

Phenolokból és acetonból előállított új vegyületekről és származékaikról.

Irta: SÜKÖSD JÓZSEF.

Általános rész.

A zsírsorozatba tartozó ketonoknak és aldehideknek phenollokkal való kondenzálásával már rég óta többen foglalkoznak, mivel az említett vegyületfélések egyesítése alkalmával nem keletkeznek hasonló (analog) összetételű vegyületek, hanem az alkalmazott phenol minőségétől függően különböző és több esetben — még a mai napig sem pontosan felderített szerkezetű termékek jönnek létre. Ez a körülmény az oka annak, hogy főképen a ketonok és phenolok között lefolyó reakciók tanulmányozása még most is a különösebb érdeklődéssel bíró organikus chemiai vizsgálatok körébe esik.

A régebbi időkből ilyen irányú vizsgálatokat találunk leírva N. CARO-nak¹⁾ és H. CAUSSE-nak²⁾ még a nyolcvanas években megjelent közleményeiben, melyekben a formaldehyd és brencatechin, illetve az acetaldehyd és brencatechin között lefolyó reakciókkal foglalkoznak. Később O. DOEBNER³⁾ a tiginaldehydet kresollal és guajacollal, majd guajacollal és pyrogallol dimethylaetherrel reagáltatta, melyekből diphenylmethan származékhoz jutott. W. MANCHOT⁴⁾ a benzaldehyd és guajacol összehozásából jó termeléssel a di-guajacyl-phenyl-methan-t állította elő. P. DANKWORT⁵⁾ vizsgálatai nyomán azt a következtetést vonja le, hogy ha egy molekula phenol hat az aromás aldehydre, akkor egy diphenyl-methan származék keletkezik, míg két molekula phenol hatásra triphenyl-methan származék lesz a végtermék. Aceton és phenolok kondenzálásával már M.

¹⁾ N. Caro: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 255.

²⁾ H. Causse: Chem. Cntbl., 1887. 785.

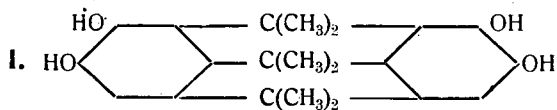
³⁾ O. Döebner: Chem. Cntbl. 1897. I. 168.

⁴⁾ Manchot: Ber. d. deutsch. chem. Ges., 43, 949.

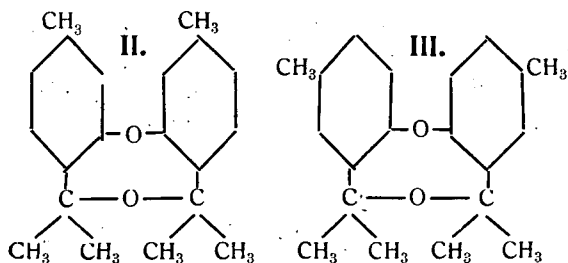
⁵⁾ Dankwort: Ber. d. deutsch. chem. Ges., 42, 4166.

WITTENBERG⁶⁾ is foglalkozott, de számottevő eredményt e téren először DIANIN⁷⁾ ért el. Utóbbi abból a körülményből, hogy csupán phenolból és acetontól sikerült kristályos terméket nyernie, arra következtet, hogy a phenol homologjai nem egyesíthetők analog módon e ketonnal. H. CAUSSE⁸⁾ szerint a resorcin acetonnal egy diphenyl-methan vegyületet ad.

FABINYI és SZÉKI⁹⁾ 1905-ben az acetont esetsavas közegben 1:19 fs. sósav jelenlétében 145° C-on nyomás alatt egyesítették brenczatechinnel. Így sikerült nemcsak acetonnal, hanem methyl-aethyl és diaethyl-ketonnal is hasonló kondenzációs terméket előállítani. Az acetontól és brenczatechinből kapott termék szerkezetének kifejezésére a következő képletet veszik fel.



Zinke professor tanítványai foglalkoztak aceton és kresol között lefolytatható reakció tanulmányozásával. Így W. UNVERZAGT¹⁰⁾ az ortho kresolt acetonnal p-dioxy-m-di-methyl-diphenyl-dimethyl-methanná egyesítette. W. GAEBEL¹¹⁾ az előbbi körülmények között meta és para kresol alkalmazása mellett nem kapott hasonló szerkezetű termékeket, hanem phenolhydroxylt nem tartalmazó kristályos anyagokat. Szerkezetük kifejezésére a következő képleteket tartja alkalmasaknak.



