

COLORANTUL

DE

DITHYMOLIZATINA

DE

Dr. Ing. C. CÂNDEA

PROFESOR LA ȘCOALA POLITEHNICĂ DIN TIMIȘOARA

---

Comunicare făcută la Soc. de chimie din Timișoara  
în ședința publică dela 3 Februarie 1924

---

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA  
"POLITEHNICA" TIMIȘOARA



00218942

BUCUREȘTI

«TIPOGRAFIILE ROMANE UNITE», S. A.

CENTRALA: CAMPINEANU 9.

1924

# Official

885

Algeria

3.c

Rectification

to the interest

1985

# COLORANTUL

DE

# DITHYMOLIZATINA

DE

Dr. Ing. C. CÂNDEA

PROFESOR LA ȘCOALA POLITEHNICĂ DIN TIMIȘOARA

---

Comunicare făcută la Soc. de chimie din Timișoara  
în ședința publică dela 3 Februarie 1924

---

BUCUREȘTI

«TIPOGRAFIILE ROMANE UNITE», S. A.

CENTRALA: CÂMPINEANU, 9

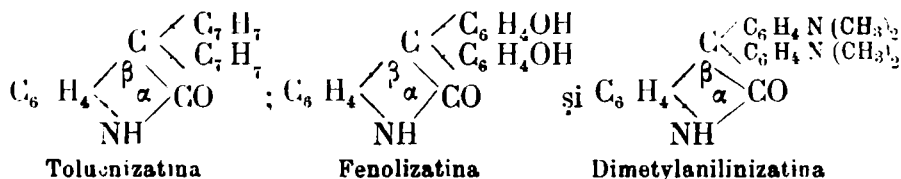
1924



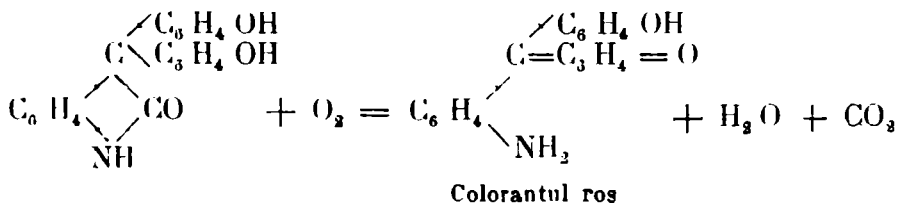
# COLORANTUL DE DITHYMOLIZATINĂ

de Prof. Dr. Ing. C. CÂNDEA

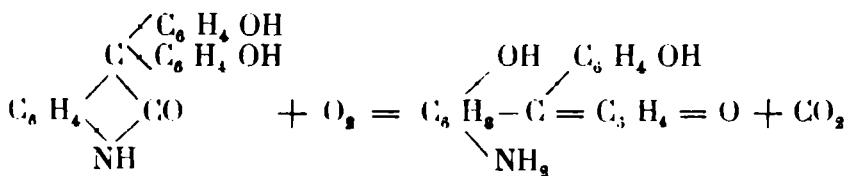
Produsele de condensare ale izatinei cu fenolul, toluenul și dimetylanilina, au fost obținute și studiate pentru prima oară de Baeyer și Lazarus <sup>1)</sup>. Ei stabilesc și următoarele formule de constituție :



Baeyer și Lazarus observă că, fenolizatina și dimetylanilinizatina, corpi incolori, prin oxidare, se colorează primul în roș, iar al doilea în verde și li consideră ca derivați de triphenilmetan :



