

O dokazivanju benzidina (II): reakcija benzidina s parama broma

Vukčević-Kovačević, V.; Bićan-Fišter, T.

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1951, 7, 457 - 461**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:046534>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



NAUČNO-PRAKTIČNI DIO

V. Vukčević-Kovačević i T. Bićan-Fišter:

O dokazivanju benzidina (II)

REAKCIJA BENZIDINA S PARAMA BROMA

(Iz Zavoda za farmaceutsku kemiju Farmaceutskog fakulteta u Zagrebu.)

(Primljeno 5. XII. 1951.)

U nastavku ispitivanja identitetnih reakcija benzidina s reagensima u obliku para (1), proveli smo ispitivanja reakcije benzidina s parama broma.

Djelovanje halogena na benzidin ispitivali su već Claus i Riesler (2). Ovi su autori našli da se dodatkom male količine klorne vode otopini benzidinova hidroklorida tekućina oboji modro, no da se boja ubrzo izgubi. Dodavanjem klorne vode kap po kap, javlja se nakon dodatka svake kapi reagensa ista pojava. Naglim dodavanjem klorne vode boja prelazi u zelenu, a tek dodatkom viška reagensa nastaje talog crvene boje opisan u literaturi. Autori navode, da je reakcija osjetljivija, kad se mjesto klorne vode doda bromna voda; slične pojave nastaju i djelovanjem otop. joda. Vrlo izrazitu reakciju daju otopine benzidina u ugljičnom disulfidu, kloroformu, eteru i sl.

Claus i Riesler ističu, da je za dobivanje taloga modre boje dovoljna i' neznatna količina para broma. Ako se smjesa promućka s vodom, talog se otapa, pa se vodeni sloj oboji modro, a boja stajanjem prelazi u narančastožutu.

Isti autori izvode ispitivanja s otopinom benzidina u ugljičnom disulfidu tako, da dodaju razr. bromne vode malo pomalo. Na taj način prelazi produkt modre boje postepeno u vodeni sloj, koji se stoga oboji intenzivno modro. Daljnjim dodatkom bromne vode boja se mijenja u tamno zelenu, da napokon vodeni sloj postane bezbojan, a sloj ugljičnog disulfida tamno crven.

Produkti modre i zelene boje, koji se dobivaju djelovanjem klorne vode na benzidin, jesu, prema navodima autora, nestabilni. Za produkt crvenosmede boje nalaze, na temelju analize, da je difenokinon-(4,4')-bis-klorimid. Ovaj se pri cca 135° burno raspada, a sušenjem nad sumpornom kiselinom prelazi u masu crne boje.

Schlenk (3) priprema isti produkt djelovanjem natrijeva hipoklorita (3 mola) na vrlo razr. otopinu benzidina (1 mol). Autor nalazi da se produkt crveno-smeđe boje burno raspada dodatkom konc. sumporne ili konc. dušične kiseline, no ako je vlažan, u ovim se kiselinama otapa crvenom bojom. Redukcijom daje benzidin.

Uz višak klorovodične (bromovodične) kiseline reakcija boje benzidina s halogenima je negativna. Uz te uvjete dobiva se bezbojni tetrahalogen-derivat. $T=284-286(4)$.

Vieböck (5) izvodi reakciju spomoću klorne vode u kiseloj otop. benzidina. Pritom dobiva narančastožut pahuljast talog. Kad se pak vodenoj otopini benzidinove soli doda tek neznatna količina otopine joda, dobiva se, prema ovom autoru, pahuljast talog modre boje. Uz više joda izlučuje se smeđ talog periodida.

Ispitivanja reakcije benzidina s parama broma vršili smo s otopinama benzidina (otop. b.) u 2% klorovodičnoj kiselini, 96% i 30% octenoj kiselini i u 96% etanolu.

Reakciju smo izvodili tako, da smo kap otop. b. na papiru za filtriranje izložili parama broma na grlu boce sa zasićenom bromnom vodom, a zatim parama amonijaka na grlu boce s približno 25% amonijakom.

Pritom se pokazalo da se pri reakciji na papiru za filtriranje s parama broma mogu vrlo jednostavno reproducirati u literaturi opisani oksidacijski produkti benzidina modre, zelene, tamnosmeđe i napokon crvenosmeđe boje (tablica I).

Tablica I.