6) M. Wittenberg: J. pr. Ch. 26, 76.

7) Dianin: Ber. d. deutsch. chem. Ges., 25. IV. 334.

8) H. Causse: Bl., 3, 7, 563.

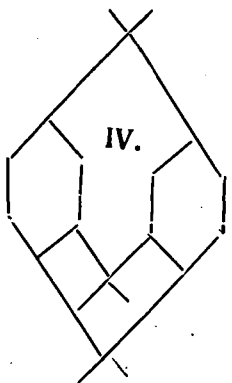
9) Fabinyi és Széki: Ber. d. deutsch. chem. Ges.: 38, 2307.

10) W. Unverzagt: Kondensation von o-kresol mit Aceton^o mittels konzentrierter Salzsäure.

11) W. Gaebel: Über Kondensationsprodukte aus m-Kresol und p-Kresol mit Aceton. Inaug. Dissert. Marburg. 1903.

E néhány példa is mutatja, hogy a phenolok vagy azok származékai a kísérleti körülményektől függően különböző képen egyesülhetnek úgy az aldehidekkel, mint a ketonokkal.

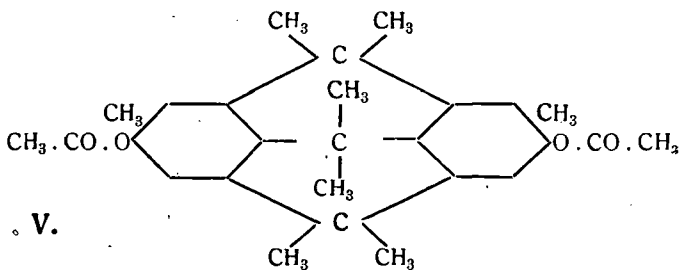
A brenczatechin és acetontól nyert termék empyrikus formuláját FABINYI és SZÉKI minden kétséget kizáróan igazolták. Az acetontól maradékoknak a benzol gyűrűhöz való kapcsolódása tekintetében azonban még egyféle lehetőség is feltételezhető az alábbi vázlat szerint.



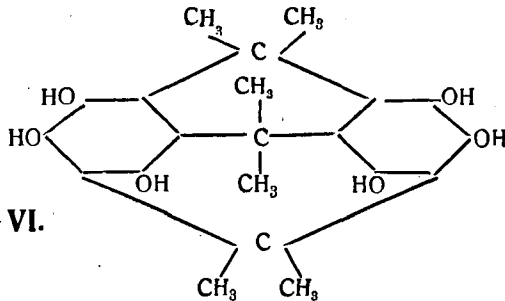
K. REMESAT is mérlegelte ezt a lehetőséget és próbálta a FABINYI—SZÉKI-féle vegyületeket ilyen szerkezetekkel kifejezni anélkül, hogy kísérleti adattal a formula jogosultságát támogatni tudta volna.

Dolgozatomban fő célja volt a phenolokból és acetontól nyert kondenzációs termékeknek kifejezésére felvett szerkezeti képletben egyes vitatható kapcsolódási lehetőségeket tisztázni vagy legalább is a végleges képletek felállításához közelebbi adatokat szolgáltatni. E végből az o.-m.-p.-kresolt, a guajacolt és oxyhydrochinont reagáltattam acetonnal a FABINYI és SZÉKI-féle eljárással.

A m. és p. kresol alkalmazása esetén a W. GAEBEL általa már előállított és az általa felvett szerkezeti képlettel biró azonos vegyületet nyertem: Az o-kresol azonban már a FABINYI—SZÉKI-féle reakciónak megfelelően egyesült az acetonnal. E vegyület bár rossz termeléssel és nem közvetlenül kikristályosítható állapotban képződött, mint acetyl származékot jól izolálhattam. A vegyület sajátosságai és elemzési adatai jól illenek az alábbi képletre.

