

következésképpen fejezhető ki:

$$[S] = \frac{[S]_0 + [H_2]_0 + \frac{1}{2}([Co]_0 - [Co]) - \frac{n_\tau}{v}}{1 + K_c \frac{k_1}{k_2} [Co]} \quad (44)$$

Mivel rendszerünk az egyensúlytól eléggé távol van, az (1) a reakció sebessége jobbról-balra elhanyagolható. Ez azt jelenti, hogy (44)-ben $[Co]$ a következőképpen helyettesíthető¹⁵:

$$[Co] = \left(\frac{W_{st.}}{k_a [H_2]_0} \right)^{1/2} \quad (45)$$

tehát $[S]$ aktuális értéke n_τ/v , a τ időponthoz tartozó szorpcióssebesség (W_τ), valamint $K_c k_1/k_2$ ismeretében kiszámítható. A pillanatnyi $[S]$ érték birtokában (11)-ből $[CoH]$ -t is megkaphatjuk. Az így kiszámított koncentrációk szorzatával osztva a τ időponthoz tartozó W_τ szorpcióssebességet, k_1 -hez jutunk [l. a (2) egyenletet]. Amennyiben az így kapott k_1 értékek megegyeznek ezen állandó más úton meghatározott értékével, úgy eljárásunk helyes volt és demonstráltuk, hogy mérési eredményeink összhangban vannak az (1) mechanizmussal. A fenti számítások eredményeit a mérések körülményeivel együtt a 3. táblázatban látjuk. A W_τ -értékeket érintő szerkesztéssel határoztuk meg.

Az utolsó oszlop adataiból látható, hogy k_1 jól egyezik a korábbiak során kapott értékekkel. Az átlagérték körüli szórás itt kétszer annyi, mint az 1. táblázatban. Ez valószínűleg az érintő szerkesztés bizonytalanságával függ össze.

A bemutatott mérési eredmények alapján megállapítható, hogy az (1) reakciómechanizmus ezekkel több oldalról bizonyíthatóan összhangban van.

¹⁵ L. I. Simándi, F. Nagy and É. Budó: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., (megjelenés alatt).

Az (1) mechanizmus és a rendelkezésre álló néhány irodalmi adat összevetésére vonatkozólag I. e sorozat I. részét¹.

Kísérleti rész

Az előző közleményünkben leírt vegyszereket és kísérleti technikát alkalmaztuk¹.

Összefoglalás

Szorbinsav homogén katalitikus hidrogénezésének kinetikáját vizsgáltuk pentaciano-kobalt(II) jelenlétében. Kimutattuk, hogy a mérések körülményei között a $Co(CN)_5^{2-}$ hidrogénfelvételi reakciója előegyensúlynak tekinthető. Kvantitatíve diszkultáltuk az előegyensúly érvényesülésének feltételeit. A rendszer kinetikai viselkedése összhangban van az előzőekben^{1, 15} feltételezett hidrogénatom-átviteli mechanizmussal.

Kinetic study of the homogeneous catalytic hydrogenation of sorbic acid in the presence of pentacyanocobaltate(II), II. The conditions under which the activation of hydrogen is a prior equilibrium. L. Simándi, F. Nagy and É. Budó

The kinetics of the homogeneous catalytic hydrogenation of sorbic acid has been studied in the presence of pentacyanocobaltate(II). It is shown that under the conditions of the experiments the reaction of $Co(CN)_5^{2-}$ with hydrogen can be regarded as a prior equilibrium. The conditions under which this is true are discussed quantitatively. The kinetic behavior of the system is consistent with the H-atom transfer mechanism proposed earlier^{1, 15}.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.
Érkezett: 1967. XII. 20.

Flavonoidok, XV.*

A 4-amino-flaván reakcióiról és néhány új származékának előállításáról

BOGNÁR REZSŐ, L. TÓKÉS ADRIENNE és RÁKOSI MIKLÓS

A flavonoidok új típusú nitrogéntartalmú származékai közül a 4-amino-flaván (I) első szintéziséről Bognár és munkatársai számoltak be¹ 1959-ben. Ugyanezt a vegyületet később Merten és Müller más úton, a szalicilidén-biszkarbamid-sav-etilészter és sztirol kondenzációjával nyert 4-karboxi-amino-flavánból kapott 4-ftál-imido-flaván hidrazinos hasításával is előállították².