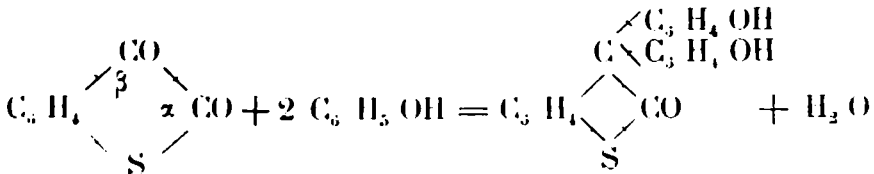
Cu studiul acestor coloranți roși, rezultați din oxidarea produselor de condensare ale izatinei și a derivaților ei cu fenolul, s'a ocupat Liebermann și elevii lui <sup>2)</sup>. Ei stabilesc că oxidarea se face în chipul următor :



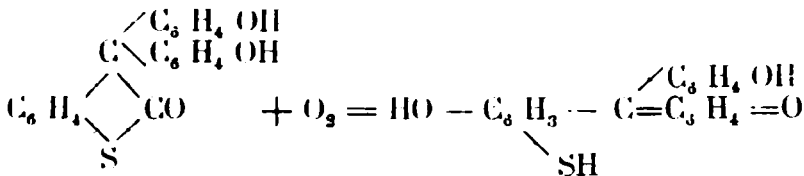
1) B. 18. 2637--2640. (1885).

2) B. 40. 3588 (1907) Liebermann și Dănăilă.

În mod analog, ne-am<sup>1)</sup> ocupat cu obținerea și studiarea formulei de constituție a produselor de condensare și oxidare ale thionaphtenchinonei cu fenolul:



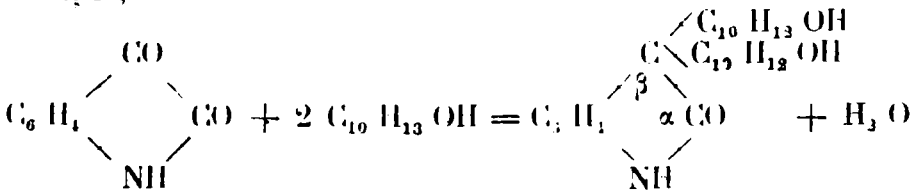
Thionaphtenchinona



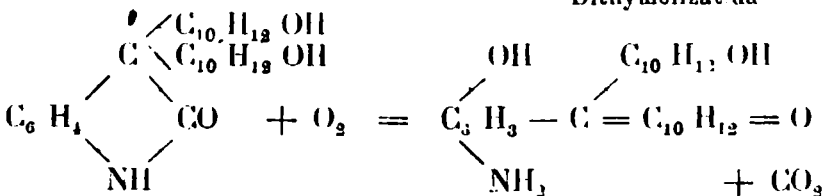
Colorant roșu (O — thioxyaurinic).

În studiul pe care l-am făcut, cu privire la produsele de condensare și oxidare ale izatinei cu thymolul, am obținut un produs de condensare incolor, care, prin oxidare, cu fericianura de potasiu, în soluție bazică, trece într'un colorant roșu de triphenilmetan.

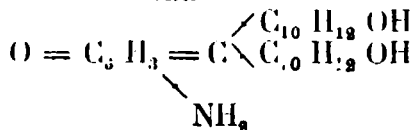
Cu ajutorul analizei elementare și după studiarea derivatului acetic al dithymolizatinei, cum și a derivatului «leuco» al colorantului, am putut ajunge la stabilirea formulelor de constituție ;



Dithymolizatina



sau



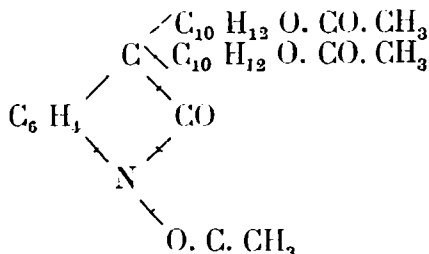
Roșul de dithymolizatină.

1) Bulet. Acad. Rom. An. IV. No. 9.

