

Egy új diketonról, ketonsavról és azok néhány származékáról.

Irta: KOVÁCS OSKOLÁS MARGIT.

Általános rész.

Az oxyhydrochinontrimethylaethernek egyik methoxyl csoportjához para helyzetű hidrogén atomja, igen gyenge stabilitásánál fogva, könnyen kicserélhető brómmal,¹⁾ nitro²⁾-sulfo³⁾-csoportokkal, sőt keton, vagy aldehid maradékokkal is, mely utóbbi esetben tipikus halochromiát mutató triphenylmethan vegyületek jönnek létre.⁴⁾ E hidrogén atom laza kötésének tulajdonítható, hogy az oxyhydrochinontrimethylaether könnyen vihető a Friedel—Craft-féle reakcióba és ez által átalakítható ketonokká.

Amint az irodalomból kitűnik, az oxyhydrochinontrimethylaetherből eddig csak két keton természetű anyagot állítottak elő: a trimethoxyacetophenont⁵⁾ és a trimethoxypropiofenont.⁶⁾ Az előbbit bizonyos flavon festékek szintézisének keresztülvitele végett, az utóbbit a ketoasaron azonosítása céljából. Ketonsav, vagy diketon származékai eddig egyáltalában nem voltak ismeretesek, holott ezek gazdag és speciálisan elrendezett oxymethyl tartalmuknál fogva, különféle kísérleti tanulmányokhoz érdekes és értékes kísérleti anyagokat szolgáltatnak volna.

¹⁾ Fabinyi-Széki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 2680 (1910).

²⁾ Fabinyi-Széki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 3681 (1906).

³⁾ Székely György: Bölcs. doktori ért. 1924.

⁴⁾ Széki T.: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 44, 1476 (1911).

⁵⁾ Kostanecki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 1964 (1910).

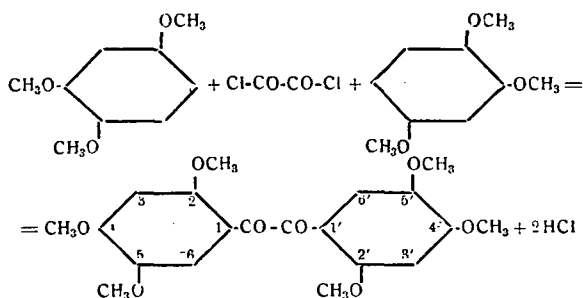
⁶⁾ Bargellini: Atti R. Acad. dei Lincei, Roma 20 I. 22 (1911) Chem. Contrbl. 1911 I. 981. — Vincenzo Paolini: Gaz. chim. ital. 40 I. 113 Chem. Contrbl. 1910, 1520.

Ez a körülmény indított arra, hogy az oxyhydrochinontrimethylaethert oxalychloriddal és más savchloridokkal reakcióba hozzam és kísérleteket végezzek új diketonok, ketonok és ketonsavak előállítására.

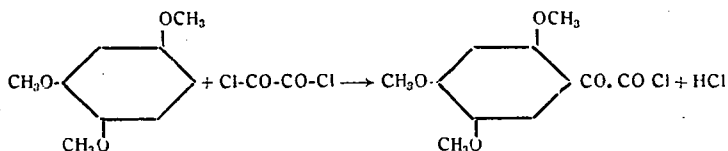
Az oxalychlorid a kísérleti körülményektől függően az oxyhydrochinontrimethylaetherrel többféleképen reagálhat s a reakció eredményeként, mint kísérleteim igazolták, mono- vagy diketonok, sőt α -ketonsavchloridok is jöhetnek létre.

Ha katalysator jelenlétében hat a két komponens egymásra, 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil keletkezik, míg katalysator nélkül egy ketonsavchlorid: a 2-4-5- trimethoxybenzoyl-formylchlorid a reakció eredménye.

Az előbbi esetben lejátszódó vegyfolyamat a következő egyenlettel fejezhető ki:



Katalysator nélkül pedig a ketonsavchlorid képződését a következőképen formulázhatjuk:

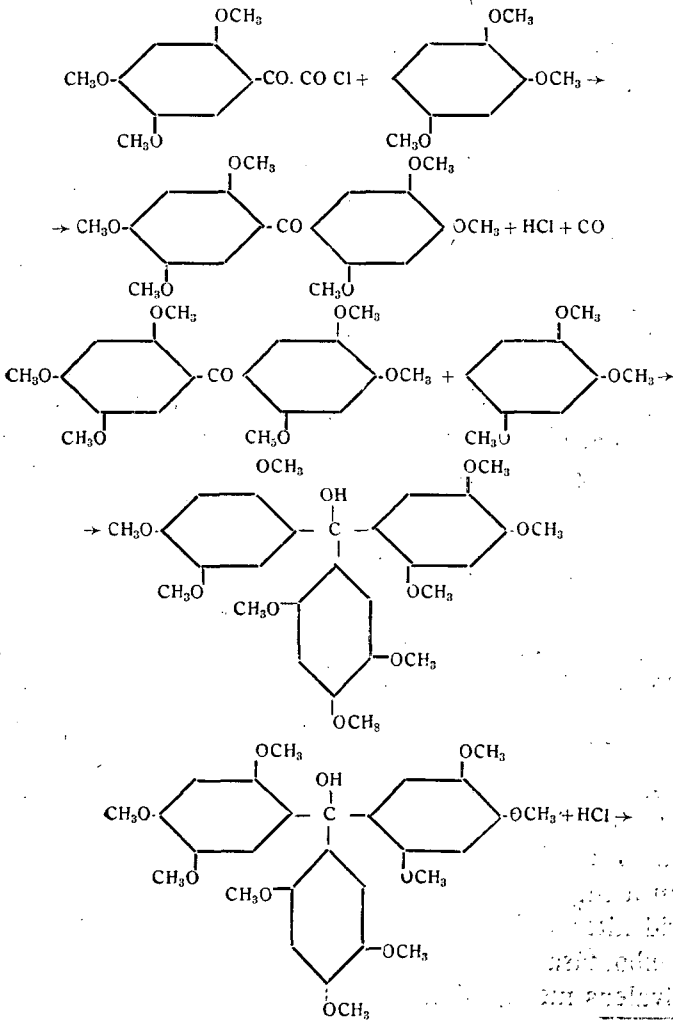


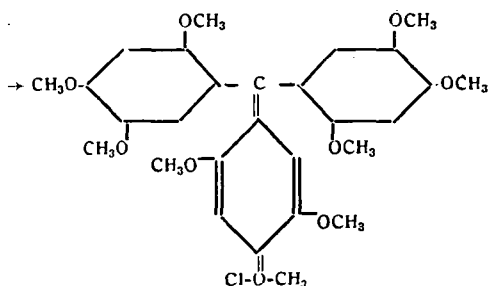
A reakció még abban az esetben is így megy végbe, ha az oxyhydrochinontrimethylaethert feleslegben vesszük.

Staudinger és Stockmann dimethylanilinból és oxalychloridból e reakcióval analog állították elő a paradimethylaminobenzoylhangyasavchloridot,⁷⁾ mely viselkedésében hason-

⁷⁾ Staudinger-Stockmann: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 42 3485, (1909).

lóságot mutatott az általam előállított α -ketonsavchloriddal, melyet asaron féleségnek fogva fel, asaroylhangyasavchloridnak is nevezhetünk. Előállítására csak indifferens oldószerben megy végbe, jó hűtés mellett s kellő idei állás, majd melegítés után. Huzamosabb idei állás esetén a képződött savchlorid még a hűtőelegyben is — valószínűleg intermedier — a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenonná kondenzálódik egy molekula oxyhydrochinonerimethylaetherrel.





Igy egy triphenyl-methan áll elő, mely a savas közegben a halochromia jelenségét intensíven mutatja és ennek következtében a reaktív elegyet erős kékre festi. Még feltűnőbb e festék jelenléte, ha négy molekula oxyhydrochinontrimethyl-aethert és egy molekula oxalylchloridot oldószer nélkül leforasztott bombacsőben hét órán át hűtőelegyben állni hagyunk. Állandó gázfejlődés mellett egy, a keletkezett triphenylmethantól (tris-trimethoxy-triphenylmethan)⁸⁾ sötét kék elegyet kapunk, mely még jelentékeny mennyiségű asaroylhangyasavchloridot is tartalmaz.

Az asaroylhangyasavchloridot elsősorban nagyfokú instabilitása jellemzi. Benzolos oldatban előállítva, az oxalylchlorid feleslegének eltávolítása után, a sósavtól erősen füstöl és felmelegedés nélkül elbomlik. Gyorsan, lehetőleg a levegő nedvességének kizárása mellett, vízmentes benzolból kristályosítva, apró, sárga, gyorsan sötétedő kristályokat képez, melyek a zöldes árnyalatú asaroylhangyasavba mennek át.

Enyhe melegítéssel szemben az asaroylhangyasavchlorid eléggé ellenálló. A legtöbb α -ketonsavchlorid melegítéskor szénmonoxyd lehasadása mellett carbonsavchloriddá bomlik el, míg α -ketonsavchloridom hevítésre nem alakul át a várható asaronsavchloriddá.

Az asaroylhangyasavchloridot bomlékonysága miatt tisztán előállítani és analizálni nem lehet. Azonosítása közvetve, származékai alakjában történt; ezek mennyiségéből következtettem a most már alapanyagul szolgáló asaroylhangyasavchlorid kitermelési hányadosára is. Így a savchloridnak vízzel való elbontása azonnal, simán végbemegy és a savchloriddal aequivalens mennyiségű asaroylhangyasavat ad.