A 4-amino-flaván (I) a primer aminocsoportra jellemző reakciókat adja. Salétromossavval sztereoselektíven hidroxiszármazékká, 4 α -hidroxi-flaváná alakítható; ciánsavval flavanil(4)-karbamidot

ad, amelyből hevítéssel szimm. diflavanil(4)-karbamid nyerhető³.

Közleményünkben a 4-amino-flaván (I) aminocsoportjának egyéb átalakításairól, illetőleg további új nitrogéntartalmú származékok szintéziséről számolunk be.

A 4-amino-flavánból (I) aromás aldehidekkel etanolban melegítve a megfelelő Schiff-bázisok (II) nyerhetők. Az előállított benzálszármazékokat (Schiff-bázisokat) az 1. táblázatban foglaltuk össze.

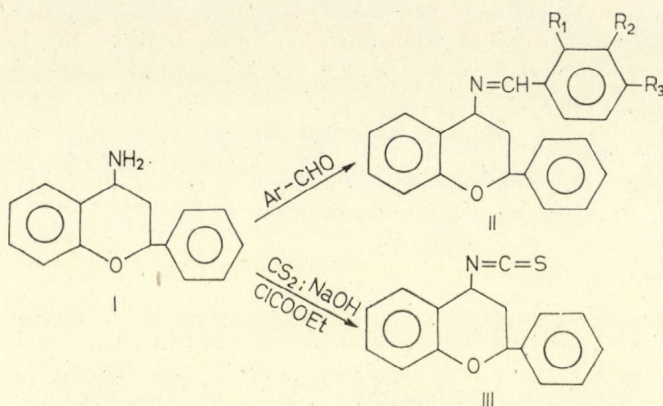
* XIV. közlemény: Liebigs Ann. Chem., 693. 225. 1966.

¹ R. Bognár, M. Rákosi, H. Fletscher, E. M. Philbin and T. S. Wheeler: Tetrahedron Letters, 1959. 4.
H. Fletcher, E. M. Philbin, T. S. Wheeler, R. Bognár and M. Rákosi: Acta Univ. Debreceniensis, VIII/4. 5. 1962.;

Magy. Kém. Folyóirat, 68. 465. 1962.

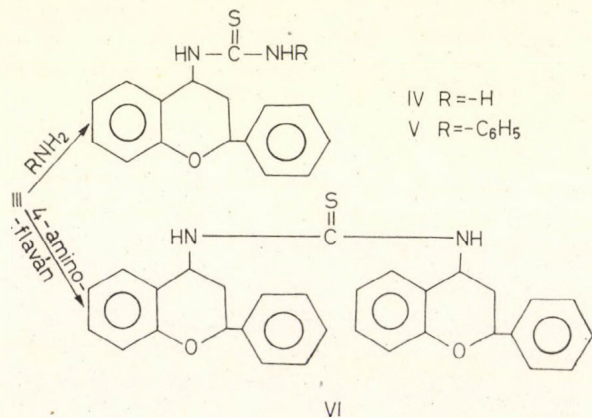
² R. Merten und G. Müller: Chem. Ber., 97. 682. 1964.

³ R. Bognár und I. Farkas: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 35. 223. 1963.

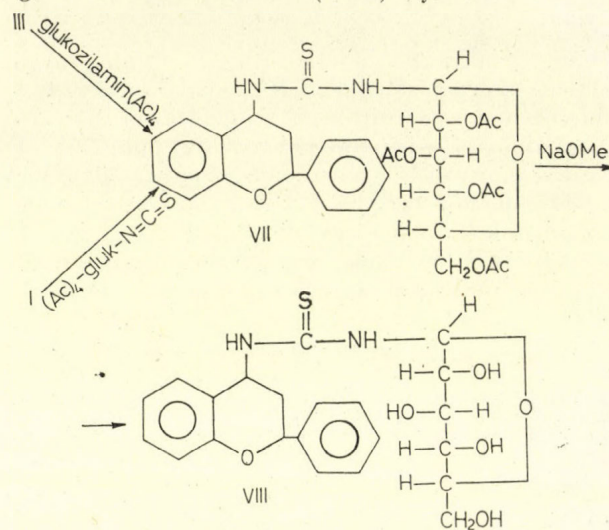


A 4-amino-flaván (I) szén-diszulfiddal flavanil-(4)-izo-tiocianáttá (III) alakítható. E vegyület igen jó kiindulási anyagnak bizonyult további új flavanilszármazékok (pl. tiokarbamidok, tioszemikarbazidok, tiouretánok stb.) előállítására.

A flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) ammóniával reagáltatva flavanil(4)-tiokarbamidot (IV) nyertünk. E vegyületet a flavanil(4)-karbamid előállításának mintájára³ 4-amino-flavánból (I) tiocian-savval nem tudtuk előállítani. A flavanil(4)-izo-tiocianát (III) és anilin reakciójával N-flavanil(4)-N'-fenil-tiokarbamidot (V) kaptunk. A flavanil(4)-izo-tiocianát (III) 4-amino-flavánnal (I) is reakcióba lép és szimm. diflavanil(4)-tiokarbamid (VI) képződik. Ez utóbbi vegyület szintén nem állítható elő hevítéssel flavanil(4)-tiokarbamidból (IV) a szimm. diflavanil(4)-karbamid előállításánál követett módon³.



A flavanil(4)-izo-tiocianát (III) 2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-aminnal addíciós reakcióba vihető és a várt N-flavanil(4)-N'-2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-tiokarbamidot (VII) adja. A vegyület szerkezetét igazolja egy másik, független szintézisút, amely szerint azonos vegyülethez (VII) jutottunk, ha a 4-amino-flavánt (I) 2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-izo-tiocianáttal reagáltattuk. A tetraacetát (VII) nátrium-metilátos elszappanosítással a szabad glükozidot, N-flavanil(4)-N'- β -D-glükózil-tiokarbamidot (VIII) nyertük.



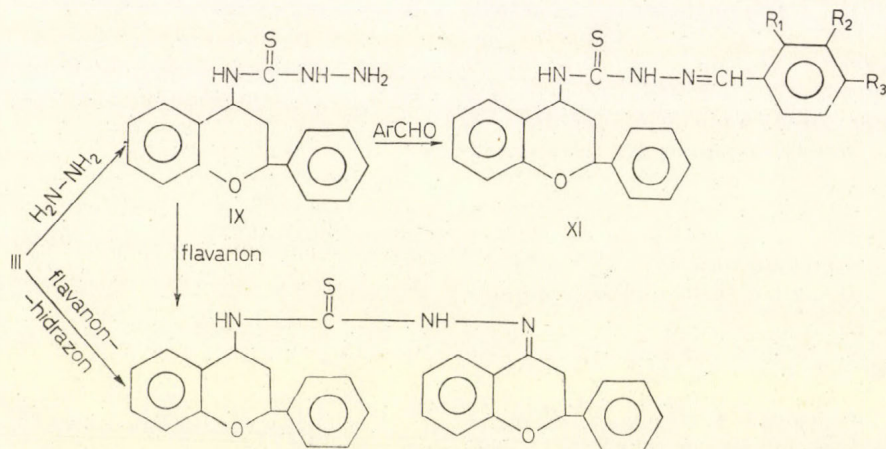
A flavanil(4)-izo-tiocianát (III) hidrazinnal 4-[flavanil(4)]-tioszemikarbaziddá (IX), flavanon-hidrazonnal⁴ flavanon-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazonná (X) alakul.

A 4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazidból (IX) aromás aldehidekkel a megfelelő aldehyd-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazonok (XI) állíthatók elő (l. a 2. táblázatot). A flavanon-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazon (X) szerkezetét igazolja, hogy 4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazid (IX) és flavanon reakciójával is előállítható.

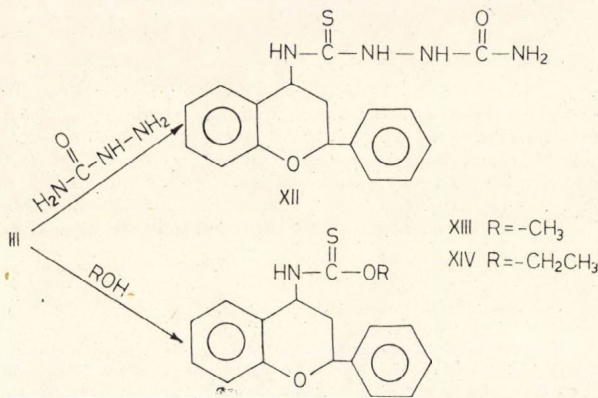
A flavanil(4)-izo-tiocianát (III) szemikarbaziddal is reagál, s ezen az úton 1-karbamoil-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazid (XII) nyerhető.