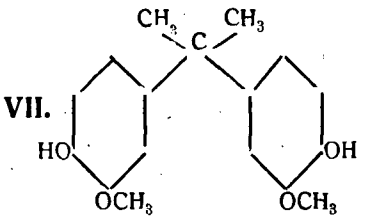


Az oxyhydrochinon és aceton, ecetsavas közegben, legtöb-
ményebb sósav hatására már rövid ideig tartó főzés után kris-
tály kiválást eredményezett. E reakcióban keletkezett termék
összetétele bizonyította, hogy két molekula oxyhydrochinon és
három molekula aceton vett részt a reakcióban.



Hogy tényleg a benzol gyűrű hidrogénjei léptek reakcióba
az aceton carbonyljének oxigénjével bizonyítja az a kísérleti
tény, hogy az acetylezésnél, úgyszintén a propionylezésnél, va-
lamint a benzoylezésnél is hat acyl csoport kapcsolódott a
hydroxylok révén a benzol gyűrűhöz.

Guajacol és aceton egyesülése K. REMESAT¹²⁾ szerint szá-
rított sósavgáz hatására egy olyan 101° C-on olvadó kristályos
anyagot eredményez, mely a következő képletnek megfelelő
összetételt és sajátságokat mutat.

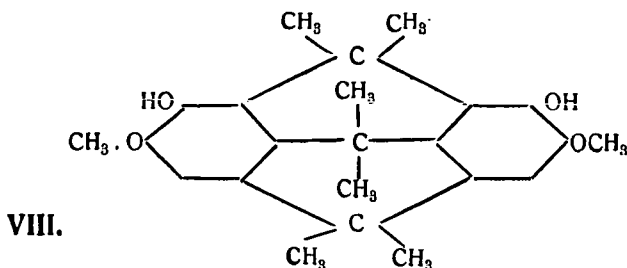


Megállapításom szerint más-
ként, a FABINYI—SZÉKI-félé
egyenletnek megfelelően folyik
le reakció, ha a két komponens
ecetsavas közegben teszem ki
15 órán át vízfürdő, majd olaj-
fürdő 140—155° C-os hőmérsék-
letén tömény sósav hatásának.

Ekkor 266—267° C-on olvadó fehér kristályos termék keletke-
zett, mely K. REMESAT által előállított vegyülettől több chemiai
és fizikai sajátságban különbözött. Ebben a reakcióban nemcsak
a mennyiségi viszonyok, hanem az ecetsavas közeg, valamint a

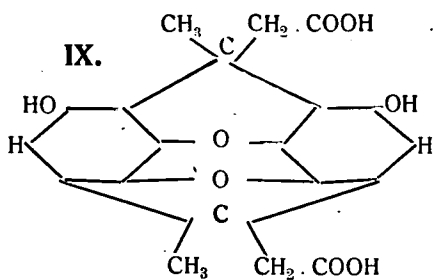
¹²⁾ K. Remesat: Studien über Kondensation von Brenzcatechin und
Guajacol mit Aldehyden und Ketonen. Inaug. Dissert. Berlin, 1930.

magasabb hőmérséklet más irányba vitte a reakciót úgy, hogy három molekula acetone és két molekula guajacol lépett össze a következő képletnek megfelelően.



Kísérleteket végeztem még az acetecetesternek oxyhydrochinonnal való egyesítése végett is. Feltételeztem, hogy ebben az esetben az ester carbonyl csoportjának oxgyénje for reakcióba lépni. Ebben az esetben is hasonló kísérleti körülményeket alkalmaztam. Már az elegyítést követő pár perces forralás után jelentékeny mennyiségű kristályhalmazt kaptam, mely tiszta állapotban 271° C-on olvadt.

Az analysesek eredményei és molekula-súly megállapítások alapján levezetett tapasztalati képlet azt mutatja, hogy ebben az esetben két molekula oxyhydrochinon két molekula acetecetesterrel oly módon lépett egymással reakcióba, hogy a belőlük keletkezett termék négy molekula vízzel és két aethyl csoporttal lett szegényebb. E vegyület szerkezetéül az alábbi formulát kell felvennem, miután ennek a képletnek a valószínűségét az acetyl és propionyl származékaiknak az összetételei is támogatják.



