkans un stāvot atdala nedaudz trans-bisbindonilena. Lielāks daudzums metilspirta dod dzeltenas trans-dioksido-bis-

bindonilena nogulsnes, neliels — pamazām tumšas brūnas nogulsnes ar zaļganu virsmas krāsu. Šī viela nevienā no parastajiem šķīdinātajiem nešķīst, konc. sērskābē šķīst ar dzeltenu krāsu, kas stāvot kļūst zaļa; ledus etiķskābē pasildot tikpat kā viss izšķīst, bet filtrāts ātri dod trans-dioksido-bisbindonilena nogulsnes. Tās pašas pamazām rodas arī no auksta ledus etiķskābes šķīduma; ja to tagad sasilda, šķīdums kļūst zilviolets un atdziestot dod arī trans-bisbindonilena nogulsnes. Atšķaidītā nātrija hidroksidā viela šķīst ar violetsārtu krāsu, dodot trans-skābes sāli. Spriežot pēc šīm ipašībām te ir radies trans-bisbindonilena molekulsavienojums ar toluolu. Sīkākai pētījumiem trūka vielas.

2. 1,4 gr bindona un 2,2 gr dibrōmbindona aplejam ar 25 ccm piridīna un sildām ūdens vannā. Vielu maisījums ātri šķīst, bet drīz rodas nogulsnes uz trauka sienām. Šķīduma krāsa tumši sarkana un reakcijas gaitā maz ko mainās. Pēc 2 st. izņemam atšķaidītā sērskābē, uzvārām, karstu filtrējam un mazgājam ar ūdeni. Iegūts 3 gr brūnvioleta pulveža. To aplejam ar 60 ccm ledus etiķskābes, uzvārām, karstu filtrējam un mazgājam ar ledus etiķskābi, līdz tā notek gandrīz bezkrāsaina. Sarkano filtrātu stipri atšķaidot ar ūdeni iegūts 1,6 gr sarkanas vielas — bindona un piridīna kondensācijas produkta. Uz filtra pēc izskalošanas ar ledus etiķskābi paliek 0,4 gr zilās vielas. To apstrādājot ar chlōroformu un ledus etiķskābi, kā iepriekš, iegūstam 0,25 gr tira trans-bisbindonilena:

0,1013 gr vielas 0,0292 gr H_2O , 0,2945 gr CO_2 .

$C_{36}H_{16}O_6$: aprēķināts 2,96% H, 79,39% C;

atrasts: 3,30% H, 79,29% C.

Kā blakus produkts iegūtā sarkanā viela (XXXIII?) pagaidām vēl maz pētīta. Slāpekļa noteikšanai lietota viela, kas izkristalizējas, karstam atšķaidītam etiķskābes šķīdumam atdziestot. Tumšspīdīgs kristallisks pulveris ar bronzas virsmas krāsu, mikroskopā — plāksnītes. Kūst ap 290° .

6,295 mg vielas: 0,230 ccm N (19° , 767 mm);

6,090 mg vielas: 0,222 ccm N (20° , 764 mm).

$C_{23}H_{13}O_2N$: aprēķināts 4,18% N;

atrasts 4,32% N, 4,26% N.

cis-Bisbindonilena fenilhidrazons (XXI).

cis-Bisbindonilenu aplejam ar fenilhidrazinu. Skalojot un vāji patsildot (apm. 40°) viss izšķīst par tumši brūnu šķīdumu. Pēc 10—20 minūtēm atšķaidām ar spirtu, filtrējam un filtrātu vēl atšķaidām ar lielāku daudzumu spirta. Pamazām rodas nogulsnes — īsu smalku nūjiņu kūliši. Iegūtās melni pelekās nogulsnes izšķīdinām karstā chloroformā un nogulsnējam ar spirtu.

4,072 mg vielas: 0,490 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{66}H_{18}O_2N_{10}$: aprēķināts 13,84% N; atrasts 14,03% N.

cis-Bisbindonilena skalnīšana ar brōmu.

2 gr cis-bisbindonilena suspendējam ledus etiķskābē, pieļējam 2 ccm brōma un dažas stundas sildām uz ūdens vannas. Beidzot stipri atšķaidām ar ledus etiķskābi, uzvāram un karstu filtrējam. Uz filtra vēl palicis nepārmainījies cis-bisbindonilens, filtrāts atdziestot dod dzeltenas nogulsnes. To iegūts pavisam 1 gr. Pēc ārējā izskata, pēc kristallformas mikroskopā, kā arī pēc īpašībām tas ir tīrs dibrōmbindons:

0,1646 gr vielas: 0,1420 gr AgBr.

$C_{18}H_8O_3Br_2$: aprēķināts 37,04% Br; atrasts 36,71% Br.

Iegūtais dibrōmbindons kūst pie 250°; tai pašā temperatūrā kūst arī iegūtās vielas maisījums ar tīru dibrōmbindonu. Ka iegūtā viela tiešām ir dibrōmbindons, beidzot pierādīts ar to, ka no tās un bindona benzola šķīdumā kalija karbonāta klātbūtnē atkal sintezēts atpakaļ cis-bisbindonilens.

cis-Bisbindonilena pārvēršana par trans-bisbindonilenu.

cis-Bisbindonilenu aplejam ar benzilacetātu, brīdi vāram, pie kam šķīdums ātri kļūst zilviolets, tad karstu filtrējam. Radušās nogulsnes filtrējam, mazgājam ar benzilacetātu un spirtu. Violetmelns sīkskristallisks pulveris. Iznākums gandrīz kvantitatīvs. Analīzei žāvēts pie apm. 100°.

5,736 mg vielas: 1,584 mg H_2O ; 16,712 mg CO_2 .

$C_{36}H_{16}O_6$: aprēķināts 2,96% H, 79,39% C;

atrasts 3,09% H, 79,46% C.

— Turu par savu patikamu pienākumu izteikt pateicību prof. W. M. Fischer'a kġm, kas man deva iespēju šo darbu sākt un patsrādāt.

Kopsavilkums.

1. Noskaidrota Na-indandionkarbonskābes estera sadalīšanās gaita ledus etiķskābes šķīdumā.

2. Izstrādāta metode indandiona baltās modifikācijas (keto-formas) iegūšanai.

3. Oksidējot indandionu, atkarīgi no šķīdinātāja un oksidētāja novēroti ļoti dažādi reakcijas produkti. Noskaidrots, ka vismaz daži no tiem rodas oksidējot arī indandiona pirmo kondensēšanās produktu — anhidro-bis-indandionu jeb bindonu.

4. Vaļa oksīda klātbūtnē benzola šķīdumā indandions jau parastajā temperatūrā pārvēršas par bindonu.

5. Pierādīts, ka parastajā bindonā allaž ir izobindona piemaisījums un izstrādāta metode tīra bindona iegūšanai.

6. Bindons benzola vai toluola šķīdumā kalija karbonāta klātbūtnē pamazām izomerizējas par izobindonu.

7. Oksidējot bindonu, atkarīgi no šķīdinātāja un oksidētāja, novēroti ļoti dažādi reakcijas produkti.

8. Bindona dehidrēšana vislabāk izdodas ar svina dioksīdu hlōroforma, benzola vai piridīna šķīdumā.

9. Šķīdinātāja iespaids uz reakcijas ātrumu ir liels.