A várakozásnak megfelelően reagál a flavanil-

⁴ F. Kállay, G. Janszó and I. Koczor: Tetrahedron, 21. 19. 1965.



(4)-izo-tiocianát (III) alkoholokkal is, s így a megfelelő alkil-tiouretánok (XIII és XIV) előállíthatók.



További új származékok előállítására irányuló munkáink folyamatban vannak.

Köszönetet mondunk az analízisek elvégzéséért R. David Éva adjunktusnak és Nagygyörgy Mária technikusnak, valamint értékes segítségéért Kiss Pál vegyésztechnikusnak. Munkánk a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki.

Kísérleti rész*

4-Amino-flaván(I) és aromás aldehidek kondenzációja [Schiff-bázisok (II) előállítása]

4-Amino-flavánt (I) (2,2 mmól) és az 1. táblázatban felsorolt aromás aldehideket (2,2 mmól) absz. etanolban (20 ml) 1 órán át melegítettünk. A lehűlt oldatot vákuumban bepároltuk, a maradékot absz. etanolból kristályosítottuk. Az állandó olvadáspontig tisztított termékek kitermelése 20–46% között volt.

1. táblázat

4-Amino-flaván (I) és aromás aldehidek kondenzációjával előállított Schiff-bázisok (II), olvadáspont-értékeik és analíziseredményeik

II			Op. C°	Összegképlet	Mólsúly	N%	
R ₁	R ₂	R ₃				számított	talált
H	H	H	98,5–99	C ₂₂ H ₁₉ NO	313,4	4,47	4,42
OH	H	H	109–110	C ₂₂ H ₁₉ NO ₂	329,4	4,25	3,91
H	OH	H	154–156	C ₂₂ H ₁₉ NO ₂	329,4	4,25	4,01
H	H	OH	205–206	C ₂₂ H ₁₉ NO ₂	329,4	4,25	3,95
H	OH	OH	155	C ₂₂ H ₁₉ NO ₃	345,4	4,06	3,87
H	H	OCH ₃	149–150	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂	343,4	4,08	4,05
H	OCH ₃	OCH ₃	175	C ₂₄ H ₂₃ NO ₃	373,5	3,75	3,82
OH	OCH ₃	H	205	C ₂₃ H ₂₁ NO ₃	359,4	3,90	3,87
H	OCH ₃	OH	179	C ₂₃ H ₂₁ NO ₃	359,4	3,90	3,89
H	OH	OCH ₃	181	C ₂₃ H ₂₁ NO ₃	359,4	3,90	3,67
H	—O—CH ₂ —O—		181	C ₂₃ H ₁₉ NO ₃	357,4	3,92	3,84
H	H	Br	145–146	C ₂₂ H ₁₈ BrNO	390,3	3,59	3,57
NO ₂	H	H	134	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₃	358,4	7,82	7,86
H	NO ₂	H	159	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₃	358,4	7,82	7,81

Flavanil(4)-izo-tiocianát (III)

Metanolban (100 ml) szuszpendált 4-amino-flaván sóvas sóból¹ (10 g, 3,83 mmól) híg nátrium-hidroxid-oldattal felszabadítottuk a szabad amint (I), majd a tiszta oldathoz szén-diszulfidot (10 ml, 0,16 mól) és 50%-os nátrium-hidroxid-oldatot (15 ml) adtunk kis részletekben, miközben a reakcióelegyet állandóan kevertetve 6 órán keresztül 40–50°-on tartottuk. A képződött N-flavanil(4)-tiokarbamid-sav nátriumsójának klór-hangyasav-etilészterrel (15 ml) történő megbontásakor képződött olajos terméket éterrel

* A közölt olvadáspontok nem korrigáltak.

extraháltuk, vízzel mostuk, majd szárítás után vákuumban bepároltuk. A nyert sárga, szirupszerű anyagot petroléterből (fp.: 60–80°) kristályosítottuk. Színtelen hasábok. Hozam 3 g (29,5%), op.: 74°.