⁸⁾ Széki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 44, 1476 (1911).

Jól kristályosodó, alkáliákban azonnal oldódó vegyület ez az α -ketonsav. Mint a hasonló szerkezetű vegyületek, tömény kénsavval enyhe melegítéskor, 60 százalékos kénsavval 80°C -ra melegítve, elbomlik oxyhydrochinontrimethylaetherre, szénmonoxydra és széndioxydra, jelentékeny gyantásodás mellett. Ezzel szemben, kénsav nélkül melegítve, még olvadáspontján (186°C) felül is csak részben bomlik el. Tehát sem szénmonoxyd, sem a széndioxyd belőle le nem hasítható és ennek folytán a többi α -ketonsav mintájára savvá, vagy aldehyddé át nem alakítható.

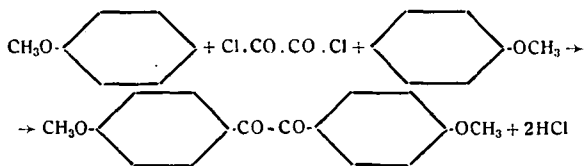
Az asaroylhangyasavchlorid azonosítása néhány acylált származék alakjában különösen símán ment végbe. Száraz ammoniák-gáz bevezetésével asaroylhangyasavamidot, anilinnal, para-toluidinnal kondenzálva asaroylhangyasavanilidot, illetve asaroylhangyasavas-paratoluidint állítottam elő. E vegyületek 100 százalékos kitermeléssel keletkeznek és mint kristályos termékek jól izolálhatók, úgy, hogy az anilidek az α -ketonsavchlorid kitermelési hányadosának meghatározását ez úton is lehetővé tették.

Az organikus savak tipikus származékait, az estereket először a savchloridból igyekeztem előállítani, közvetlenül alkoholokkal. Az asaroylhangyasavchlorid azonban erős hűtés mellett is pillanatszerűen reagált, még a magasabb rendű amylalkohollal is, jelentékeny mennyiségű gyanta képződése mellett. Szilárd termék nem vált ki a reakcios elegyből, amikor pedig ezt 22 mm-es vakuumban frakcionált lepárlásnak vettem alá, egyrészt oxyhydrochinontrimethylaethert, másrészt a megfelelő oxalsavas-diestert kaptam, jeléül annak, hogy a gyors reakció az asaroylhangyasavchloridmolekula teljes széteséséhez vezetett. Célszerűbbnek látszott az esteritést alkoholatok alkalmazásával keresztülvinni, azonban ebben az esetben sem jutottam jobb eredményhez. Végül a savchloridnál állandóbb asaroylhangyasavat használtam kiindulási anyagul és ezt melegítettem feles mennyiségű absolut alkoholal, néhány csepp tömény kénsav jelenlétében. Négy-hat órai főzés után, vízbeöntve a reakcios elegyet, kristályosan nyertem az estereket. Ezen derivatumok fizikai állandóik tekintetében megegyeznek a hasonló összetételű asaronsavasesterekkel,⁹⁾ amennyiben az egyes tagok ho-

⁹⁾ Haraszi József: Bölc. doktori ért. 1931. — Acta: Tom. II. Fasc. 2. P. 59.

molog sorba rendezve olvadási pontjukban állandó és arányos csökkenést mutatnak. Az asaronsavasisoamylestér folyadék, azért az asaroylhangyasavasisoamylestert is folyadéknak vártam, holott ez, mint jól kristályosodó vegyület jelent meg.

Az asaroylhangyasavchlorid, mint $-COCl$ csoportot tartalmazó vegyület, látszólag könnyen vihető Friedel-Craft reakcióba. Ennek feltételezése indította a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil előállítására. A szokásos módon az asaroylhangyasavchlorid oxyhydrochinontrimethylaetherrel reagáltatva, jelentékeny gyantás anyag képződése mellett legfeljebb csak harminc százaléknyi mennyiségben adja a várt diketont. E rossz termés arra indított hogy e. benzil vegyületféleség előállítását oxyhydrochinontrimethylaetherből és oxalychloridból is megkísérleljem. Az oxalychlorid Friedel-Craft reakcióval orthodiketonok előállítására különben is alkalmas. Staudinger vizsgálatai szerint e savchloriddal phenolaetherek két molekuláját jó kitermelés mellett, símán lehet összekapcsolni diketonná.¹⁰⁾ Így állította elő anisolból az anisilt:



Az oxalychlorid alacsony forrpointú oldószerekben alumíniumchlorid jelenlétében könnyen elbomlik szénmonoxydra és phosgénre.¹¹⁾

Ezért többnyire a megfelelő monoketon jön létre, mint a phosgén reaktios terméke. Valószínű azonban az is, mint Staudinger megjegyzi, hogy minden esetben előbb α -ketonsavchlorid képződik és ez az alumíniumchlorid hatására szénmonoxydot veszítve kondenzálódik tovább monoketonná. Az alkalmazott kiindulási anyagok természetétől függően, a kapott termék vagy ortho-diketonból vagy monoketonból áll főrészből. A kondenzáció gyorsabb, vagy lassúbb lefolyása szintén befolyásolhatja a nagyobb mennyiségben keletkező anyag mineműségét.