10. Bindona dehidrēšanas produkts ar svina dioksīdu minētos šķīdinātajos ir trans-bisbindonilens.

11. Dažādos šķīdinātajos, sevišķi dažu vielu (brōma, sērskābes u. c.) klātbūtnē, viegli notiek trans-bisbindonilena autooksidācija par trans-dioksido-bisbindonilenu.

12. Ledus etiķskābes šķīdumā, ilgi vārīts, trans-bisbindonilens pārvēršas par trans-dioksido-bisbindonilenu un arī 2-ftalil-3.4,6.5-dibenzoiļen-cikloheksadienu-(3.5).

13. trans-Bisbindonilenam, trans-dioksido-bisbindonilenam un ftalil-dibenzoilēn-cikloheksadienam ir liela tieksme kondensēties ar dažādām vielām. Sevišķi tas izpaužas pie trans-bisbindonilēna.

14. trans-Bisbindonilens viegli dod molekulsavienojumus.

15. trans-Bisbindonilēna molekulsavienojums ar hlōroformu viegli iedarbojas ar atšķaidītu nātrija hidroksīdu, pie kam skaldās divi trans-bisbindonilēna pieclocekļu gredzeni un rodas trans-1.6-diftalil-heksatriēn-(1.3.5)-2.5-difenil-o-karbonskābe. trans-Bisbindonilens bez kristallchlōroforma skaldāms tikai ar nātrija hidroksīda spirta šķīdumu, pie

kam minētā trans-skābe ievērojamā mērā oksidējas par trans-dioksido-skābi.

16. trans-Dioksido-bisbindonilens ar natrija hidroksida spirta šķīdumu, kā arī uzmanīgi sakausēts ar natrija hidroksidu, skaldāms par trans - 1.2,5,6 - dioksido - 1.6 - diftalil - heksatriēn - (1.3.5) - 2.5 - difenil-o-karbonskābi.

17. Trans-skābes sāļš šķīdumos pamazām oksidējas par trans-dioksido-skābes sāļš; natrija hipobrōmīta klātbūtnē šī oksidēšanās notiek ļoti ātri.

18. Izstrādāta metode trans-dioksido-skābes kvalitatīvai mikroskopiskai konstatēšanai.

19. Trans-skābe ētera šķīdumā izomerizējas par „pseudo-trans-skābi” jeb 1.6-difalil-2.3-benzoīlen-4-oksi-heksadiēn-(1.5)-5-fenil-o-karbonskābi. Tā nav visai stabila, viegli atskalda vienu molekulu ūdens un pārvēršas par trans-bisbindonilena hidrātu; arī tas nav visai stabils un, viegli atskaldot pēdējo molekulu ūdens, pārvēršas par trans-bisbindonilenu. Analogiska pārvēribu virkne novērota arī ar trans-dioksido-skābi.

20. Sērskābes iespaidots trans-bisbindonilens pievieno etilendviņ-saitītēm ūdeni un dod bisbindonilena trihidrātu; tas nav visai stabils, jau žūstot atskalda ūdeni un pārvēršas par bisbindonilena dihidrātu, kas viegli oksidējas par trans-dioksido-bisbindonilenu.

21. trans-Bisbindonilens, kā arī trans-skābe un trans-dioksido-skābe ir ļoti izturīgi pret oksidētājiem. Oksidācijas produktos parasti ir tikai ftalskābe; vienīgi pāris gadījumos novēroti niecīgos daudzumos citi produkti; oksidējot trans-bisbindonilenu ar chrōmskābes anhidrīdu ledus etiķskābē starp citu nelielos daudzumos konstatēts bisindandions.

22. Trans-skābe viegli pievieno 2 atomus brōma. Attiecīgais brōmprodukts ir nestabils; vārīts ar ūdeni, žāvēts u. t. t., tas viegli atskalda brōmu un ūdeni, pie kam pa daļai pārvēršas par cis-bisbindonilenu, pa daļai oksidējas par trans-dioksido-bisbindonilenu.

23. Trans-skābe ar cinka putekļiem un ledus etiķskābi dod heksahidroproduktu; analogiski norisinās arī reakcija ar trans-dioksido-skābi. Abi iegūtie produkti nav identiski; iespējams, ka tie ir steriski izomeri.

24. Natrija amalgama vāji sārmainos šķīdumos pārvērš trans-skābi un trans-dioksido-skābi par vienu un to pašu vielu.

25. Natrija hidrosulfīts pārvērš trans-dioksido-skābi par intensīvi

krāsainu (zilu) nestabilu produktu; gaisā tas viegli oksidējas atpakaļ par trans-dioksido-skābi.

26. Nātrija hidrosulfīts ar trans-skābes šķīdumu nedod manāmu krāsu maiņu. Stāvēt krāsa tomēr zūd, sildot atkal rodas, šķīdumam atdziestot, pamazām atkal zūd u. t. t.

27. cis-Bisbindonilens viegli iedarbojas ar brōmu, pie kam skaldās divās dibrōmbindona molekulās.

28. cis- un trans-bisbindonilēni iegūstami, vārot dibrōmbindona un bindona šķīdumu benzolā potaša klatbūtnē. Ar iepriekš minēto skaldīšanu un šo sintezi ir pierādīta bisbindonilēnu struktūras pareizība.

29. Bindons, tā vienaizvietnotie atvasinājumi un dibrōmbindons viegli kondensējas ar piridīnu, dodot intensīvi sārtu krāsojumu. Tā var noderēt kā ļoti jūtīga un specifiska reakcija uz bindonu un daudziem tā atvasinājumiem. Ir izredzes arī uz otrādu reakciju: bindonu un tā atvasinājumus izlietot kā reagentus uz piridīnu un tā atvasinājumiem.

30. Bindona oksidēšana ar svina dioksīdu par trans-bisbindonilēnu arī var noderēt kā specifiska reakcija uz bindonu.

Literātūra.

- 1) B 61, 459 [1928].
- 2) Knorr, A 238, 167, 174 [1887]; B 20, 2548 [1887].
- 3) Gräbe und Stindt, A 291, 2 [1896].
- 4) W. Wislicenus u. Russ, B 43, 2733 [1910].
- 5) Scholl u. Neovius, B 44, 1084 [1911], Seer, M 33, 535 [1912].
- 6) Gabriel u. Colman, B 33, 997 [1900]; B 35, 2426 [1902].
- 7) S. Gabriel u. E. Leupold, B 31, 1159 [1898].
- 8) B 47, 292 [1914].
- 9) Liebermann u. Flatow, B 33, 2433 [1900].
- 10) Salicz., piem., S. Skraup u. K. Böhm, „Zur Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe“, B 59, 1007 [1926].
- 11) B 30, 386 [1897].
- 12) B 26, 2582 [1893].
- 13) B 31, 1162 [1898].
- 14) B 31, 1286 [1898].
- 15) Salicz. Th. Posner u. R. Hofmeister, B 59, 1829 [1926].
- 16) Skat., piem., D. Radulescu u. Gh. Georgiu: Über glatt verlaufende Ring-Erweiterungen von Indandion- zu Dioxynaphtalin-Derivaten, B 60, 186 [1927].