Analízis (C₁₆H₁₃NOS, 267,4):

Számított: C: 71,86%, H: 4,90%, N: 5,24%, S: 11,99%
 Talált: C: 72,01%, H: 4,97%, N: 5,20%, S: 11,92%

Flavanil(4)-tiokarbamid (IV)

Metanol (50 ml) jéghűtés közben ammóniagázzal telítettünk, majd flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (3 g) adtunk hozzá. A reakcióelegybe a termék kiválásának megindulásáig ammóniagázt vezetünk, majd egy éjszakán át jégszekrényben tartottuk. A vákuumbepárlás után kivált nyersterméket (1,55 g; 48,6%) absz. etanolból kristályosítottuk (1,3 g; 41,0%); op.: 202–203°.

Analízis (C₁₆H₁₆N₂OS, 284,4):

Számított: N: 9,85%, S: 11,28%
 Talált: N: 9,74%, S: 11,22%

N-Flavanil(4)-N'-fenil-tiokarbamid (V)

Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (1,5 g; 5,6 mmól) és anilint (0,5 g, 5,4 mmól) absz. éterben (25 ml) egy órán át forraltunk, majd a vákuumbepárlás után kapott sárga, szirupos maradékot absz. etanolból (10 ml) kristályosítottuk. A kétszeri átkristályosítás után nyert tiszta termék (0,25 g; 12,4%) 173°-on olvadt.

Analízis (C₂₂H₂₀N₂OS, 360,5):

Számított: N: 7,77%, S: 8,89%
 Talált: N: 7,51%, S: 9,07%

Szim. diflavanil(4)-tiokarbamid (VI)

a) Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (1,2 g; 4,5 mmól) és 4-amino-flavánt (I) (1 g; 4,5 mmól) absz. éterben (25 ml) fél órán át forraltunk. A forralás közben kivált kristályokat (0,6 g; 27,0%) absz. etanolból kristályosítottuk. Színtelen tük, op.: 240–241°.

Analízis (C₃₁H₂₈N₂O₂S, 492,6):

Számított: N: 5,69%, S: 6,51%
 Talált: N: 5,74%, S: 5,98%

b) Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (0,5 g) 20%-os nátrium-hidroxid-oldattal 6 órán át forraltunk. A kihűlés után kivált nyersterméket sok absz. etanolból kristályosítottuk. Színtelen, tús kristályok (0,1 g; 10,8%), op.: 236–237°. Keverékolvadáspont-csökkenést az a) úton előállított termékkel nem adott.

N-Flavanil(4)-N'-2,3,4,6-tetraacetyl-β-D-glükózil-tiokarbamid (VII)

a) 4-Amino-flavánt (I) (0,6 g; 2,65 mmól) és 2,3,4,6-tetraacetyl-β-D-glükózil-izo-tiocianátot (1,03 g; 2,65 mmól) absz. éterben 1 órán át vízfürdőn melegítettünk, majd vákuumban bepároltuk. A szilárd maradékot etanolból kristá-

lyosítottuk. 0,54 g (33,0%), op.: 215–217°. Ismételt átkristályosítással (0,4 g; 24,5%) az olvadáspontja 218–220° (etanolból). $[\alpha]_D = -16^\circ$ ($c = 0,37\%$, kloroform).

Analízis ($C_{30}H_{34}N_2O_{10}S$, 614,7):
Számított: N: 4,56%, S: 5,22%
Talált: N: 4,49%, S: 5,27%

b) Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (0,3 g; 1,13 mmól) és 2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-amint (0,4 g; 1,15 mmól) absz. etanolban 2 órán át vízfürdőn enyhén forraltunk. A reakcióelegyet vákuumban bepárooltuk, majd a maradékot kristályosítottuk. Színtelen kristályok, 0,1 g (14,5%); op.: 218–220° (etanolból). A termék az a) módon előállított tetraacetylall keverékolvadáspont-csökkenést nem adott. $[\alpha]_D = -18^\circ$ ($c = 0,37\%$, kloroform).

N-Flavanil(4)-N'- β -D-glükózil-tiokarbamid (VIII)

N-Flavanil(4) - N'-2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-tiokarbamidot (VII) (1,35 g) absz. metanolban (20 ml) oldottunk és 0,1 n nátrium-metiláttal (5 ml) 3 órán át szobahőfokon rázattuk. Az elegyet ecetsavval semlegesítettük, majd vákuumban bepárooltuk. A maradékot vízből kristályosítottuk. 0,6 g (62,0%), op.: 151–152°. $[\alpha]_D = -14,1^\circ$ ($c = 0,4\%$, absz. etanol).