Az oxyhydrochinontrimethylaethernél, mint phenolaether-

¹⁰⁾ Staudinger: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 45, 1594 (1912).

¹¹⁾ Staudinger: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3561 (1908).

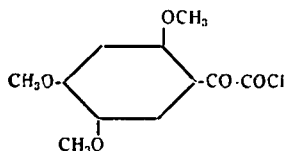
nél 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzilt kellene kapnunk, az anisil mintájára. A reaktiotermék azonban monoketont: 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenont is tartalmaz. Ez azt bizonyítja, hogy az oxyhydrochinontrimethylaethernek oxalylchloriddal való kondenzációja alig megy gyorsabban, mint a fosfgénképződés, illetve ebből a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenon keletkezése.

A 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil szintézise asarylaldehydből az „acyloin“-kondenzáción át, tehát a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzoinból salétromsavas oxydációval nem volt keresztülvihető. E negatív eredmény oka az asarylaldehyd methoxycsoportjainak speciális helyzetében keresendő. Az asarylaldehyd ugyanis, az utóbbi okok miatt aldehydcyanhydrin nem ad.

Mivel az oxalylchlorid a -COCl csoport bevitelére alkalmas, oxyhydrochinontrimethylaetherrel reagáltatva, az asaronsavchlorid szintézisére is felhasználhatónak látszott. A két komponens azonban főrészből 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenont és kevés 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil adott, mivel az intermediert keletkezhetett asaronsavchlorid azonnal a feleslegben lévő oxyhydrochinontrimethylaetherrel kondenzálódott. Így az asaronsavchlorid és ennek elbontása útján az asaronsav nem állítható elő.

Szerkezeténél fogva a sorozatba illik az anisoyloxyhydrochinontrimethylaether, melyhez a kiindulási anyagot az anisavchlorid és oxyhydrochinontrimethylaether szolgáltatta. A reakció során, jó termeléssel megy végbe széndisulfidos oldatban, alumíniumchlorid jelenlétében.

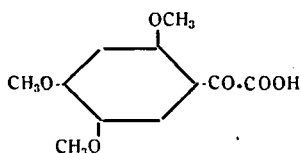
Az oxyhydrochinontrimethylaetherből ugyancsak a Friedel-Craft reakciók mintájára sikerült még egy ketont előállítanom: az ω -ohlor 2-4-5 trimethoxyacetophenont. A chloracetylchlorid még több napi állás után sem reagál az oxyhydrochinontrimethylaetherrel s több órai forralás után is csak igen lassan. Alumíniumchlorid hozzáadására azonban a reakció annyira heves, hűtőelegyben is, hogy az erős gyantásodás miatt 25 százaléknál jobb kitermelést elérni nem lehet. A kapott termék világos sárga színű, kellemetlen szagú olaj, melyet az oxyhydrochinontrimethylaethertől többszöri frakcionált desztillálással sem voltam képes teljesen megtisztítani a közeli forráspontok miatt.

Kísérleti rész.*Asaroylhangyasavchlorid.*

4 g oxyhydrochinontrimethylaethert 20 ccm, nátriummal szárított benzolban oldunk és 3 g oxalychlorid 20 ccm abs. benzolos oldatával, jeges hűtés közben, cseppenként elegyítjük. Ezután a lombikot calciumchloridos csővel látjuk el s a reakcios elegyet közönséges hőmérsékleten 15 óráig állni hagyjuk, majd visszafolyó hűtő közbeiktatása után 4 órán keresztül 70° C-os vízfürdőn tartjuk. A benzolos oldat színe lassan sötétedik, zöldes barna, majd kékes zöld árnyalatot vesz fel. A reakciót só-savgáz fejlődése kíséri. — Az oxalychlorid feleslegét 22 mm-es vakuumban ledesztilláljuk. A visszamaradt savchlorid benzolos oldata gyengén szúrós szagú, levegőn füstölő folyadék, melyből petrolaetherrel az oldott asaroylhangyasavchlorid kékes pelyhekben kicsapható. Az így kapott laza tömeg levegőn percek alatt teljesen elbomlik asaroylhangyasavvá. Bár abs. benzolból kristályosítható, bomlékonysága miatt tisztán elő nem állítható. Egyszeri kristályosítás után 110° C-on zsugorodó, 125°-on olvadó kékes sárga kristályokat ad. Vízről, alkáliáktól azonnal bomlik.