- 17) Salidz., piem., Th. Posner u. R. Hofmeister: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, VII: Vorläufige Mitteilungen über die Konstitution des Küppenfarbstoffs Indigogelb 3 G Ciba, B 59, 1827 [1926].
- 18) Gabriel u. Leupold, B 31, 1283 [1898].
- 19) Ed. Braun, B 28, 1388 [1895].
- 20) M. Jonescu, B 60, 1231 [1927], 14. piez.
- 21) C 1926 I, 3524.
- 22) B 60, 465 [1927], 39. piez.
- 23) A 392, 286 [1912].
- 24) l. c. 322. l. p.
- 25) W. M. Fischer u. G. Wanag, A 489, 97 [1931].
- 26) A. 252, 77 [1889].
- 27) Salidz., piem., M. Jonescu, B 60, 1228 [1927], kā arī prof. W. M. Fischer'a diplomandu Jakobsona [1925], Kalniņa [1927] un Priedītes [1928] darbus.
- 28) B 47, 477, 2374 [1914]; B 43, 1533; 2940 [1910].
- 29) Salidz., piem., V. Fišera doktordisertāciju: Waldemar Fischer: „Über die Kinetik der Bildung und Verseifung von Salpetrigsäureestern.—Über Tris- und Oxytris-Diketohydrinden“. Leipzig 1908, vai arī A. Hantzsch und Waldemar Fischer: Über Tris- und Oxytris-Indandion, A 392, 328 u. c.
- 30) W. Wislicenus u. H. Schlichenmaier, A 460, 278 [1928].
- 31) Th. Posner, B 59, 1827 [1926].
- 32) A 343, 354 [1905].
- 33) A. Hantzsch u. J. Zortman, A 392, 325.
- 34) E. Hoyer, B 34, 3269 [1901].
- 35) B 40, 2404 [1907].
- 36) B 63, 762 [1930]; sk. arī B 63, 1264 [1930].
- 37) B 63, 566 [1930]; sk. arī F. Arndt, B 63, 1180 [1930].
- 38) Salidz., piem., Meyer-Jacobson II, III, 286. l. p.
- 39) Ferdinand Henrich, Theorien der organischen Chemie, 5. Aufl., 337. l. p.; tāpat B. M. Busch, B 45, 75 [1912]; Stoermer u. Oehlert, B 55, 1232 [1922] u. d. c.
- 40) G. Kortüm, Z. f. angew. Ch., 43, 345 [1930].
- 41) Salidz. E. Bergmann u. J. Hervey, B 62, 893 [1929].
- 42) B 58, 1075 [1925].
- 43) B 20, 593 [1887]; A 246, 347 [1888].
- 44) A 252, 73.
- 45) B 30, 385 [1897].
- 46) A 252, 76.
- 47) 1926. g. diplomdarbs.
- 48) B 60, 473 [1927].
- 49) Latv. Univ. raksti XX, 453 [1929].
- 50) Pagatavots pēc E. Hoyer'a, B 34, 3273 [1901]; sk. arī W. Wislicenus u. A. Kötze, A 252, 78.

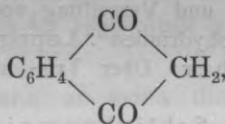
Iesniegts fakultātei 1931. g. 16. septembrī.

Über die Oxydation der reaktionsfähigen Methylengruppe

G. Wanag

Zusammenfassung.

Unter den Oxydationsprodukten des Indandions,



könnte man unter anderen auch $\begin{array}{c} \text{CO} \qquad \qquad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}-\text{HC} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \qquad \qquad \text{CO} \end{array}$ und

$\begin{array}{c} \text{CO} \qquad \qquad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \qquad \qquad \text{CO} \end{array}$ erwarten. Bei der Oxydation mit Blei-

dioxyd in organischen Lösungsmitteln treten jedoch weder diese, noch andere in der Literatur beschriebene Oxydationsprodukte auf, sondern es entstehen einige schwer zu isolierende Stoffe und eine schwarzviolette kristallinische Substanz. Es wird bewiesen, dass Indandion sich zu Bindon (VII) kondensiert, welches seinerseits bei der Oxydation das oben genannte violette Produkt — trans-Bisbindonylen (XI) gibt. Der Hauptteil dieser Arbeit ist der Aufgabe gewidmet, die Eigenschaften und die Struktur dieser Substanz näher zu untersuchen.

Das trans-Bisbindonylen ist autoxydabel, besonders bei Gegenwart einiger Stoffe, wie Brom, Schwefelsäure u. a. Das Oxydationsprodukt ist gelbes trans-Dioxydo-bisbindonylen (XVII). Durch Umgruppierung der konjugierten Doppelbindungen des Bisbindonylens

könnte ein neuer sechsgliediger Ring gebildet werden, wobei man ein Derivat des Cyclohexadiens erhielte. Es ist jedoch nicht gelungen ein solches „Cyclobisbindonylen“ (XII) direkt zu gewinnen. Dagegen ist aus Cyclo-bisbindonylen, durch den Verlust einer Phtalylgruppe bei der Hydrolyse, das rote Phtalyl-dibenzoylen-cyclo-hexadien entstanden.

trans-Bisbindonylen gibt leicht Molekülverbindungen mit 1 Mol. Chloroform und $\frac{1}{6}$ Mol. Pyridin. Diese Molekülverbindungen haben im allgemeinen die Eigenschaften des reinen trans-Bisbindonylens, nur bei der Einwirkung von Alkalien ist ein scharfer Unterschied zu bemerken. Schon sehr verdünnte Natronlauge reagiert nämlich mit den Molekülverbindungen des trans-Bisbindonylens unter Aufspaltung zweier fünfgliedrige Ringe (XVI), während sie auf reines trans-Bisbindonylen ohne Einwirkung ist. Reines trans-Bisbindonylen kann nur mit alkoholischer Natronlauge aufgeschlossen werden.

Konz. Schwefelsäure lagert Wasser an die Doppelbindungen des trans-Bisbindonylens, unter Bildung des Trihydrats des trans-Bisbindonylens (XXII), an. Dieses Trihydrat ist recht wenig beständig, es verliert leicht ein Mol. Wasser und gibt ein Dihydrat (XXIII). Auch dieses ist ziemlich unbeständig: es wird leicht durch den Luftsauerstoff oxydiert und geht unter Abspaltung von Wasser in trans-Dioxydo-bisbindonylen über.

trans-Bisbindonylen und trans-Dioxydo-bisbindonylen sind beide sehr beständig gegen abbauende Oxydation: in den Reaktionsprodukten kann man mit geringen Ausnahmen nur Phtalsäure feststellen. Dagegen kann man die beiden genannten Produkte durch Alkalien aufspalten, wobei aus trans-Bisbindonylen die violettrote Säure XVI („trans-Säure“), aus trans-Dioxydo-bisbindonylen — die gelbe „trans-Dioxydo-Säure“ XVIII entsteht. Die gelbe Säure bildet sich auch leicht aus der violettroten bei der Oxydation (auch mit Luftsauerstoff).

Die trans-Säure addiert leicht ein Mol. Brom; das gewonnene Dibromid ist unbeständig und verliert alles Brom, wobei grünes cis-Bisbindonylen (XX) zurückbleibt. Dieses ist nicht autoxydabel, sondern geht in Lösungen leicht und quantitativ in trans-Bisbindonylen über. Bei der Einwirkung von wässrigen Alkalien wird das cis-Bisbindonylen unter Bildung der trans-Säure aufgespalten. Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom spaltet sich das cis-Bisbindonylen in zwei Molekeln des Dibrombindons (XXXII).