E képlet szerint tehát a molekulában csak két hydroxyl csoport van, mivel a többi hydroxylokból víz kilépésével oxgyén híd kötés létesült. E képlet hasonlít a W. GAEBEL által meta vagy para kresolból és acetoneból előállított termék kifejezésére felvett szerkezeti képletéhez.

Az oxyhydrochinonból nyert kondenzációs termékeknek a származékai olvadási fokukban a következő arányosságot mutatják:

Oxyhydrochinon-aceton, acetylezett és propionylezett származék	267—268° C	205—206° C	172·5° C
--	------------	------------	----------

Oxyhydrochinon-acetecetsav, acetylezett és propionylezett származék

271° C	148° C	115° C
--------	--------	--------

Az a kísérletem, hogy benzophenont és oxyhydrochinont tudjak a kívánt és várt képlet szerint egyesíteni, nem vezetett eredményre — úgy látszik a térbeli elhelyeződése miatt nem képesek egymással kapcsolódni.

Aceton és resorcin egymásra való hatásából a különböző kísérleti körülményekhez mérten, más és más anyagokat nyertem, melyeknek szerkezeti megoldása és annak felderítése következő és külön dolgozatom tárgyát képezi, úgyszintén a különböző phenolaetherek acetonnal képezett kondenzációs termékei is.

Kísérleti rész.

Ortho-kresol kondenzálása acetonnal.

Szerkezeti képletét lásd általános rész V. formulánál.

21·6 gr. o-kresolt elegyítettem 12 gr. acetonnal, majd 62 gr. 99%-os ecetsav és 42 gr. legtöményebb sósav hozzáadása után a reakciós elegyet 35 órán át 100° C-on tartottam. A tömeg egy része elgyantásodott és két lúgban oldódó rétegre különült el. Az olajos-gyantás részből semmiféle eljárással sem voltam képes kristályos anyagot kinyerni. Egységes kondenzációs termék izolálása acetylezés útján sikerült.

Az acetylezett termék nyerése végett a sűrű olajos anyagból 8·5 gr.-ot elegyítettem 20 gr. ecetsavanhydriddel és 0·75 gr. cc. kénsavval. Az erős felmelegedés után a calciumchloridos csövel elzárt lombikot visszafolyó hűtővel láttam el és 4 órán át melegítettem. Majd a fölös ecetsavanhydridet 22 mm-es vacuumban lepároltam. A visszamaradó részből methylalkohollal

való kezelés után kristályokat nyertem, melyeket ecetsavból többször átkristályosítottam. A tiszta acetyl termék 263—264° C-on olvadt.

Conc. H_2SO_4 -ben citromsárga színnel oldódik. Org. oldószerek többé-kevésbé jól oldják.

Égetési adatai: 5·555 mg. anyag adott 3·650 mg. H_2O -t és 15·588 mg. CO_2 -t. $C_{27}H_{32}O_4$ képletre: számított: talált:

C = 77·09% C = 76·54%

H = 7·67% H = 7·35%

Az olajos-gyantás anyagon végrehajtott benzoylezés igen rossz kitermeléssel járt s a nyert nyerstermék megfelelő tisztítása annak rossz kristályosodási képessége miatt nem volt keresztül vihető. Az alkoholból kétszer kristályosított, nem egészen tiszta termék olvadáspontja: 247—250° C.

Oxyhydrochinon kondenzálása acetonnal.

Szerkezeti képlete azonos az általános részben ismertetett VI. formulával.

5 gr. finoman porított oxyhydrochinont 2·5 gr. acetonban oldottam; 15 gr. 99%-os ecetsav és 10 gr. conc. sósav hozzáadása után a reakciós elegy gyengén melegedni kezdett. Calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel ellátott lombikban két órán át vízfürdön tartottam s e közben lassan megindult az apró kristályok kiválása. Huszonnégy órai állás után szűrtem és ecetsavból kristályosítottam. A nyert termék, mely NaOH-ban oldódik, 267—268° C-on bomlás közben olvad.

Conc. H_2SO_4 -ben sötét sárga színnel oldódik. Vízben nem, míg org. oldószerekben kisebb-nagyobb mértékben oldódik.