Otopalo	Izlaganjem parama broma za vrijeme od 10—15 sek.	Zatim parama amonijaka:	Zatim na grlu boce sa cca 36% klorovodičnom kiselinom:	Zatim ponovo parama amonijaka:	Napokon opet parama broma:
96% C_2H_5OH	mrlja — modra, sa širokim tamno smeđim rubom	mrlja — svijetlo zelena, sa širokim svijetlo crvenosmeđim rubom	mrlja — modra sa širokim svijetlo crvenosmeđim rubom	mrlja — prljavo zelena, sa svijetlo crvenosmeđim rubom	mrlja — modra ubrzo tamno smeđa
30% CH_3COOH	mrlja — modra, sa širokim tamno smeđim rubom	mrlja — zelena, pa modra, uskoro svijetlo crvenosmeđa	mrlja — ljubičasta	mrlja — svijetlo crvenosmeđa	mrlja — modra, pa zelena, uskoro svijetlo crveno smeđa
2% HCl	mrlja — zelena s rubom tamnije zelene boje	mrlja — svijetlo crvenosmeđa	mrlja — prljavo modra	mrlja — svijetlo crvenosmeđa	mrlja — modra, pa prljavo smeđa

Mrlja otop. b. u etanolu i u octenoj kiselini oboji se u parama bromna najprije modro zbog nastalog benzidinskog modrila, a zatim se boja mijenja u tamno smeđu. Djelovanjem para bromna za vrijeme od 10—15 sek. mogu se na papiru za filtriranje fiksirati obje ove faze (tablica II.) Nazočnost mineralne kiseline uvjetuje stvaranje zelene umjesto modre boje. Kad se pak nakon djelovanja para bromna mrlja otop. b. izloži parama amonijaka, dobiva se prolazno opet produkt zelene i modre boje, a zatim svijetlo crvenosmeđe boje. Ovaj produkt vjerojatno je analogan onom, koji su opisali Vaubel i Scheuer (6).

Da bismo ispitali utjecaj pH na reakciju, izlagali smo obojenu mrlju naizmjenice parama klorovodične kiseline i amonijaka, pa opet parama bromna.

Kako se iz tablice I vidi, produkt crvenosmeđe boje dobiva se uglavnom u slabo alkalnom mediju (NH_4OH), dok u kiselom (HCl) mrlja postane modra, a ponovnim alkaliziranjem opet svijetlo crvenosmeđa. Ponovnim djelovanjem para bromna mijenja se pH, pa boja prelazi u modru, uz višak bromna u smeđu.

Kad smo mrlju otop. b. u etanolu i u octenoj kiselini na papiru za filtriranje nakon djelovanja para bromna, grijali u vodenim parama i zatim opet stavili u pare bromna, dobivali smo trofazne reakcijske slike (tablica II).

Tablica II.

Otopalo	Izlaganjem parama bromna za vrijeme od 10—15 sek:	Zatim vodenim parama za vrijeme od $\frac{1}{2}$ —1 min:	Zatim opet parama bromna:
96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	mrlja — modra, sa širokim tamno smeđim rubom	mrlja — nejednolika, modra rub — zelen između ruba i mrlje gotovo bezbojna zona	mrlja — tamno smeđa rub — zelen između ruba i mrlje gotovo bezbojna zona
98% CH_3COOH	mrlja — modra, sa širokim tamno smeđim rubom	mrlja — nejednolika, modra rub — ljubičastocrven između ruba i mrlje gotovo bezbojna zona	mrlja — tamno smeđa rub — crvenosmeđ između ruba i mrlje gotovo bezbojna zona
30% CH_3COOH	mrlja — modra sa širokim tamno smeđim rubom	mrlja — zelena, zatim svijetlo crvenosmeđa pa ljubičasta	mrlja — modra, zatim zelena, pa tamno smeđa
2% HCl	mrlja — zelena, s rubom tamnije zelene boje	mrlja — blijedo modro-ljubičasta	mrlja — tamno zelena

Iz naprijed izloženog se vidi, da reakcija kapi otop. b. na papiru za filtriranje s parama bromna može poslužiti kao jednostavna identitetna reakcija na benzidin. U tu svrhu uputno ju je izvoditi s otop. b. u 30% octenoj kiselini.

Postupak: 1 kap (cca 0,02 ccm) 0,5—1% otop. b. stavi se spomoću pipete na papir za filtriranje (Schleicher i Schüll br. 598) tako, da se vrh pipete

prisloni na papir i otopina polako otpusti. Papir se zatim izloži parama broma 10—15 sek., a nakon toga parama amonijaka:

u parama broma 10—15 sek. — modra mrlja sa širokim tamno smeđim rubom,

zatim u parama amonijaka — mrlja zelena pa modra i uskoro svijetlo crvenosmeđa.

Zaključak

Ustanovljeno je da se djelovanje broma na benzidin može iskoristiti za pouzdano i jednostavno dokazivanje benzidina, ako se reakcija izvodi s kapi otopine benzidina na papiru za filtriranje i s parama broma kao reagensom.

Postupak: 1 kap (cca 0,02 ccm) otopine stavi se spomoću pipete na papir za filtriranje (Schleicher i Schüll br. 598) tako, da se vrh pipete prisloni na papir i tekućina polako otpusti. Papir se zatim izloži parama broma 10—15 sek., a nakon toga parama amonijaka.

Na taj način mogu se uz uvjete obuhvatiti različite faze reakcije benzidina s bromom: produkt modre, zelene, tamno smeđe i svijetlo crvenosmeđe boje.

