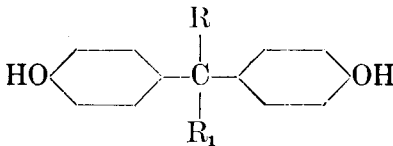


## Brenzcatechin és ketonokból előállított új vegyületekről és származékaikról.\*

Irta: Dr. SZÉKY TIBOR.

A zsírsorozatba tartozó ketonok könnyen kondensálhatók phenollal olyan vegyületekké, melyekben a keton carbonyl csoportjának az oxygénjét két molekula phenol helyettesíti.

Ezeknek a vegyületeknek a szerkezete általában a következő:



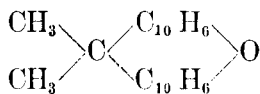
mely képletben az R és R<sub>1</sub> a használt ketonnak megfelelő atomcsoportokat, vagy gyököket fejezi ki. Például ha acetont használtunk, akkor úgy az R, mint az R<sub>1</sub> egy-egy methyl csoportot jelent, s akkor a vegyület nem más, mint a di-p-oxyphenyl-di-methyl-methan, vagy pedig ha az alkalmazott keton a methyl-aethyl keton volt, a keletkezett termék a di-p-oxyphenyl-methyl-aetyl methan.

Az általános eljárás, melylyel e vegyületek előállíthatók, DIANIN-tól<sup>1</sup> ered, kinck legelőször sikerült ketonokat — acetontól kezdve fel egészen a methyl-hexyl ketonig — phenollal ilyen értelemben condensálnia. Mint ő maga megjegyzi, annál könny-

\* Előadta a szerző az Erdélyi Muzeum-Egylet 1905. évi február hó 10-én tartott orvos-természettudományi szakosztályi ülésén.

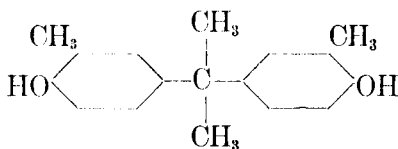
<sup>1</sup> Journal der russischen chemischen Gesellschaft 1897. I. 488—517, 523—546, 601—611. Berl. Ber. 25. Ref. 334. Orvos term.-tud. Értesítő. Term.-tud. szak 1904. 38.

nyekben és annál jobb hozamokkal képződnek e diphenolos vegyületek, mennél egyszerűbb a keton melyet használunk, míg nagyon rosszul, vagy egyáltalában nem megy a reakció, ha az egyszerű phenolt magasabb rendű phenolokkal próbáljuk helyettesíteni. A phenolon kívül ő neki csak az  $\alpha$  naphtolt sikerült acetonnal egyesítenie. — Itt azonban a kondensatio egy phásissal még tovább ment, a mennyiben a hydroxylokból is kilépett egy molekula víz és így a két naphtol maradék anhydridszerű összefűződése által a



dinaphtylenoxyd-dimethyl-methán állott elő.

Az utóbbi időkben a marburgi egyetemen ZINCKE tanár tanítványaitól több dissertatio jelent meg, melyek az eddig előállított diphenolos vegyületek új brómozott derivátumaira,<sup>1</sup> továbbá az aceton és o-kresolból,<sup>2</sup> aceton és m- vagy p-kresolból<sup>3</sup> előállított új vegyületekre és ezeknek származékaira vonatkoznak. Ezek közül leginkább érdekelnek az utóbbiak, különösen W. UNVERZAG-tól az aceton és o-kresolból conc. sósavval előállított di-p-oxytolyl-dimethyl-methan,



mely teljesen analog összetételű a DIANIN-tól előállított diphenolos vegyületekkel és ez ideig az egyetlen, melyben a két

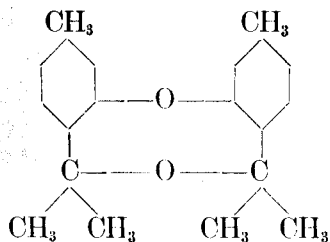
<sup>1</sup> GRÜTERS: Über die Einwirkung von Brom auf Di-p-oxyphenyl-dimethyl-methan. Inaug.-Dissert. Marburg, 1901. — W. UNVERZAGT: Über die Einwirkung von Brom auf Di-p-oxytolyl-dimethyl methan. Inaug.-Dissert. Marburg, 1904.

<sup>2</sup> W. UNVERZAGT: Kondensation von o-Kresol mit Aceton mittels konzentrierter Salzsäure.