A savchlorid széndisulfidos oldatban is előállítható, ha közvetlenül a komponensek elegyítése után a reakcioelegyet 45° C-os vízfürdőn még 3 órán át melegítjük.

Célszerűbb mégis abs. benzolos oldatban dolgozni, mivel egyrészt jobb kitermelést érhetünk el (50%), másrészt pedig a savchlorid további feldolgozása abs. benzolos oldatban történik.

Asaroylhangyasav.

4 g oxyhydrochinontrimethylaether és 3 g oxalylchlorid abs. benzolos oldatának elegyítése után az előbb leírt módon előállítjuk az asaroylhangyasavchlorid benzolos oldatát. Az oxalylchlorid és benzol feleslegét 22 mm-es vákuumban elűzzük, majd a kékeszöld árnyalatú, barna, olajos maradékot 25 ccm destillált vízzel elbontjuk. Már félórai állás után a vizes elegy halvány sárga, kristályos tömeggé dermed. Leszűrés után kevés 10 százalékos alkoholból kristályosítunk.

Sárga, laza tük, melyek 186° C-on olvadnak. Jól oldja: alkohol, aceton, jégecet, benzol. — Nem oldja: ligroin, aether.

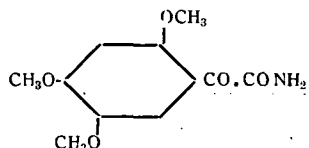
Alkáliákban könnyen oldódik.

Analysis: 5.662 mg anyag, 2.575 mg H₂O, 11.440 mg CO₂.

C₁₁H₁₂O₆ formulára:

számított:	talált:
C = 54.98 %	55.11 %
H = 5.04 %	5.09 %

Asaroylhangyasav-amid.



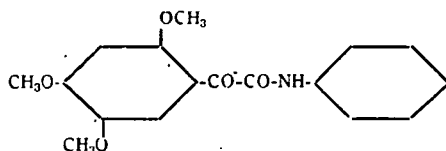
2 g oxyhydrochinontrimethylaether és 1.5 g oxalylchlorid 10—10 ccm abs. benzolos oldatának elegyítése után a szokásos módon előállítjuk az asaroylhangyasavchloridot. Az oxalylchlorid feleslegét 22 mm-es vákuumban ledestilláljuk, majd a jól hűtött benzolos oldatba fél órán át száraz ammoniák-gázt vezetünk. Sárgás, porszerű kiválás észlelhető; a benzolban nem oldódó anyagot szűrés után híg ammoniumhydroxyddal, majd desztillált vízzel mossuk. Szárítás után kevés alkoholból zöldes sárga árnyalatú, csillogó tükből kristályosodik. Olvadáspontja: 202° C.

Jól oldja: alkohol, aceton, kevésbé víz. Nem oldható: benzolban, ligroinban.

Analysis: 5.404 mg anyag, 2.683 mg H₂O, 10.888 mg CO₂.

C₁₁H₁₃O₅N formulára:

számított:	talált:
C = 55.21 %	54.95 %
H = 5.48 %	5.55 %

Asaroylhangyasav-anilid.

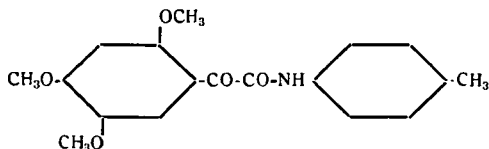
2 g oxyhydrochinontrimethylaetherből és 1.5 g oxalylchloridból abs. benzolos oldatban, az ismertetett módon asaroylhangyasavchloridot készítünk. A változatlan oxalylchlorid lepárlása után 1.3 g frissen destillált anilin 10 ccm abs. benzolos oldatát hűtés közben a savchlorid benzolos oldatához adjuk. Célszerű a reakció folyamán felszabaduló sósavgáz megkötése végett az anilin számított mennyiségének kétszeresét venni. A reaktioelegyet két órán át közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk, majd a benzolt 22 mm-es vákuumban ledestilláljuk és a száraz maradékot szűrőn kevés híg sósavval, majd dest. vízzel mossuk. Szárítás után 90%-os alkoholból kristályosítunk.

Sárgás árnyalatú, selymes fényű tűk, melyek 162° C-on olvadnak.

Jól oldja: alkohol, chloroform, kevésbé oldja jégecet. Lignoiban, petrolaetherben, vízben, lúgban nem oldódik.

Analysis: 4.155 mg anyag, 2.050 mg H₂O, 9.832 mg CO₂.
C₁₇H₁₇O₅N formulára

számított:	talált:
C = 64.74%	64.54%
H = 5.44%	5.52%

Asaroylhangyasavas-para-toluidin.