In ätherischer Lösung geht die trans-Säure leicht in die isomere „Pseudo-trans-Säure“ (XXVI) über, welche leicht ein Mol. Wasser verliert und das Monohydrat des trans-Bisbindonylens liefert (XXVIII). Dieses seinerseits verliert noch die letzte Molekel Wasser und geht in trans-Bisbindonylen über. Alle diese Stoffe sind sehr unbeständig und konnten in analysenreinen Zustande nicht gewonnen werden.

Das trans-Bisbindonylen und trans-Dioxydo-bisbindonylen, sowie die zugehörigen Säuren sind leicht hydrierbar. Die Hydrierungsprodukte kristallisieren sehr schlecht. Zinkstaub und Eisessig hydrieren alle drei Äthylendoppelbindungen der beiden genannten Säuren. Die gewonnenen hydrierten Säuren sind jedoch nicht völlig identisch; es kann sein, dass sie sterische Isomere darstellen. Dagegen ergibt Natriumamalgam bei beiden Säuren ein und dasselbe Hydrierungsprodukt. Die Struktur dieses Produktes aufzuklären ist jedoch noch nicht gelungen.

Die Richtigkeit der Struktur des Bisbindonylens wird durch die Synthese desselben aus Bindon und Dibrombindon bewiesen. Die Abspaltung des Bromwasserstoffs gelingt mit Kaliumcarbonat in Benzol, oder mit Pyridin. Im ersten Fall ist das Hauptprodukt der Reaktion cis-Bisbindonylen, im zweiten — trans-Bisbindonylen mit schlechter Ausbeute, weil der grösste Teil des Bindons und Dibrombindons sich mit Pyridin zu einem braunen noch wenig untersuchten Stoffe kondensiert, welcher in verschiedenen Lösungsmitteln fuchsinrote Lösungen gibt.

Pädagogische Prinzipien in der Maschinenteknik für Chemiestudierende

von Prof. Dr. C. Blacher

In den „Acta Universitatis Latviensis“*) habe ich öfter darüber berichtet, wie ich mich bemühte in der chemischen Fakultät die chemisch-technischen Fächer derart auszubauen, dass sie den Studierenden denktechnisch entwickeln und zugleich für die Praxis vorbereiten sollten. Am meisten Schwierigkeiten traten mir bei meinen Bemühungen in den maschinentechnischen Fächern, im besonderen in der sogenannten speziellen Maschinenkunde für Chemiker entgegen. Nebenbei möge bemerkt werden, dass das ehemalige Rigasche Polytechnikum eine der ersten Hochschulen — wenn nicht die erste Hochschule — gewesen ist, welche dieses Fach obligatorisch einführte. Es ist der Anregung von Prof. Glasenapp zu verdanken, dass dieses Fach in das Programm eingeführt wurde. Die Ausarbeitung desselben übertrug man mir, als ich als junger Dozent im Jahre 1897 meine Vorlesungen begann. Die ganze Zeit über habe ich dieses Fach gelesen und es beim Zusammenlegen verschiedener Fächer in das jetzt von mir gelesene Hauptfach — die technischen und wirtschaftlichen Grundlagen der chemischen Industrie — hineingestellt. Ich muss jedoch gestehen, dass ich noch jetzt mit den Prüfungsergebnissen nicht sehr zufrieden bin, was natürlich nicht allein den Studierenden als Schuld angerechnet werden kann. Soviel ich aus den in den letzten Jahren ins Ausland unternommenen Studienreisen und auch aus der Literatur entnommen habe, hat dieses Fach auch in den ausländischen Hochschulen noch keine endgiltige Form angenommen. In den letzten Jahren hat sich nun bei mir eine Lösung gefunden, die vielleicht für sich einen Anspruch auf Interesse erheben

*) Acta IV, 1922; IX, 1924; XV, 1926, S. 479; XVI, 1927; XX, 1929, S. 275.

könnte. Wenn ich diese Methode im folgenden schildere, so berühre ich damit nicht eine spezielle enge pädagogische Frage, sondern ich möchte sagen ein Problem, das auch für die ganze lettländische Industrie eine gewisse Bedeutung hat. Beobachtungen aus der Praxis haben mir gezeigt, dass in unserer Industrie die schöpferische Tätigkeit der Techniker und Ingenieure sich noch nicht konsolidiert hat und noch sehr vieles zu wünschen übrig lässt. Ich gedenke dieses Gebiet in einem besonderen Vortrage in der Lettländischen Chemischen Gesellschaft zu behandeln*). Es handelt sich hier natürlich um einen ganzen Fragenkomplex, in welchen die allgemeine Frage der zweckmässigen Ausbildung der technischen Chemiker keine geringe Rolle spielt, und zwar die Frage der Vorbereitung der Chemiker für die praktische Tätigkeit, die gerade der Ausgangspunkt unserer Betrachtung war. Mir scheint, dass die Maschinenfächer im allgemeinen und das in Rede stehende Fach besonders geeignet sind, die Klarheit im Denken und Konstruieren auszubilden.

Man könnte hier auch von dem Beobachten und Experimentieren sprechen. So habe ich jedenfalls entsprechend meinen Darlegungen in meinem Buche „Vom Laboratoriumspraktikum zur praktischen Wärmetechnik“ die diesbezüglichen Aufgaben definiert. Das Buch führt den Untertitel: „Eine Art Lehrbuch für technisches Experimentieren, Beobachten und Denken in der Energienutzung“. Was die Energienutzung anbetrifft, so habe ich mich dort bemüht, durch maschinentechnische Aufgaben das Beobachten und Experimentieren in diesem Gebiet zu entwickeln (Aufgaben 12—14). Neuerdings ist eine weitere Aufgabe ausgearbeitet worden, und zwar die Bestimmung der Bilanz eines grösseren Heissluftmotors, durch den elektrische Energie erzeugt wird, unter Verwendung eines Indikators und anderer Messapparate. In demjenigen Teil, der die spezielle Maschinenkunde für Chemiker betrifft, existiert jedoch noch kein Praktikum, wohl aber sind Anfänge dazu vorhanden, insofern als in dem kleinen Holzgebäude, im früheren Maschinenhause des Laboratoriums, wo das eben erwähnte Praktikum neu eingerichtet wird, auch ein Raum vorhanden ist, wo Filterpresse, Zentrifuge, hydraulische Presse aufgestellt sind und noch andere Spezialapparate aufgestellt werden können, sodass hier auch das Experimentieren und Beobachten in

*) Am 6. Okt. 1931 regte ich die Frage einer Gründung eines technischen Uebewachungsvereins im Technischen Verein an.

diesem Gebiet geübt werden könnte. Eben interessiert uns aber nur das anschauliche und konstruktive Denken.