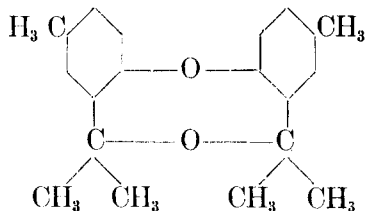
<sup>3</sup> W. GAEBEL: Über Kondensationsprodukte aus m-Kresol und p-Kresol mit Aceton. Inaug.-Dissert. Marburg, 1903.

phenolmaradékot, két magasabb rendű phenol a várt módon helyettesíti.

Az acetone és m-, vagy p-kresolból W. GAEBEL már nem kapott hasonló összetételű vegyületeket, hanem egy egészen más, phenoltulajdonságokkal egyáltalában nem bíró szép fehér, igen hosszú tűkből álló kristályos testeket, melyeknek szerkezetére a következő képleteket veszi fel:



(m-kresol és acetoneból.)



(p-kresol és acetoneból.)

Annak az okát, — hogy a más többi phenolok miért nem viselkednek egyforma körülmények között úgy a ketonokkal szemben, mint maga az egyszerű phenol, vagy o-kresol, — a kondenzálásra használt módszerben is kereshetjük, abban, hogy e törekvések keresztülvitelére kizárólag alkalmazott DIANIN-féle eljárásban nem voltak meg azok a kedvező feltételek, melyek szükségesek a phenoloknak arra, hogy a ketonokkal diphenolos vegyületekké egyesüljenek.

Tudva azt, hogy gyakran mily kicsiny és lényegtelennek látszó körülmények képesek egy-egy reakció lefolyását meglepő módon elősegíteni, vagy azt megakadályozni, valószínű, hogy lehetséges akár a DIANIN-féle módszer némi módosításával, akár más methodussal, hogy a magasabb rendű phenolok ketonokkal a kívánt módon egyesíthetők.

Ez a föltevés indított arra, hogy az eddig ismert kondenzálási módszerek felhasználásával kísérleteket tegyek különböző phenoloknak — egyelőre a legegyszerűbb ketonnal — az acetoneval való kondenzálására.

Az első ilyen irányú kísérleteimhez azt a kondenzálási

módszert választottam, melyet FABINYI tanár úr a di-p-oxyphenyl-dimethyl-methan előállítására legelőször használt.<sup>1</sup>

Miután itt úgy a DIANIN-féle, mint a FABINYI tanár úrtól ajánlott eljárás közelebbről érdekel, helyén valónak találok mindkettőt röviden felemlíteni.

A di-p-oxyphenyl-dimethyl-methan előállítására DIANIN 220 gr. acetonnak, 1600 gr. phenolnak és 1800 gr. jégezetnek a keverékét 600 cm<sup>3</sup> 1:19 fajsúlyú sósavval légmentesen lezárt edényben 24 órán keresztül 50°, majd 90 C°-ra melegít. Kihülés után kiválnak az említett vegyület kristályai.

FABINYI tanár úr szerint 58 gr. acetont és 300 gr. frissen lepárolt phenolt 400 gr. jégezetben oldunk, s ez oldathoz folytonos hűtés és rázás közben gyorsan, habár eszeppenként 500 gr. conc. kénsavat adunk, miközben ügyelünk, hogy a hőmérsék + 30 C°-on túl ne emelkedjék. Tizenkét órai állás után annyi kristály válik ki a már sárgás-vörössé vált sűrű folyadékból, hogy az egész egy összeálló tömeggé lesz. Az anyalúg leszűrése után visszamaradt nyers kristályok a számított hozamnak 67—75 %-át teszik ki.

Tekintve a FABINYI-féle egyszerű és kényelmes methodusnak tiszta és számot tevő hozamait, továbbá azt a könnyedséget és gyorsaságot, melylyel a kívánt reakció bekövetkezik, nagyon is föltételezhetőnek látszott, hogy ilyen körülmények között, ha nem is olyan könnyen és olyan hozamokkal, de mégis követni fogják más hydroxylos aromás vegyületek is a phenol példáját ketonokkal szemben. Éppen azért számos ilyen vegyületet próbáltam ezzel a módszerrel kondenzálni acetonnal, így pl. salicylaldehydet, o-nitrophenolt,  $\beta$  naphtolt, vanillint, resoroint, pyrogallolt, m-, p- és o-kresolt, anisolt, p-oxybenzaldehydet, guajakolt, hydrochinont, brenzcatechint stb. Azonban — egynek kivételével — valamennyinél kristályos vegyület helyett csak hasznavehetetlen sötét megyszínű gyantás tömeget nyertem, csupán csak a brenzcatechinnél tapasztaltam 4—5 napi állás után, hogy finom mikroszkopikus kicsinységű, — a brenzcatechinétől már physikai tulajdonságaiban