A már leírt módon 2 g oxyhydrochinontrimethylaetherből és 1.5 g oxalylchloridból mintegy 1.95 g asaroylhangyasavchloridot állítunk elő abs. benzolos oldatban. A változatlan oxalylchloridot 22 mm-es vákuumban lepároljuk s a visszamaradt tiszta savchlorid benzolos oldatát használjuk fel a para-

toluidin acylezésére. Itt is, mint az asaroylhangyasavanilidnál, kétszeres mennyiségű bázist (1.4 g) viszünk abs. benzolos oldatban a savchlorid oldatába. A reakció közönséges hőmérsékleten quantitative végbemegy és egy órai állás után a kiválatott anyag szűrhető. A terméket kevés benzollal, aetherrel, majd dest. vízzel mossuk, hogy a változatlan paratouidintól és annak sósavas sójától mentesítsük.

90%-os alkoholból fehér, laza, selymes tűkben kristályosodik: 181° C-on olvad.

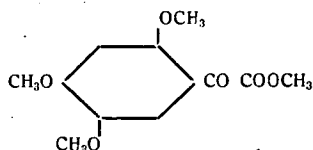
Jól oldható: alkoholban, jégecetben, acetonban. Kevésbé oldja: ligroin, petrolaether; alig oldódik benzolban, chloroformban, vízben.

Analysis: 4.865 mg anyag, 2.430 mg H₂O, 11.685 mg CO₂.

C₁₈H₁₉O₅N formulára:

számított:	talált:
C = 65.63%	65.51%
H = 5.82%	5.59%

Asaroylhangyasavas-methylester.



1 g teljesen száraz, tiszta asaroylhangyasavat 3 g vízmentes methylalkoholban oldunk és néhány csepp tömény kén-sav hozzáadása után a lombikot calciumchloridos csővel elzárt visszafolyó hűtővel látjuk el, majd a reakció-elegyet vízfürdőn 4 órán át forraljuk. Lehűlés után az oldatot 40 ccm dest. vízbe öntjük. Fél órai állás után az asaroylhangyasavasmethylester szép, hosszú tűk alakjában válik ki. A kristályokat szűrjük, 10 százalékos natriumcarbonat-oldattal, majd dest. vízzel mossuk és közönséges hőmérsékleten szárítjuk, 50 százalékos methylalkoholból csaknem veszteség nélkül kristályosítható.

Fehér, csillogó, kemény tűk. Olvadáspont: 137° C.

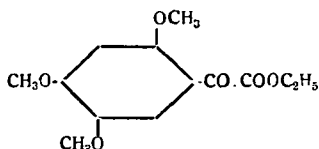
Jól oldja: alkohol, benzol, jégecet, chloroform, aether. Lúgok melegen, víz még forraláskor is alig oldja.

Analysis: 3.655 mg anyag, 1.830 mg H₂O, 7.620 mg CO₂

$C_{12}H_{14}O_6$ formulára:

számított:	talált:
C = 56.67 %	56.87 %
H = 5.55 %	5.60 %

Asaroylhangyasavas-aethylester.



1 g száraz, 186° C olvadáspontú asaroylhangyasavat 4 g abs. aethylalkoholban oldunk. Néhány csepp tömény kénsav hozzáadása után az alkoholos oldatot calciumchloridos csővel elzárt, visszafolyó hűtővel ellátott lombikban forraljuk. Az esterítéshez 6 órai főzés szükséges, hogy a kitermelés quantitativ legyen. Ezután az elegyhez 50 ccm vizet adunk. Rövid idei állás után a kondenzációs termék fehér tűk alakjában kiválik. A kristályos anyagot szűrjük, 10 %-os natriumcarbonat-oldattal, majd dest. vízzel mossuk és közönséges hőmérsékleten szárítjuk. Benzol-ligroin (1:10) arányú elegyből kristályosítható.

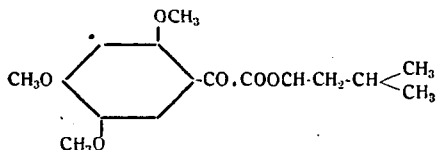
Fehér, apró, laza tűk, melyek vattaszerűen tapadnak össze. Olvadáspontja 92° C.

Alkohol, jégcet, acetón, benzol és chloroform jól oldja. Kevésbé oldódik vízben, aetherben, ligroinban, forraláskor is nehezen lúgban és petrolaetherben.

Analysis: 3.810 mg anyag, 2.005 mg H_2O , 8.155 mg CO_2
 $C_{13}H_{16}O_6$ formulára:

számított:	talált:
C = 58.18 %	58.38 %
H = 6.01 %	5.89 %

Asaroylhangyasavas-isoamylester.