Analízis ($C_{29}H_{38}N_2O_8S$, 446,5):
Számított: N: 6,27%, S: 7,18%
Talált: N: 6,24%, S: 6,93%

4-[Flavanil(4)]-tioszemikarbazid (IX)

Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (1,0 g; 3,75 mmól) hidegen absz. etanolban (10 ml) oldottunk és hozzáadtunk hidrazin-hidráttal (2 ml 72%-os; 28,8 mmól). A reakcióelegy erősen melegedett. Lehűlés után 24 órán át szobahőfokon rázattuk, majd vákuumban bepárooltuk. A sárga, szirupos maradékot absz. etanolból kristályosítottuk (0,85 g; 76%), op.: 167–169°. Ismételt átkristályosítással színtelen, túlkristályos tiszta terméket nyertünk (0,5 g; 44,5%), op.: 179–180°.

Analízis ($C_{16}H_{17}N_3OS$, 299,4):
Számított: N: 14,04%, S: 10,71%
Talált: N: 14,15%, S: 10,66%

Aldehyd-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazonok (XI)

4-[Flavanil(4)]-tioszemikarbazidot (IX) (1,15 mmól) és aromás aldehidet (1,3 mmól) absz. etanolban 3 órán át forraltunk. A kivált tioszemikarbazonokat absz. etanol hozzáadásával forrón oldottuk, majd az oldatot derítettük. A kristályos termékeket állandó olvadáspont eléréséig kristályosítottuk. A tiszta termékekre számított kitermelés 39–88% között volt.

Flavanon-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazon (X)

a) Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (0,27 g; 1,0 mmól) és flavanon-hidrazont¹ (0,24 g; 1,0 mmól) absz. etanolban (10 ml) forraltunk 2 órán keresztül. Színtelen kristályos ter-

mék vált ki, amit absz. etanolból kristályosítottunk. 0,25 g (49,5%), op.: 185°.

Analízis ($C_{31}H_{27}N_3O_2S$, 505,6):
Számított: N: 8,31%, S: 6,34%
Talált: N: 8,40%, S: 6,15%

b) 4-[Flavanil(4)]-tioszemikarbazidot (IX) (0,45 g; 1,5 mmól) és flavanont (0,34 g; 1,5 mmól) etanolban (20 ml) jégcet (5 ml) hozzáadása után 3 órán át vízfürdőn forraltunk. A reakcióelegyet vízzel kezdődő zavarosodásig hígítottuk. A kivált nyersterméket (0,35 g; 46%) etanolból kristályosítottuk. (0,25 g; 32,9%; op.: 174–185°). Keverékolvadáspont-csökkenést az a) úton előállított termékkel nem mutatott.

1-Karbamoil-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazid (XII)

Szemikarbazid sósavas sóját (0,5 g; 4,5 mmól) vízben (2 ml) oldottuk, majd nátrium-karbonát (0,2 g) hozzáadásával felszabadítottuk a szabad bázist. Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (1,0 g; 3,75 mmól) absz. etanolban (6 ml) oldottunk, majd hozzáadtuk a szemikarbazidoldatot. A reakcióelegyet 30 percig forraltuk. A lehűléskor kivált színtelen kristályokat (1,2 g; 94%) olvadáspont-állandóságig absz. etanolból kristályosítottuk. Színtelen tük, 0,75 g (58,5%), op.: 215°.

Analízis ($C_{17}H_{18}N_4O_2S$, 342,4):
Számított: N: 16,36%, S: 9,36%
Talált: N: 16,42%, S: 9,39%

Flavanil(4)-etil- és etil-tiouretán (XIII és XIV)

Flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) (0,5 g) metanolban, illetve etanolban (15 ml) forraltunk 5 órán keresztül. A forró szűrletet vízzel kezdődő zavarosodásig hígítottuk. A nyerstermék (0,3 illetve 0,25 g) metanolból, illetve etanolból történő többszöri átkristályosítása után színtelen kristályos termékeket kaptunk.

Flavanil(4)-etil-tiouretán 0,2 g (36,4%); op.: 127–128°.