Égetési adatai: 4·075 mg. anyag adott 2·333 mg. H_2O -t és 10·099 mg. CO_2 -t $C_{21}H_{24}O_6$ képletre: számított talált:

C = 67·71% C = 67·60%

H = 6·50% H = 6·39%

Molekula-súly meghatározás Rast módszerével: 1·5 mg. anyag, 24·4 mg. camphor, depressio: 6·0° C.

$C_{21}H_{24}O_6$ képletre számított molekula-súly: 372·2, talált: 409.

Oxyhydrochinon és acetonból nyert termék acetylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett VI. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei acetyl-gyökkel vannak substituálva.

A finoman porított, fenti kondenzációs termékből 3·0 gr.-nyi mennyiséget 9 ccm. ecetsavanhydridben oldottam, majd 1·5 gr. víztelenített ecetsavas nátrium hozzáadása után e reakcióelegyet calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel felszerelt lombikban drót-hálón gyenge lánggal két órán át melegítettem, illetőleg enyhe forrásban tartottam. Huszonnégy órai állás után sok vízzel elegyítettem; az acetylezett származék a pohár alján összegyűlt mint szürkés-fehér kristályhalmaz, melyet leszűrve és ecetsavból kristályosítva, 205—206° C-on olvadó kristályokat nyertem.

Vízben nem oldódik, míg organikus oldószerek többé-kevésbé oldják. Conc. H₂SO₄-ben vörös-barna színnel oldódik.

Égetési adatai: 5·024 mg. anyag adott 2·678 mg. H₂O-t és 11·734 mg. CO₂-t. C₃₃H₃₆O₁₂ képletre: számított: talált:

C = 63·43%	C = 63·67%
H = 5·81%	H = 5·83%

Oxyhydrochinon és acetonból nyert termék propionylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett VI. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei propionyl-gyökkel vannak substituálva.

A finom eloszlású kondenzációs termékből 2·0 gr.-t 10 gr. propionsavanhydriddel és vízmentes ecetsavas nátriummal elegyítettem. A kondenzációs elegyet tartalmazó lombikot visszafolyásos hűtővel szerelve fel aszbeszt-hálón gyenge lánggal melegíteni kezdtem, mire a szilárd részek oldatba mentek, az elegy gyenge forralását két órán át folytattam. Egnapi állás után sok vízbe öntöttem, mire a propionylezett származék rövid idő múltán a pohár alján összegyűlt mint fehéres kristályos anyag, mely szűrés után alkoholból többször kristályosítva halvány sárgás 172·5 C°-on olvadó kristályokat szolgáltatott. Vízben nem oldódik, míg org. oldószerek kisebb-nagyobb mértékben oldják. Conc. H₂SO₄-ben vörös-barna színnel oldódik.

Égetési adatai: 4·388 mg. anyag adott 2·548 mg. H₂O-t és
 10·655 mg. CO₂-t. C₃₉H₄₈O₁₂ képletre: számított: talált:
 C = 66·06% C = 66·26%
 H = 6·84% H = 6·50%

*Oxyhydrochinon és acetonból nyert termék benzoylezett
származéka.*

Képlete azonos az általános részben ismertetett VI. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei benzoylgyökökkel vannak substituálva.

7·44 gr. kondenzációs terméket fölös mennyiségű 11·5 gr.-nyi benzoylchloriddal elegyítettem a magától gyengén melegedő reaktióelegyet calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel felszerelt lombikban kis lánggal enyhe forrásig melegítettem. Ezután a lángot eltávolítottam, mert a reakció magától megy tovább. Lezajlása után az egész tömeget megegyeszer felforraltam. A reaktióelegyet lehülés után tömény vizes NaOH oldattal (25 ccm. 33%-os NaOH) huszonnégy órán át állani hagytam, majd a kivált szilárd terméket — lúg dekantálása után — vízzel többször kifőztem s végül ecetsavból többször átkristályosítottam. Vízen nem, alkoholban alig, míg a többi organikus oldószerekben többé-kevésbé oldódik. 239—240° C-on olvadó kristályokat képez. Conc. H₂SO₄-ben világos sárga színnel oldódik.