2 g szárított, tiszta asaroylhangyasavat 5 g isobutylcarbionolban oldunk. Az oldathoz néhány csepp tömény kénsavat adunk, majd visszafolyó hűtővel ellátott lombikban négy órán át az isoamylalkohol forrpontján (132°C) tartjuk. A sötét barnára színeződött isoamylalkoholos oldatot lehülés után sok vízbe öntjük. Az elkülönülő olajos réteg változatlan isoamylalkohol mellett az asaroylhangyasavas isoamylestert tartalmazza. Az olajos részt aetherrel kirázzuk, az aetheres oldatot vízmentes nátriumsulfattal szárítjuk, majd az aether elűzése után a változatlan isoamylalkoholt 22 mm-es vakuumban lepároljuk. A visszamaradt sötét barna olaj főtömegében a várt esterből áll. Az olaj ligroinos oldatából jég-sóból álló hűtőelegy hőfokán még igen alacsony olvadáspontú, szennyezett kristályok válnak ki. Ismételt átkristályosítás után fehér, fényes lapocskák, melyek 65°C -on olvadnak.

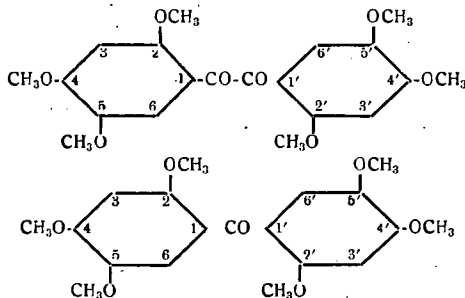
A vizes oldat óvatos bepárlásával még kevés, ugyancsak ligroinból kristályosítható isoamylester nyerhető ki.

Jól oldódik: alkoholban, acetonban, jégecetben, chloroformban, benzolban. — Kevésbé oldódik petrolaetherben. Alkáliák hidegen nem oldják.

Analysis: 3.175 mg anyag, 2.065 mg H_2O , 7.225 mg CO_2 . $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$ formulára:

számított:	talált:
C = 61.90 %	62.06 %
H = 7.15 %	7.27 %

2-4-5-2'-4'-5' Hexamethoxybenzil és 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenon.



2.5 g oxyhydrochinontrimethylaethert 30 ccm széndisulfidban oldunk és hűtőelegyben erősen lehűtünk. 1.25 g oxalyl-

chloridot 30 ccm széndisulfidban oldunk és a két oldatot hűtés közben elegyítjük. Ezután az oldathoz apránként 4 g finoman porított, sublimált aluminiumchloridot adunk, majd 3 órán át közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk, végül két óráig még 45° C-os vízfürdön tartjuk. Eközben a reaktioelegy kékesbarna szilárd tömeggé dermed. Miután a széndisulfidot 22 mm-es va-kuumban ledesztilláltuk, additios terméket hűtés közben jég-darabokkal és kevés híg sósavval elbontjuk. Kékes zöld, por-szerű anyag válik külön, melyet szűrés után szárítunk. A kapott nyerstermék 2.5 g, ami 85%-os kitermelésnek felel meg. A képződött diketon a mellette levő monoketontól frakcionált kristályosítással különíthető el. Kevés forró alkohol kioldja a 2-4-5-2'-4'-5'-hexamethoxybenzophenont, mely a szüredékből vöröses kristályokban válik ki. — A szűrőn maradt zöldesfehér, porszerű anyag teljes egészében 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzilből áll. (1.3 g, tehát az egész ketonmennyiségnek 53 százaléka.)

A 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil sok acetonból már egyszeri kristályosításra analízistiszta. Halvány sárga, apró, csillogó kristálylapok. 232° C-on olvadnak.

Jól oldható chloroformban. — Kevésbé oldja aceton, benzol, jégecet. Nehezen oldja alkohol, míg aetherben, petrolaetherben csaknem oldhatatlan.

Analysis: 4.400 mg anyag, 2.292 mg H₂O, 9.946 mg CO₂.
C₂₀H₂₂O₈ formulára:

számított:	talált:
C = 61.51 %	61.61 %
H = 5.68 %	5.83 %

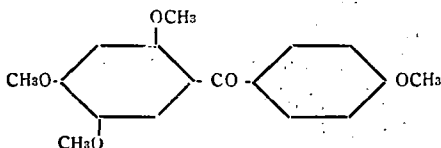
A 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenon — asaroyloxyhydrochinontrimethylaether — a diketon mellett keletkezik. A frakcionált kristályosítással nyert termék (l. előbb) alkoholból újból átkristályosítva sárga, csillogó lemezekben válik ki. Olvadáspontja 147° C.

Alkohol, aceton, benzol, chloroform, jégecet jól oldja. — Nem oldható aetherben, ligroinban.