Analízis ($C_{17}H_{17}NO_2S$, 299,4):
Számított: N: 4,68%, S: 10,71%
Talált: N: 4,76%, S: 10,84%

Flavanil(4)-etil-tiouretán 0,25 g (43%); op.: 106–107°.
Analízis ($C_{18}H_{19}NO_2S$, 313,4):
Számított: N: 4,47%, S: 10,23%
Talált: N: 4,40%, S: 10,17%

Összefoglalás

A szerzők több új nitrogéntartalmú flaván-származék szintézisééről számolnak be. 4-Amino-flavánból (I) aromás aldehidekkel az 1. táblázatban felsorolt Schiff-bázisokat (II), szén-diszulfiddal

2. táblázat

4-[Flavanil(4)]-tioszemikarbazid (IX) és aromás aldehidek kondenzációjával előállított 4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazonok (XI), olvadáspontértékeik és analíziseredményeik

XI			Op. C°	Összegképlet	Mólsúly	N%		S%	
R ₁	R ₂	R ₃				számított	talált	számított	talált
H	H	H	216–218	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ OS	387,5	10,85	10,82	8,28	8,23
H	OH	H	224–225	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	403,5	10,42	10,08	7,95	7,84
H	H	OH	254–255	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	403,5	10,42	10,37	7,95	7,90
OH	H	OH	245–247	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₃ S	419,5	10,02	9,95	7,64	7,58
H	H	OCH ₃	170–171	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	417,5	10,06	10,17	7,68	7,65
H	OCH ₃	OCH ₃	224–225	C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O ₂ S	447,6	9,39	9,55	7,16	7,08
OH	OCH ₃	H	228	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	433,5	9,69	9,75	7,40	7,23
H	OCH ₃	OH	225–226	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	433,5	9,69	9,90	7,40	7,42
H	OH	OCH ₃	212–213	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	433,5	9,69	9,79	7,40	7,38
H	—O—CH ₂ —O—		222–224	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₃ S	431,5	9,74	10,00	7,43	7,40
H	H	Br	240	C ₂₃ H ₂₀ BrN ₃ O ₃ S	466,4	9,01	8,89	6,87	6,92
NO ₂	H	H	195–196	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₃ S	432,5	12,95	12,78	7,41	7,28
H	NO ₂	H	235–236	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₃ S	432,5	12,95	12,89	7,41	7,37

-flavanil(4)-izo-tiocianátot (III), 2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-izo-tiocianáttal N-flavanil(4)-N'-2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-tiokarbamidot (VII), az utóbbi elszappanosításával N-flavanil(4)-N'- β -D-glükózil-tiokarbamidot (VIII) nyertek. A flavanil(4)-izo-tiocianátot (III) ammóniával flavanil(4)-tiokarbamidá (IV), anilinnel N-flavanil(4)-N'-fenil-tiokarbamidá (V), 4-amino-flavánnal (I) szimm. diflavanil(4)-tiokarbamidá (VI), 2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glükózil-aminnal VII-té, hidrazinnal 4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazidá (IX), flavanon-hidrazonnal flavanon-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazonná (X), szemikarbaziddal 1-karbamoil-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazidá (XII), illetve alkoholokkal a megfelelő tiouretánokká (XIII és XIV) alakították át. A 4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazid (IX) és aromás aldehidek kondenzációjával a 2. táblázatban feltüntetett aldehyd-4-[flavanil(4)]-tioszemikarbazonokat (XI) állították elő.

Flavonoids, XV. Synthesis and reactions of some new derivatives of 4-aminoflavan. R. Bognár, A. L. Tökés and M. Rákosi

The syntheses of some new nitrogen-containing derivatives of flavan are reported. Starting from 4-

aminoflavan (I), with aromatic aldehydes the Schiff bases (II) listed in Table 1, with carbon disulphide flavanyl(4)-isothiocyanate (III), with 2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucosylisothiocyanate N-flavanyl(4)-N'-2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucosylthiourea (VII), and by the saponification of VII N-flavanyl(4)-N'- β -D-glucosylthiourea (VIII) have been synthesized. Flavanyl(4)-isothiocyanate (III) gave with ammonia flavanyl(4)-thiourea (IV), with aniline N-flavanyl(4)-N'-phenylthiourea (V), with 4-aminoflavan (I) sym.-diflavanyl(4)-thiourea (VI), with 2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucosylamine the compound VII, with hydrazine 4-[flavanyl(4)]-thiosemicarbazide (IX), with flavanone hydrazone flavanone-4-[flavanyl(4)]-thiosemicarbazone (X), with semicarbazide 1-carbamoyl-4-[flavanyl(4)]-thiosemicarbazide (XII), and with alcohols the corresponding thiourethans (XIII and XIV). The condensation of 4-[flavanyl(4)]-thiosemicarbazide (IX) with aromatic aldehydes yielded the 4-[flavanyl(4)]-thiosemicarbazones of the corresponding aldehydes, shown in Table 2.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke,