Das Fach „spezielle Maschinenkunde für Chemiker“ wurde noch so vorgetragen, dass auf der Tafel die hauptsächlichsten Apparate, soweit es unter den herrschenden Umständen ging, aufgezeichnet wurden. Bei der Prüfung verlangte man von den Studierenden eine solche Zeichnung, wobei sie beweisen sollten, dass sie in den Sinn der Apparatur eingedrungen waren. Hier stellten sich nun ausserordentliche Schwierigkeiten ein, wenn man dieses Fach vom streng pädagogischen Gesichtspunkt betrachtete. Ja, auch für den Vortragenden war es nicht leicht, flüchtige Skizzen befriedigten natürlich nicht. Zeichnungen dagegen, die die genau durchkonstruierte Apparatur wiedergaben, nahmen viel Zeit weg, waren auch meistens garnicht zu erhalten. Die ganze Sache machte einen unbefriedigten Eindruck. Wie erwähnt, hat sich bei mir in den letzten Jahren etwas anderes herausgebildet. Ich begann nämlich die Apparate einfacher zu zeichnen, sie aber dabei gut durchzukonstruieren. Zu Anfang vorigen Lehrjahrs hatte sich die pädagogische Idee — wenn ich so sagen kann — durchgerungen und trage ich dieses Fach in folgendem systematischen Aufbau vor. Die Erklärung jeder speziellen Maschine und jeder Apparatur wird nach einem bestimmten Schema systematisch aufgebaut:

1. Die Grundidee.
2. Ihre elementare Realisierung.
3. Die konstruktive Ausgestaltung und theoretische Begründung.
4. Die praktischen Daten.

Unter Grundidee verstehe ich die von allem konstruktiven Beiwerk befreite Darstellung der Grundprozesse. Ein Beispiel: Ein Steinbrecher besteht aus: Brechmaul, Excenter, Hauptwelle. Diese Grundbestandteile in Form einer rohen Skizze organisch an einander geknüpft, wie in Abb. 1 zu sehen, stellen die Grundidee dieser Maschine dar. Natürlich ist es nicht immer leicht festzustellen, was man zur Grundidee und was man zur konstruktiven Ausgestaltung rechnen soll. Als Beispiel diene die Filterpresse. Ich würde mich auf den Standpunkt stellen, dass die Grundidee aus dem Nebeneinander einer grossen Anzahl von Filterflächen besteht, wobei diese kleinen Flächen, die zusammengelegt eine sehr grosse Fläche bilden, senkrecht nebeneinander gestellt sind. Es wäre also eine Intensifizierung

(Verdichtung) im Raume die Grundidee, die etwa durch die Skizze in der Abb. 4 veranschaulicht werden könnte. Das Schwergewicht legte ich auf die elementare Realisierung. Abb. 1 zeigt z. Bsp. die elementare Realisierung eines Steinbrechers. Ich fasse diese elementare Realisierung wie folgt auf: Wir müssen von dem Standpunkt ausgehen, dass der Chemiestudierende wohl bis auf seltene Ausnahmen nicht imstande ist, bei der Realisierung der Grundidee bereits derart das entsprechende Material zu wählen und die Konstruktion derart aufzubauen, dass die so entstandene Maschine allen Ansprüchen gerecht wird. Er wird kaum die Metalle nach ihren verschiedenen Eigenschaften richtig verteilen können: Hartguss, Gusseisen, Stahl, Kupfer, Messing u. dergl. Ebenso wird er kaum imstande sein, die Konstruktion so zu wählen, dass bei voller Beanspruchung der Konstruktionsteile ein Minimum an Metall und damit die möglichste Ersparnis erzielt wird, garnicht daran zu denken, dass die Maschine so ausgebaut werden soll, dass sie leicht zu reparieren ist, einzelne Teile auszuwechseln sind und dass sie Betriebstechnisch einen vollkommenen Typus darstellt. Das sind wohl auch die Gründe, weshalb die Studierenden nicht imstande sind, die Maschine in der Prüfung technisch richtig wiederzugeben. Ja, man kann es auch garnicht von ihnen verlangen. Infolgedessen entstehen kuriose Gebilde, die man kaum als das Abbild einer Maschine erkennen kann. Wem konstruktives Gefühl und Vorstellungsvermögen abgehen, der zeichnet Gebilde auf, die mehr Abbildungen eines biologischen Atlas ähneln und nicht einem auf streng mathematischer Grundlage gewachsenen Aufbau. Aus dieser Situation, die durch den eben geschilderten Parallelismus am besten gekennzeichnet wird, muss ein Ausweg gefunden werden. Dieser Ausweg ist in dieser Schilderung bereits enthalten. Kann man von den Studierenden die erwähnten Spezialkenntnisse nicht fordern, wohl aber Verständnis für die Grundidee der Apparatur, konstruktives Denken und klare Vorstellung, so müsste der Versuch gemacht werden, einen pädagogischen Zwischen- oder, sagen wir, ein Pseudoapparat zu schaffen, der, sozusagen, in Abstraktion der Idee betriebsfähig ist. Abb. 1 stellt eben solch einen Steinbrecher dar. In ihm ist z. B. anstatt eines konstruktiv durchgebildeten Schwungrades eine einfache Scheibe verwandt, die Lager sind nur in ihren Hauptfunktionen erkenntlich, das Gehäuse ist nur soweit ausgestaltet, als es seinem Zweck, die verschiedenen Mechanismen zu tragen, entspricht. Der Exzenter ist nur in seiner funktionellen Eigentümlich-

keit wiedergegeben. Das Einstellen der Dimensionen des Mauls, ebenso andere Feinheiten sind weggelassen. Man könnte es sich so denken, dass man solch ein Gebilde aus Holz herstellt und weiche leicht

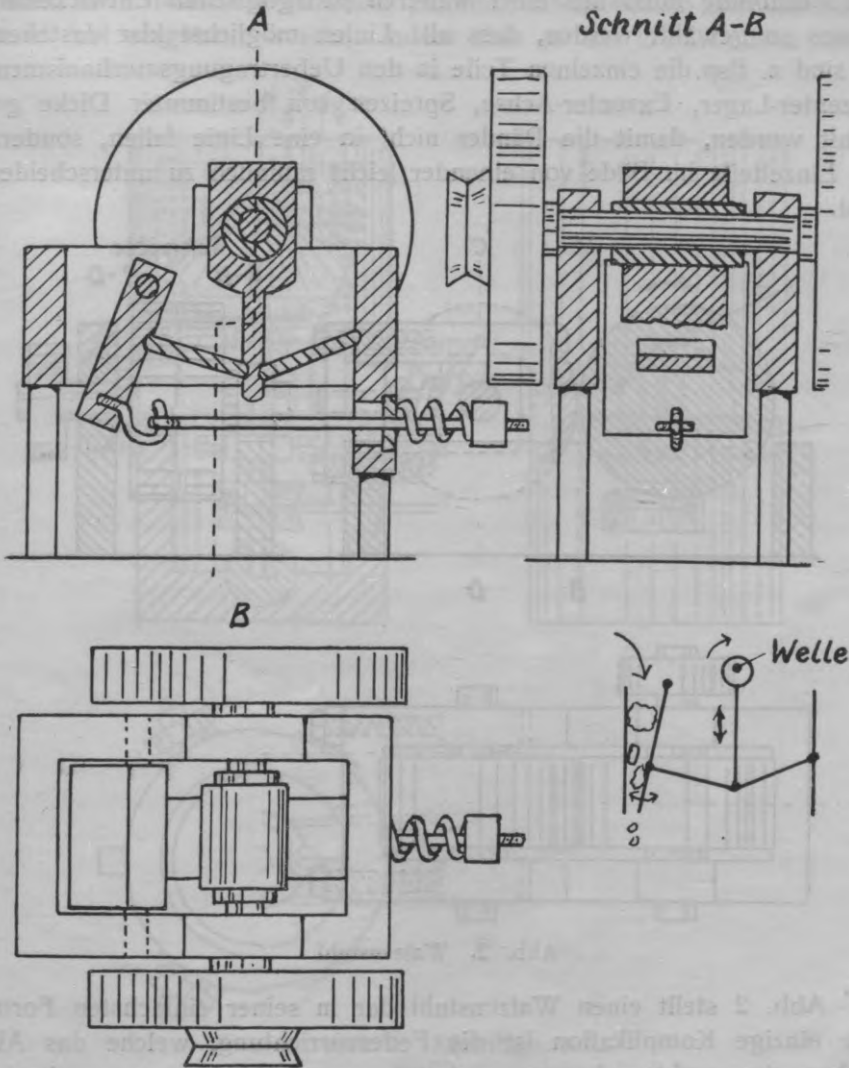


Abb. 1. Steinbrecher. Unten rechts die Grundidee.