Analysis: 4.736 mg anyag, 2.603 mg H₂O, 10.921 mg CO₂.
C₁₀H₂₂O₇ formulára:

számított:	talált:
C = 62.67 %	62.89 %
H = 6.12 %	6.15 %

Anisoyloxyhydrochinontrimethylaether.
(2,4,5,4'-Tetramethoxybenzophenon.)



3 g oxyhydrochinontrimethylaether és 3 g ánisavchloridot 20—20 ccm széndisulfidban oldunk. A két komponens oldatainak elegyítése után 5 g finoman porított alumíniumchloridot adunk több részletben a reakcióelegyhez, jeges hűtés közben. Azonnal sötét barna additios termék keletkezik, erős sósavgázfejlődés közben. Az elegyet közönséges hőmérsékleten négy órán át állni hagyjuk, majd két órán keresztül vízfürdön forraljuk. A széndisulfid ledesztillálása után a sötét barna, szilárd maradékot jeges vízzel és híg sósavval bontjuk el. A kivált világos sárga porszerű kristályokat híg nátriumcarbonatoldattal, majd dest. vízzel mossuk, végül 70%-os alkoholból kristályosítjuk.

Sárga színű, csillogó, kemény kristályok. Olvadáspontjuk 123,5° C.

Alkohol, jégcet, aceton, benzol, chloroform jól oldja; ligroin és petrolaether kevésbé oldja.

Analysis:

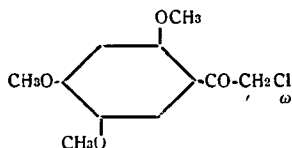
I. 5.595 mg anyag, 3.015 mg H₂O, 13.890 mg CO₂

II. 5.280 mg anyag, 2.845 mg H₂O, 13.105 mg

C₁₇H₁₈O₅ formulára:

számított:	talált:	
C = 67.52 %	I. 67.71 %	II. 67.69 %
H = 6.00 %	6.03 %	6.03 %

ω-Chlor-2-4-5 trimethoxyacetophenon.



4 g oxyhydrochinontrimethylaethert és 2.6 g chloracetylchloridot 30—30 ccm széndisulidban oldunk s az oldatok egyesítése után nyert elegyet hűtőelegyben erősen lehűtjük. Ezután 8 g finoman porított aluminiumchloridot adunk óvatosan, apró részletekben a reaktioelegyhez. Az oldat azonnal halvány zöldre színeződik, majd az aluminiumchloriddal képezett additios termék sötét barna tömeg alakjában válik ki. A reaktios elegyet egy éjszakán át jég között állni hagyjuk, majd az oldószert 22 mm-es vakuumban ledesztilláljuk. A szilárd maradék elbontása ismét erős hűtés mellett történik, apró jégdarabokkal. A folyadék felszínén sárga olaj gyűlik össze, melyet aetherrel felveszünk és az aetheres oldatot vízmentes natriumsulfattal szárítjuk. Az aether lepárlása után visszamaradt vörösbarna olajat ismételtén többször frakcionáljuk. Az első desztillálás alkalmával a változatlan oxyhydrochinontrimethylaether főtömege frakcionálásal elkülöníthető. A sárga színű olaj többszöri frakcionálás alkalmával 84° C-on desztillál át 0.5 mm nyomás mellett. Az oxyhydrochinontrimethylaethertől, mivel annak forráspontja 0.5 mm nyomás mellett 101° C. nem tisztítható meg teljesen, amint azt az analysis eredménye is igazolja.

Átható, kellemetlen szagú olaj. Színe világos sárga.

Analysis: 4.330 mg anyag, 2.372 mg H_2O , 9.340 mg CO_2 .

$C_{11}H_{13}O_4Cl$ formulára:

számított:

C = 53.97%

H = 5.36%

90% $C_{11}H_{13}O_4Cl$

+ 10% $C_9H_{12}O_3$ -ból álló elegyre

számított:

C = 58.73%

H = 5.95%

talált:

58.83%

6.13%

Dolgozatomat a M. Kir. Ferencz József-Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Az intézet igazgatójának, méltóságos dr. Széki Tibor egyetemi nyilván. r. tanár úrnak e helyen is őszinte, hálás köszönetemet fejezem ki a rendelkezésemre bocsátott értékes anyagokért és mindenkori szíves érdeklődéséért, valamint nagybecsű, útbaigazító tanácsaiért, melyekkel lehetővé tette munkám előbbrejutását.

Ugyancsak ez úton mondok köszönetet dr. Bruckner Győző okl. vegyészmérnök, egyetemi tanársegéd úrnak, aki az org. mikro-analysis egyes módszereivel megismertetett és ezzel előállított vegyületeim elemzését nagyban megkönnyítette.

A mikro-analysiseket az Országos Magyar Természettudományi Alap támogatásával beszerzett készülékekkel végeztem.

Szeged, 1931. december hó.