În adevăr, datele analitice pentru dithymolizatină corespund formulei brute:  $C_{23}H_{31}O_3N$ . Atât la izatină, cât și la thionaphtenchinonă, oxigenul carbonilului din  $\beta$  intră mai ușor în diversele reacții

Produsele de condensare din  $\beta$  sunt în general incolore, iar prin oxidare, în soluție alcalină, trec în derivați de triphenylmetan. Dithymolizatină, prin acetilare, trece într'un derivat acetic.

Datele analitice corespund formulei brute:  $C_{31}H_{37}O_6N$  sau raționale :



Triacetyl dithymolizatină.

Prin oxidarea dithymolizatinei, un atom de oxigen intră într'un nucleu benzenic, iar catena se rupe, degajând  $CO_2$ .

Fenomenul acesta a fost studiat, prin determinarea cantitativă a  $CO_2$  degajat, cu gazvolumetru universal «G. Lunge». Am oxidat dithymolizatină cu  $K_3Fe(CN)_6$ , în soluție bazică de  $Ba(OH)_2$ , în sticle închise cu dop șlefuit. Precipitatul de  $CO_3Ba$ , format din  $CO_2$  și  $Ba(OH)_2$  și eventual sarea de bariu a colorantului, au fost introduse într'un balon adaptabil la gazvolumetru Lunge. În interiorul balonului, am introdus prealabil o eprubetă cu  $H_2SO_4$  conc. (cantitate și conținut determinat). Am avut în vedere și coeficientul de absorbție al  $H_2SO_4$  pentru  $CO_2$ . Prin înclinarea balonului,  $H_2SO_4$  se varsă peste  $CO_3Ba$  și se degajă  $CO_2$ , al cărui volum se măsoară. Am făcut controlul, determinând  $CO_2$  și prin metode de absorbție.

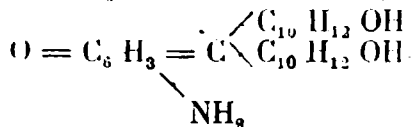
În acest scop, gazul a fost trecut într'o biuretă Hempel, umplută cu mercur și am absorbit  $CO_2$ , cu ajutorul unei pipete de absorbție Hempel. Volumul  $CO_2$  absorbit a fost redus la volum normal după formula:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 (B - f)}{(273 + t) 760}$$

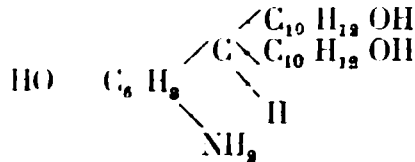
În acest mod am identificat  $CO_2$  și am verificat determinarea volumetrică.

Cantitatea degajată de  $CO_2$  a fost găsită aproape egală cu cea socotită teoretic.

Formula de constituție a colonantului roș de dithymolizatină,



Să putut verifica și prin studierea bazei «leuco», care se formează prin reducerea colorantului, în soluție acetică cu pulbere de zinc.

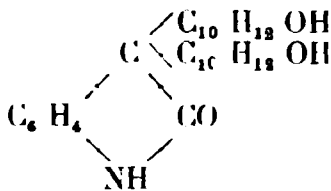


(Baza „Leuco” a roșului de dithymolizatină)

În mod analog, se pot obține produse de condensare între thymol și următorii derivați de izatină: monoclor —, diclor —, monobrom —, și dibromizatină, care prin oxidare trec în coloranții corespunzători.

## PARTEA EXPERIMENTALA

### 1. Dithymolizatina.



Dithymolizatina am preparat-o dizolvând izatina în thymol, prin încălzirea unui amestec bine pulverizat în proporție de 1 : 5, și adăugând, treptat, câteva picături de acid sulfuric concentrat. Soluția la început se înroșește slab, iar prin adăugarea acidului sulfuric, se observă formarea unui produs de condensare fără culoare. Operația nu trebuie prelungită prea mult, fiindcă produsul obținut este oxidabil și soluția se înroșește foarte tare. Escesul de thymol se extrage mai întâi prin fierbere cu apă. Fiind însă relativ greu solubil (1 : 900), se extrage apoi cu alcool diluat cu apă, iar în urmă cu puțin eter.