bröckelnde Klumpen eines beliebigen Materials ins Maul schüttet, um die Funktion zu zeigen. Gehen diese Prozesse und die Bewegungen klar vor den Augen und Sinnen des ange-

henden Technikers vor sich, so wird er imstande sein, sich darauf stützend, die konstruktive Durchbildung auch in einer komplizierteren Apparatur zu verstehen. Die Zeichnung muss aus einer weiteren pädagogischen Entwicklung heraus so gewählt werden, dass alle Linien möglichst klar dastehen. So sind z. Bsp. die einzelnen Teile in den Uebertragungsmechanismen: Exzenter-Lager, Exzenter-Achse, Spreizen von bestimmter Dicke gewählt worden, damit die Ränder nicht in eine Linie fallen, sondern die Einzelteile im Bilde von einander leicht räumlich zu unterscheiden sind.

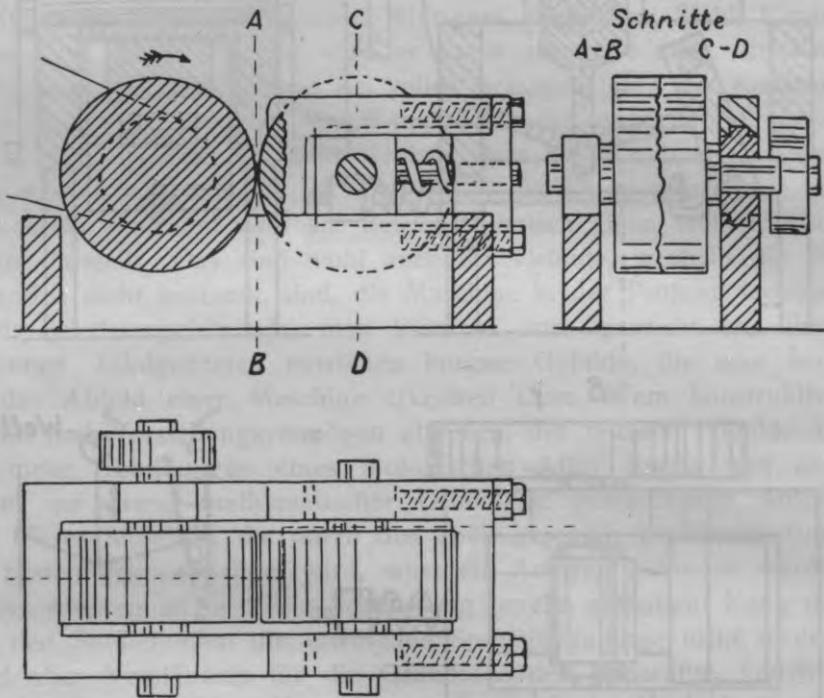


Abb. 2. Walzenstuhl.

Abb. 2 stellt einen Walzenstuhl dar in seiner einfachsten Form. Die einzige Komplikation ist die Federvorrichtung, welche das Abrücken des rechten Lagers gestattet, wenn ein grosser zu harter Gegenstand die Walze passiert. Auf Abb. 3 sieht man eine Zentrifuge; man möchte sagen, in einer etwas naiven Form, aber die Grundidee ist vorhanden, und das ist schliesslich die Hauptsache. Der mit dem Siebzylinder rotierende Konus besorgt die Verteilung

des Materials auf dem Siebblech der bereits in Drehung befindlichen Zentrifuge. Falls die Verteilung nicht gleichmässig genug erfolgt ist, wird die Schwerpunktsaxe mit der natürlichen Axe nicht zusammenfallen, d. h. letztere wird etwas pendeln; infolgedessen darf das Lager nicht fest eingebaut werden. Indem man es auf Gummipuffer stützt,

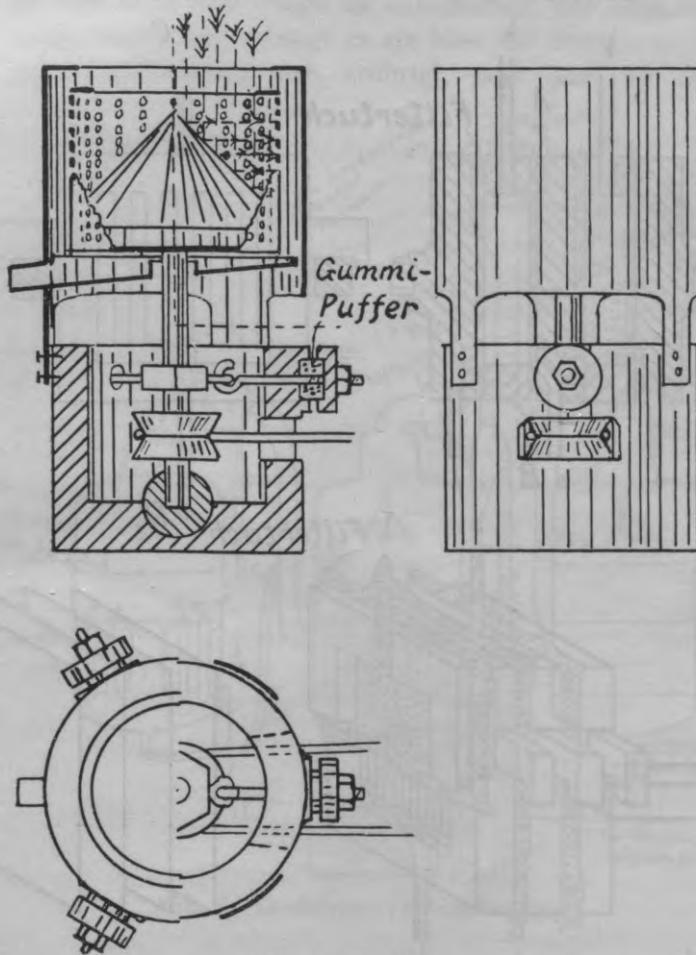


Abb. 3. Zentrifuge.

gibt man ihm die Möglichkeit einer leichten exzentrischen Bewegung. Wie man aus der Zeichnung ersieht, besteht der untere Teil aus massivem Material; der obere Zylinder ist an den unteren gewissermassen angenagelt. Natürlich muss streng verlangt werden, dass bei

diesem einfachen Apparat der Studierende beim Zeichnen über jede kleinste Linie sich Rechenschaft gibt. Es wäre natürlich denkbar, solch ein auseinandernehmbares Modell zu konstruieren.