Ispitivanja su vršena sa 0,5—1% otopinom benzidina u 2% klorovodičnoj kiselini, 96% i 30% octenoj kiselini i 96% etanolu, a podaci provedenih ispitivanja navedeni su u tablici I i II.

On the identification of benzidine (II).

The reaction of benzidine by means of vapor of bromine

by V. Vukčević-Kovačević and T. Bićan-Fišter

Summary

The reaction of benzidine with bromine carried out with a drop of a solution of benzidine (sol. b.) on a piece of filter paper using the vapor of bromine as reagent has been examined.

It is found that under these conditions various phases of the reaction of benzidine with bromine can be obtained: the blue, green, dark brown and the light reddish brown product.

Examinations have been carried out with 0,5—1% sol. b. in 2% hydrochloric acid, 96% and 30% acetic acid, 96% alcohol.

By means of vapor of bromine the spot of the sol. b. on the filter paper instantly turns blue (sol. b. in acetic acid and in alcohol) or green (sol. b. in hydrochlorid acid). After 10—15 sec. the blue spot becomes surrounded by a dark brown zone, and the green spot by a green border. On further exposure to the vapor of bromine the whole spot finally turns dark brown.

When after exposing to the vapor of bromine for 10—15 sec. the spot of the sol. b. in 96% acetic acid and in alcohol is exposed to the vapor of boiling water for $\frac{1}{2}$ —1 min., the center of the spot, which remains blue, is surrounded by a colorless zone and by an outward border, purple and green in color respectively.

Various phases of the reaction could also be obtained by changing the pH of the spot after the exposure to the vapor of bromine: When after exposing to the vapor of bromine for 10—15 sec. the spot of the sol. b. in 30% acetic acid is exposed to the vapor of ammonia, the color changes from green to blue and then to light reddish brown. When the spot is thereupon exposed to the vapor of HCl on the mouth of

a flask containing 37% hydrochloric acid, it becomes violet blue. Exposed again to the vapor of ammonia the color of the spot turns into light reddish brown to become in the vapor of bromine again blue then green and light reddish brown, finally dark brown.

For the purpose of identification the reaction carried out with 0,5—1% sol. b. in 30% acetic acid by means of vapor of bromine and ammonia is proposed.

Procedure: One drop (cca 0,02 ccm) of the sol. b. is placed on a piece of filter paper from a pipette by holding the tip of the pipette close to the paper.

On exposing to the vapor of bromine for 10—15 sec:

blue spot surrounded by a dark brown zone

thereupon exposed to the vapor of ammonia:

the color of the spot changes into green, then blue and finally light reddish brown.

(From the Institute for Pharmaceutical Chemistry at the Faculty of Pharmacy, Zagreb.)

Literatura — References

1. V. Vukčević-Kovačević i T. Bićan-Fišter, Farm. Glas. 7, 415 (1951). — 2. A. Claus i E. Riesler, B. 14, 82 (1881). — 3. W. Schlenk, A. 363, 313 (1900) — cit. C. 1909, I, 179. — 4. W. Vaubel, Ch. Z. 25, 739. — 5. F. Vieböck, Analysengang z. Erkennung v. Arzneimitteln 1943, 102. — 6. W. Vaubel i O. Scheuer, Z. f. Farbind. 5, 61 (15/2) — cit. C. 1906, I, 936.

I. Corubolo:

Čuvanje penicilina i streptomicina

(Primljeno 1. XI. 1951.)

Naše javne i bolničke ljekare raspolažu danas s nekoliko preparata iz grupe penicilina i streptomicina. Primjena ovih antibiotika u našem zdravstvu biva iz dana u dan sve češća.

Budući da u ljekarni dolaze ovi preparati već gotovi u tvorničkom omotu, to se stručnjaku u prvom redu nameće pitanje, kako će ove osjetljive preparate odnosno spojeve uskladištiti, da im što duže sačuva valjanost.

Rezultati ispitivanja kao i praksom stečeno iskustvo pokazali su, da upravo o načinu čuvanja penicilina i streptomicina na skladištu uvelike zavisi, u kojoj će mjeri ovi dragocjeni lijekovi zadržati svoje farmakološko djelovanje do momenta njihove primjene. Stoga se svi oni koji rukuju ovim lijekovima moraju upoznati s njihovim osobinama i propisima čuvanja, kako bi se što bolje spriječile štetne kemijske i fizičke promjene.

U praksi se najčešće susrećemo s ovim penicilinskim i streptomicinskim preparatima:

PENICILIN, Penicillinum.

Pod penicilinom razumijevamo danas kalijeve, natrijeve ili kalcijeve soli jednobazičnih organskih kiselina, nazvanih penicilini. Te kiseline nastaju biološkim putem u naročito izabranoj podlozi, rastom plijesni *Penicillium notatum* odnosno njegovih bližih srodnika. Četiri najbolje poznate penicilinske kiseline