Dithymolizatina astfel purificată, se prepară pentru analiză, cristalizând-o din alcool, prin adăugare parțială de apă.

Deasemeni cristalizează și din acid acetic, prin diluare cu apă. Pt. F = 260° C.

Dithymolizatina e solubilă în alcool, eter, foarte greu solubilă în cloroform, greu solubilă în benzină, solubilă în sulfură de carbon, ușor solubilă în acetonă, solubilă în acid acetic glacial. În hidrații alcalini se dizolvă, iar prin adăugare de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , se oxidează, dând la început o colorație albastră. Prin precipitarea colorantului cu HCl, sau cu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , eșă în evidență culoarea lui roșie.





Pentru 1 gr. de dithymolizatină dizolvat în KOH, în flacon închis cu dop șlefuit, se ia 3,4 gr.  $K_3Fe(CN)_6$  în 50 cme. apă.

Oxidarea se face la rece lăsându-se câteva zile și agitând din când în când conținutul. La cald, prin fierberea soluției, oxidarea are loc mai repede. Produsul de oxidare se precipită prin neutralizare cu acid acetic diluat. Precipitatul este gelatinos. Prin fierbere, devine pulverulent și se filtrează bine la cald.

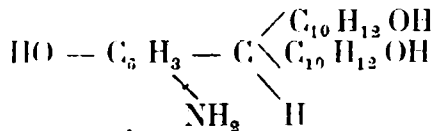
Colorantul deși nu s'a putut cristaliza, totuși s'a putut purifica și prepara pentru analiză.

În acest scop, se prepară mai întâi sarea de bariu a colorantului care după separare, se descompune cu HCl, iar colorantul se pune în libertate.

Sau, colorantul brut se dizolvă în acid acetic glacial și după filtrarea soluției, se precipită fracționat cu HCl concentrat, se spală și se usucă.

1.	0,2318 gr. Subst :	0,6595 gr. $CO_2$ :	0,1515 gr. $H_2O$ .	
2.	0,1981 gr. Subst. :	0,5632 gr. $CO_2$ :	0,1325 gr. $H_2O$ .	
3.	0,2093 gr. Subst. :	6 cme. N la 20° C și	758 m m.	
	Calculat :	C : 77,69	H : 7,43	N : 3,35.
	Găsit :	C : 77,60 ; 77,54	H : 7,31 ; 7,48	N : 3,38.

#### 4. Baza „Leuco“ a Roșului de Dithymolizatină



Baza «leuco» a colorantului de dithymolizatină am obținut-o prin reducerea colorantului roș, cu pulbere de zinc, în soluție acetică. Colorantul se dizolvă în acid acetic glacial, la cald. Soluția se răcește și se filtrează. Filtratul se ferbe cu pulbere de zinc într'un balonaș, până la decolorare completă.

Balonașul, în timpul fierberii, e prevăzut cu un refrigerent ascendent. Se filtrează apoi zincul. Baza «leuco», se precipită cu apă, se filtrează și se usucă mai întâi în exicator cu vacuum, iar apoi în curent de hidrogen la 410° C.

1.	0,1893 gr. Subst ;	0,5357 gr. $CO_2$ ;	0,1310 gr. $H_2O$ .	
2.	0,2071 gr. Subst. ;	0,5865 gr. $CO_2$ ;	0,1439 gr. $H_2O$ .	
3.	0,2219 gr. Subst. ;	6,1 cm. N la 19° C și	762 m/m	
	Socotit :	C : 77,30	H : 7,87	N : 3,34
	Găsit :	C : 77,18 ; 77,24	H : 7,74 ; 7,77	N : 3,22.

LABORATORUL de CHIMIE al ȘCOLII POLITEHNICE

DIN TIMIȘOARA

1 Februarie 1924.