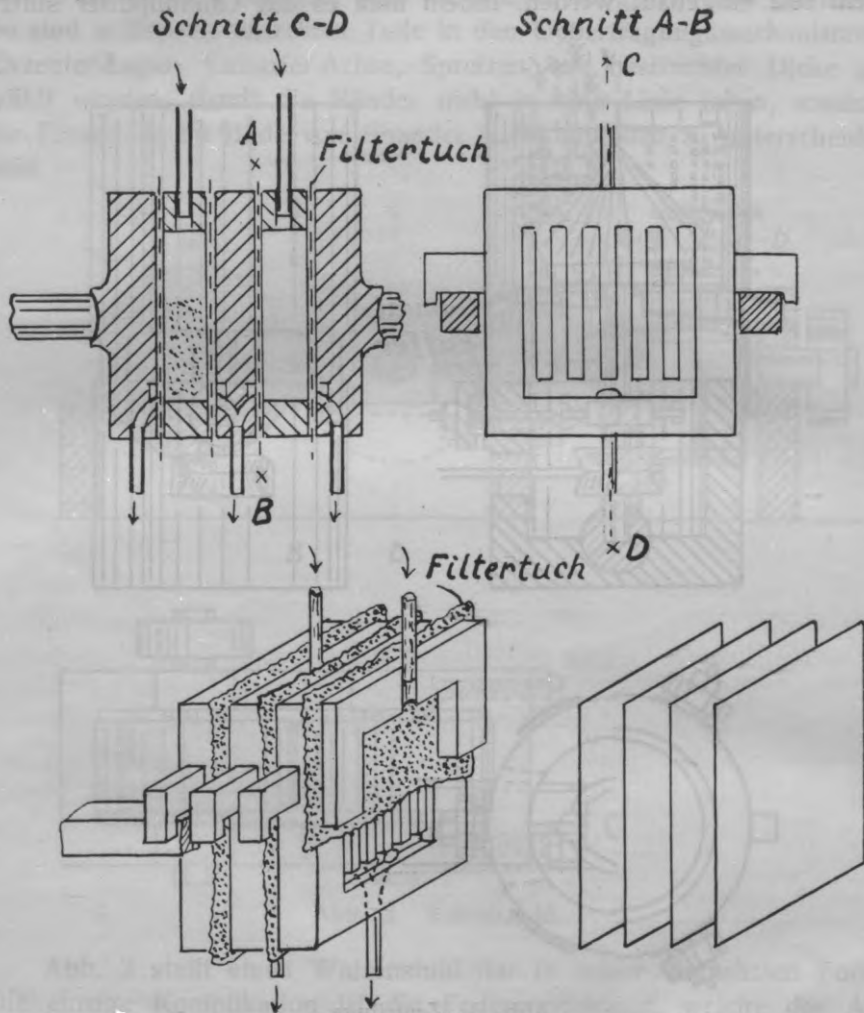


Abb. 4. Filterpresse.

Auf Abb. 4 ist die Idee einer Filterpresse elementar realisiert. Als Vorbild ist eine Laboratoriums-Filterpresse genommen worden, wie sie von den betreffenden Firmen geliefert wird. Es ist nur noch eine Vereinfachung vorgesehen, indem das zu bearbeitende Material

nicht durch einen Kanal eintritt, sondern durch Röhren in die Rahmen geführt wird. Hier ist zugleich ein Beispiel einer axonometrischen Darstellung (unten links) angefügt, die ja in pädagogischer Beziehung wichtig ist, weil sie die Studierenden zwingt, noch bewusster konstruktiv zu schaffen.

Es ist nun noch eine Frage zu entscheiden, wie weit man diese Skizzen ausgestalten soll; genügt es sie bloß mit Pfeilen zu versehen, sodass jede Beschreibung sich erübrigt, oder aber ist es zweck-

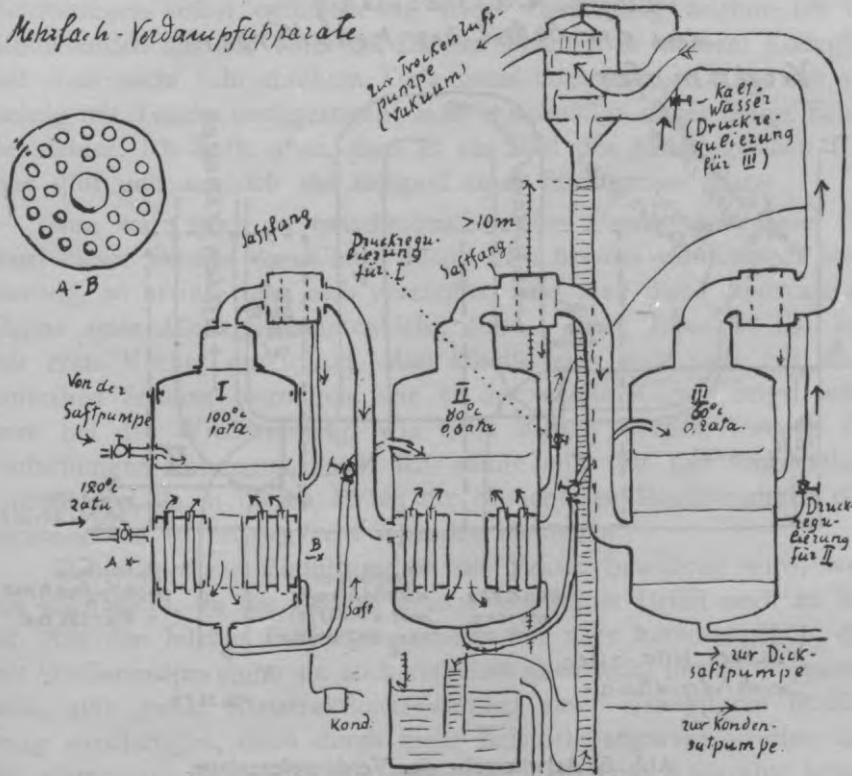


Abb. 5. Dreikörper-Verdampfanlage.

mässiger, einige Bezeichnungen hinzuzufügen, wobei — es ist vielleicht mein persönlicher Geschmack — ich das Einstellen von Buchstaben, denen eine unter der Zeichnung befindliche Erklärung entspricht, möglichst vermeide, sondern die Bezeichnungen direkt in die Figur hineinschreibe. Ich gehe von der Ansicht aus, dass überall, so auch hier, Zeit gespart werden muss; man braucht sich dann nicht

die Bezeichnungen zu den Buchstaben auf der Figur aufzusuchen, sondern hat bei dem betreffenden Teil der Darstellung sofort die Erklärung. Freilich muss man soweit konstruktives Gefühl und Orientierungsvermögen voraussetzen, dass selbstverständliche Dinge nicht hineingeschrieben werden brauchen. Steht z. Bsp. bei Abb. 1 das Schema unten rechts nebenbei, so ist in der Zeichnung nichts mehr hinzuzufügen.