Égetési adatai: 5·050 mg. anyag adott 2·224 mg. H₂O-t és
 13·992 mg. CO₂-t. C₄₃H₄₈O₁₂ képletre: számított: talált:
 C = 75·87% C = 75·56%
 H = 4·85% H = 4·93%

Guajacol kondenzálása acetonnal.

Szerkezeti képletét az általános részben közölt VIII. formula fejezi ki.

12 gr. guajacolt 6 gr. acetonban oldottam s az oldatot 31 gr. jégecet és 21 gr. tömény sósav hozzáadása után először 15 órán át vízfürdön melegítettem, majd olajfürdön ugyancsak 15 órán át 140—155° C-nyi hőmérsékleten tartottam. Ezután a fehér kristálykiválást mutató reaktióelegyet 23 mm. vacuumban lepárlásnak vettem alá; sötét színű gyantás anyag marad vissza, mely magába zárja a kristályokat. A methylalkohollal gyantától mentesített apró fehér kristályok ecetsavból történt többszöri átkristályosítás után 266—267° C-nál olvadnak. A termék vízben egyáltalán nem, benzolban, alkoholban kevésbé

oldódik. NaOH-ban szintén oldható. Conc. H_2SO_4 -ben citromsárga színnel oldódik.

Égetési adatai: 4·996 mg. anyag adott 3·366 mg. H_2O -t és 13·680 mg. CO_2 -t. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4$ képletre: számított: talált:

C = 74·96%	C = 74·76%
H = 7·66%	H = 7·57%

Oxyhydrochinon egyesítése acetecetesterrel.

Szerkezeti képletét az általános részben közölt IX. formula fejezi ki.

8 gr. acetecetestert 5 gr. finoman porított oxyhydrochinonnal hoztam össze, majd 20 gr. jégécet és 1·19 fs.-ú sósav hozzáadása után a reakciós elegyet fél órán át enyhe lánggal melegítettem, mire az egész kristályhalmaz dermedt. Egy napi állás után leszűrtem a halvány zöldes színű kristályokat és 60—70%-os esetsavból kristályosítottam. A nyert termék olvadás pontja 271°C . Vízben nem, míg organikus oldószerekben kisebb-nagyobb mértékben oldódik — úgyszintén NaOH-ban is! Conc. H_2SO_4 halvány zöld színnel oldja.

Égetési adatai: 4·961 mg. anyag adott 1·900 mg. H_2O -t és 11·365 mg. CO_2 -t $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$ képletre: számított: talált:

C = 62·47%	C = 62·47%
H = 4·19%	H = 4·28%

Oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert termék acetylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett IX. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hidrogénjei acetyl-gyökökkel vannak substituálva.

3 gr. oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert kondenzációs terméket 10 ccm. ecetsavanhydriddel és 2 gr. megömlesztett ecetsavas nátriummal elegyítve két órán át gyenge forrásban tartottam. Huszonnégy órai állás után sok vízzel elegyítve, pár nap múlva az acetylezett termék kristályosan gyűlt össze a pohár alján. Alkoholból többször kristályosítva szép világos barna színű hosszú tűalakú kristályok, melyek $148\cdot5^\circ\text{C}$ -on olvadnak. Conc. H_2SO_4 -ben halvány zöldés-sárga színnel oldódik.

Égetési adatai: 4·612 mg. anyag adott 1·825 mg. H_2O -t és 10·326 mg. CO_2 -t. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ képletre: számított: talált:

C = 61·52%	C = 61·06%
H = 4·30%	H = 4·42%

Oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert termék propionylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett IX. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei propionylgyökökkel vannak substituálva.

2·5 gr. Oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert kondenzációs terméket 10 ccm. propionsavanhydriddel és kevés vízmentes ecetsavas nátriummal elegyítettem. A reakció elegyet calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel ellátott lombikban két órán át mérsékelt forrásban tartottam, majd egy napi állás után vízzel kezeltem. Hosszabb idei állás után a víz hatására olajosan kiváló termék kristálytömeggé dermed. Alkoholból meglehetősen nagy veszteségek árán kristályosítható csak. A termék átkristályosítás után szép fehér lemezekben válik ki, melyek 105° C-nál meginduló zsugorodás után 115° C-on olvadnak. Organikus oldószerek kisebb-nagyobb mértékben oldják. Conc. H₂SO₄-ben szintelenül oldódik.