Magyar Tudományos Akadémia Antibiotikum Kémiai Tanszéki Kutató Csoportja.

Érkezett: 1968. I. 2.

Szilárd \rightleftharpoons szilárd + gáz típusú endoterm hőbomlás-reakció reakciósebességi állandójának meghatározása a derivatogram alapján

SELMECZI BÉLA

Ismeretes, hogy a termográfiai görbék (DTA, DTG, TG) felhasználásával a szilárd fázisban lejátszódó reakciók kinetikai adatai kiszámíthatók, s ilyen módon a reakciómechanizmusra lehet következtetni.

Az időben egyenletesen növekvő hőmérséklet mellett létrejövő „dinamikus” termográfiai görbék elméleti értelmezését Murray, White¹, Kissinger^{2,3}, Borchardt és Daniels⁴, Freemann és Carroll⁵ közölték. Munkáik alapján azóta számos cikk foglalkozott ásványok és vegyületek termikus bomlásának reakciókinetikai vizsgálatával. Csak néhány példát említünk: Padmanabhan, Saraya⁶, Agarwala és Nayk⁷, Doyle⁸, Horowitz és Metzger⁹, Wend-

lant és Smith¹⁰, az utóbbi években pedig Jüntgen¹¹ Zsakó¹², valamint Piloján¹³.

Hazánkban Pfeiferné¹⁴ számolt be ilyen irányú termoanalitikai kutatásról. A hazai termoanalitikusok körében növekszik a témakör iránti érdeklődés. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy csak a nem izoterm körülmények közötti reakciók kinetikájának tanulmányozására hivatkoztunk. Az izoterm körülmények közötti vizsgálatok módszereit és elméletét korábban kifejlesztették, viszont ismeretes, hogy a természetben és a technikában gyakoribbak a nem izoterm viszonyok, tehát célszerűbb ismerni az anyagok közel lineáris felfűtése közbeni viselkedését, tulajdonságait. A felsorolt közlemények mindenekelőtt az aktiválási energia és a reakciórendűség meghatározására közölnek számítási eljárásokat. Véleményünk szerint nem kevésbé fontos kinetikai adat az akciókonstans vagy frekvenciafaktor, mely a másodpercenkénti eredményes, tehát bomlást okozó atomütközésekre utal. Az aktiválási energia és az akciókonstans

¹ Murray and White: J. Trans. Brit. Ceram. Soc., 54. 151. 1955.

² H. E. Kissinger: J. Research Natl. Bur. Standards, 57. 217. 1965.

³ H. E. Kissinger: Anal. Chem., 29. 1702. 1957.

⁴ H. J. Borchardt and F. J. Daniels: Amer. Chem. Soc., 79. 41. 1957.

⁵ Freemann and Carroll: J. Phys. Chem., 62. 394. 1958.

⁶ V. M. Padmanabhan, S. C. Saraya and A. K. Sundaram: J. Inorg. Nucl. Chem., 12. 356. 1960.

⁷ R. P. Agarwala and M. C. Nayk: Anal. Chim. Acta., 24. 128. 1961.

⁸ M. C. Doyle: Anal. Chem., 33. 77. 1961.

⁹ H. H. Horowitz and G. Metzger: Anal. Chem., 35. 1464. 1963.

¹⁰ Wentland and Smith: J. Inorg. Nucl. Chem., 25. 843. 1963.

¹¹ H. Jüntgen: Angew. Chemie, 68. 20. 1966. okt.

¹² J. Zsakó: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 2637. 1966.

¹³ G. O. Piloján: Zs. Nyeorg. Himii, 12. 602. 1967.

¹⁴ Pfeiferné Flóra T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 48. 225. 1966.