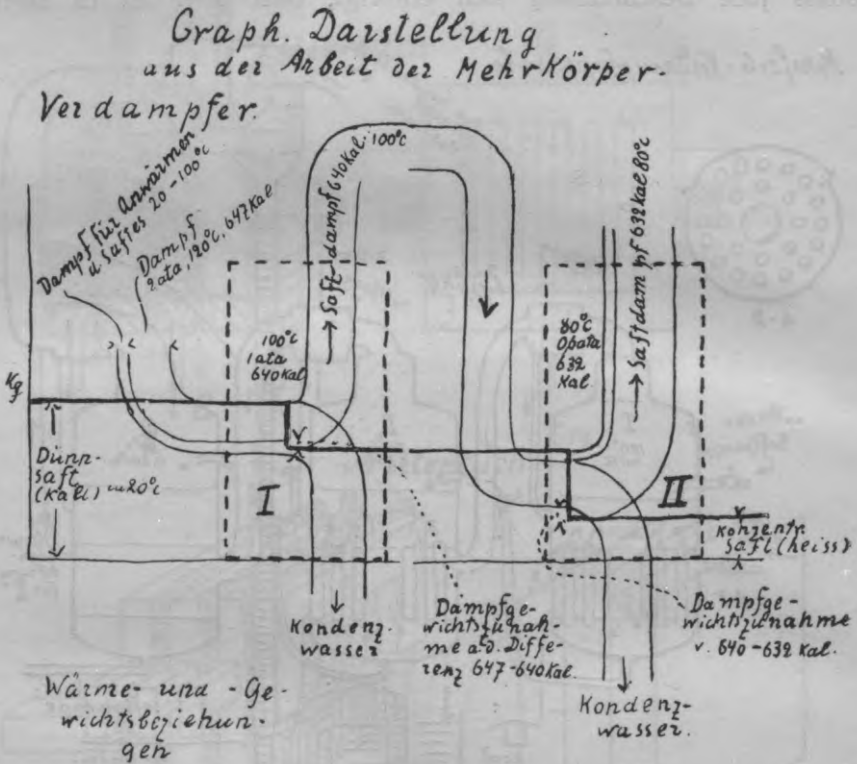


Abb. 6. Arbeitsweise der Verdampferanlage.

Zu dem Fach spezielle Maschinenkunde für Chemiker gehört eine Reihe von mehr oder weniger komplizierten Apparaten. Auch hier hat es pädagogisch keinen Sinn, den Studierenden gewissermassen Konstruktionszeichnungen zu geben. Dabei ist aber eine elementare Realisierung schwer durchführbar. Man könnte sich ja denken, dass man diese Apparate aus Blech zusammenbiegt oder aus Papier zusammenklebt. Mir scheint aber, dass für diese ganze Apparatur die Darstel-

lung eines Schemas genügen dürfte, welches natürlich reichlich mit Pfeilen und Erläuterungen ausgestattet sein muss, womöglich unter Anwendung von verschiedenen Farben oder verschiedenartigen Linien, um sofort die Grundidee der Apparatur erkennen zu können. Als Beispiel bringe ich 2 Seiten aus meinem Kollegheft, welches das Schema einer Drei-Körper-Verdampferanlage (Abb. 5) und die dazu gehörige graphische Erläuterung der Wirkungsweise (Abb. 6) darstellt. Es ist nicht schwer sich zu überzeugen, dass alles Erforderliche in den Zeichnungen selbst enthalten ist. Diese Darstellung zeichne ich den Studierenden auf der Tafel ab. Da das Original in meinem Kollegheft mit einer nicht sehr dunkeln Tinte gezeichnet war, so habe ich vorsichtig mit Tusche nachgezogen; man entschuldige daher einige Schönheitsfehler. Ich hoffe aber, dass es ein Bild des pädagogischen Prinzips gibt und zugleich ein Beispiel einer flüchtigeren Skizze.

Nun wäre noch zu entscheiden, welches Prinzip man beim Entwurf dieser Skizzen durchführt. Bleibt man bei der elementaren Realisierung, so könnte man sich vorstellen, dass man diese Apparate aus Pappe oder Blech zusammenklebt, bzw. -lötet. Etwa so ist links der erste Körper gezeichnet. Man könnte aber sich auch mit einem einfachen Schema begnügen, wie es der zweite Körper zeigt, wobei man bei der Wiederholung, wie beim dritten Körper, weitere Vereinfachungen anbringen kann. Ich würde mich für das Schematische entscheiden, da in diesen Fällen die elementaren Realisierungen doch nichts etwas so rechtes echt lebendes darstellen.

Wie sich diese Einführung in die Praxis bewähren wird, weiss ich noch nicht, da die Zeit zu einem endgiltigen Urteil noch zu kurz ist. Aus den letzten Prüfungen scheint mir aber hervorzugehen, dass die Studierenden, wenn sie auch vielleicht noch nicht imstande gewesen sind, eine ganze Konstruktionszeichnung einer elementaren Realisierung anzufertigen, doch durch diese Beispiele angeregt worden sind, die elementare Grundidee aus einer komplizierteren Apparatur herauszuholen und sie klarer darzustellen, als bisher.

Der Fakultät vorgelegt den 14. Oktober 1931.

Paidagōgiskie principi ķīmiku mašintehnikas studijās

K. Blachers

Kopsavilkums.

Ķīmijas tehnoloģijas studentiem, kas stipri apgrūtināti ar citiem mācības priekšmetiem, reti ir iespēja iepazīties ar ķīmiskās rūpniecības specialajām mašinām tā, lai varētu iedziļināties to konstrukcijas un izveduma idejās un pārbaudījumos skaidri un sīki uzzīmēt mašinas.

Tādēļ, man šķiet, būtu ieteicams vienkāršības dēļ izlobīt un iekārtot paidagoģiskā sistēmā tikai attiecīgo mašīnu vai aparātu galvenās pamatidejas.

Tādā kārtā priekšmetu „ķīmiskās rūpniecības speciālās mašīnas“ varētu izveidot šādi: būtu jāattīsta pēc kārtas:

- 1) pamatideja,
- 2) viņas vienkāršākais realizējums,
- 3) konstruktīvais izpildījums un teorētiskais pamatojums,
- 4) praktiskie darbi.

Akmeņlauzēja pamatideja ir attēlota 1. zīm., filtrpreses — 4. zīm. Elementāro realizējumu var iedomāties kā mašīnas, varētu teikt, naivu izpildījumu, gandrīz kā rotaļlietiņu, kur citiem mērķiem domātas konstrukciju daļas neaizsedz pamatideju.

1. zīm. rāda šādu akmeņlauzēju, 2. zīm. — valču, 3. zīm. — centrifugas un 4. zīm. — filtrpreses vienkāršo realizējumu. Attiecoties uz ķīmisko aparāturu, varētu atmest vienkāršā realizējuma ideju, kā tas 5. zīm. pa kreisi vēl piepatūrēts, un pāriet uz vienkāršu shematisku attēlojumu, kā tas parādīts tai pašā zīmējumā pa labi.

Protams, siltumtechniskiem un enerģētiskiem pamatiem jābūt, pēc iespējas, attēlotiem, kā tas, piemēram, parādīts 6. zīmējumā.

LU bibliotēka



220040867

134420

50-

PLU
144K

LŪR ķīm. II	AUL chem. II
Nr. 4. G. Vanags. Aktivās metilengrupas oksidēšana	153
Über die Oxydation der reaktionsfähigen Methylengruppe	228
Nr. 5. C. Blacher. Pädagogische Prinzipien in der Maschinenteknik für Chemiestudierende	231
Paidagōģiskie principi ķīmiku mašinteknikas studijās	240b