Égetési adatai: 3·824 mg. anyag adott 1·742 mg. H₂O-t és 8·794 mg. CO₂-t. C₂₀H₂₄O₁₀ képletre: számított: talált:

C = 62·88%	C = 62·72%
H = 4·87%	H = 5·09%

*
* *

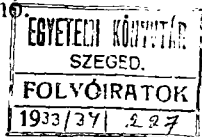
Dolgozatomat a M. Kir. Ferencz József-Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Az intézet igazgatójának, Dr. Széki Tibor egyetemi nyilv. r. tanár úrnak, ez úton is őszinte, hálás köszönetem fejezem ki a rendelkezésemre bocsátott értékes anyagokért, valamint nagybecsű, útbaigazító tanácsaiért, melyekkel munkám előbbre jutását lehetővé tette.

Ugyancsak itt mondok köszönetet Dr. Bruckner Győző okl. vegyészmérnök, egyetemi tanársegéd úrnak, aki az organikus mikro-analýsis egyes módszereivel megismertetett és ezzel előállított vegyületeim megelemzését nagyban megkönnyítette.

A mikro-analýsiseket az Országos Magyar Természettudományi Alap támogatásával beszerzett készülékkel végeztem.

Szeged, 1932. április hó.



- Tomus I. Fasc. 1 : Dr. L. v. *Zombory*: Über die Bestimmung des
 Kötet I. Füzet 1 : Mercurio—Ions mittels KCl—Lösung nach der
 Fajans'schen Methode. Dr. E. A. *Kocsis*: Beiträge zur Kenntnis
 der Nickelamminkomplexe. Dr. S. v. *Szentpétery*: Gesteinstypen
 aus der Umgebung von Lillafüred (Tafel I.). Dr. v. E. *Lengyel*:
 Der genetische Zusammenhang zwischen den Graniten und
 Gneissen (Tafel II.). Vitéz Dr. *Lengyel* Endre: A primär parallel
 szerkezet keletkezési lehelősege. 5—
- Tomus I. Fasc. 2 : Dr. A. v. *Kiss* und Dr. J. *Bossányi*: Über die
 Kötet I. Füzet 2 : Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen
 Dr. v. E. *Lengyel*: 3. 4. 3'. 4'. 6'. — pentamethoxydiphenilmethan
 — 2 — carbonsäure Kristalle. Dr. S. v. *Szentpétery*: Eruptivserie
 im Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). Dr. v. E. *Lengyel*: Der
 Etnaausbruch im Jahre 1928 und sein Gestein (Tafel IV.). E. R.
Schmidt: Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.).
 Dr. T. *Széki* und Dr. Elisabeth *Lakos*: Synthese des 2. 4. 5. —
 Trimethoxyphenilalanins. 6—
- Tomus II. Fasc. 1 : T. *Széki*: Studien in der Phtalidreihe. S. v. *Szent-*
 Kötet II. Füzet 1 : *pétery*: Neuere Beiträge zur Petrologie des
 Lillafüreder Savóstales (Tafel I.). Dr. R. *Uzonyi*: Beiträge zur
 Petrographie des nördlichen Teiles des Börzsönyer Gebirges.
 Dr. E. *Lengyel*: Berichtigung. 5—
- Tomus II. Fasc. 2 : *Haraszi* József: Az asaronsav származékai.
 Kötet II. Füzet 2 : J. *Haraszi*: Über die Derivate der Asaron-
 säure. *Szentpétery* Zsigmond: A Bagolyhegy quarzporphyria
 Lillafüred mellett. I. (Rövidített magyar szöveg). II—III. tábla.
 S. v. *Szentpétery*: Quarzporphyr des Bagolyberges bei Lillafüred
 I. (II, III. Tafel). *Náray-Szabó* István: Szilikátok rendszere II.
Győrffy István: Magas-Tátrai kavics-collectio. I ábrával. I. *Győrffy*:
 Gerölle-Collection aus der Hohen-Tatra. 6—

MEGJELENT: 1932. V, 19.

EDITUM 1932. 19. V.

SZEGED VÁROSI NYOMDA ÉS KÖNYVKIADÓ RT. 32-3004.