<sup>1</sup> Orv.-term.-tud. Értesítő. Term.-tud. szak. 1904. 38.

határozottan eltérő — kristályocskák váltak ki igen jelentéktelen mennyiségben a sűrű vörös folyadékból. Jóllehet e kristályok mennyisége oly kevés volt, hogy 22 gr. brenzcatechin felhasználása mellett még annyit sem tett ki, mennyi kellő tisztítás után elegendő lett volna bár egy analysis végrehajtására is, mégis egy határozott jelt mutatott arra, hogy a kísérleteimhez használt vegyületek közül ez hajlandó leginkább az acetonnal való egyesülésre.

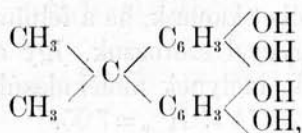
Ezek után tehát legközelebbi feladatomban tárgyát az képezte, hogy olyan eljárást találjak, melynek hozamai kellő mennyiségű anyagot szolgáltatassanak azon vizsgálódásaimhoz, melyek ezen vegyület szerkezetének kipuhatólását célozták. Miután a kénsavas kondenzálás — dacára a körülmények számos megváltoztatásának — nem vezetett jobb eredményhez, visszatértem a DIANIN-féle módszerhez és azt tapasztaltam, hogy kielégítő hozamok nyerhetők eljárásának azon lényeges módosításaival, melyekre hosszas próbálgatás után, tisztán tapasztalati úton sikerült rájőnnöm. Így azt találtam, hogy e vegyület akkor képződik legtisztábban, legnagyobb mennyiségben és leggyorsabban, ha a következőképen járunk el: 10 gr. acetont, 21 gr. brenzcatechint, 63 gr. jégecztben oldunk és e keverékhez 42 gr. 1.19 fajsúlyú sósavat adunk. Összerázás után e folyadékból annyit öntünk egy vastagfalú, 1.5—2 cm. belső átmérővel bíró, egyik végén gömbölyűre forrasztott üvegesőbe, hogy annak kétharmadát töltsse ki. Ezután a cső másik végét a szokásos módon leforrasztva, bomba kemenczében óvatosan melegítjük. A lángokat úgy szabályozzuk, hogy másfél, vagy két órát vegyen igénybe, míg a hőmérsék 145 C°-ra emelkedik. Ennek a hőfoknak beálltával azonnal eloltjuk a lángokat. Kihülés után számos jól kifejlődött kristályokat láthatunk a cső falán, melyeknek száma még jelentékenyen megszorodik, ha a csövet rázzuk, — a mit bátran tehetünk, mert benne semmi nyomás nincsen, — azután még 24 óráig állani hagyjuk. Ennyi idei állás után a csövet fűhítjük és tartalmát alkalmas szűrőre hozva, a kristályokról a sűrű vörös folyadékot légszivattyúval leszívátjuk, azután egy kevés jégeczzel, végül pedig destillált vízzel jól lemossuk.

A visszamaradt vegyesen apró és nagyobb kristályok többnyire vörös vagy néha sárga színűek és így nyersen, de teljesen száraz állapotban 21 gr. brencatechin fölhasználása mellett 8—9 grammot tesznek ki. E kristályokat további tisztítás végett kevés forró alkoholban oldjuk és ennek koncentrált oldatából kristályosítjuk, mihez 2—3 nap is szükséges, mivel a kiválás meglehetősen lassan megy.

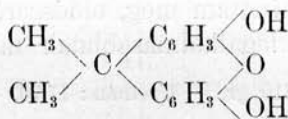
A kiváltott kristályok gyengén sárgás színűek, mikroszkopikus kicsinységűek. Bomlás nélkül nem olvaszthatók meg mert 300 C° körül elszesenednek. Igen jól oldódnak alkoholban, jóval kevésbé jégecetben, aetherben gyengén; benzolban, vízben egyáltalában nem. Alkoholos oldatuk hosszabb idei állásban, vagy huzamosabb forraláskor megbarnul. Lúgok élénk zöld színnel oldják, illetve el is bontják. A nyert anyag, alkoholból történt kétszeri átkristályosítása után, analysisre teljesen alkalmas.

Az a kérdés merül föl már most, hogy ennek a vegyületnek mi a szerkezete?

Az eddigiek alapján azt lehetett várni, hogy a brencatechin vagy a phenol, vagy pedig az  $\alpha$  naphтол módjára egyesült az acetonnal. Az első esetben tehát



a második esetben



képlet fejezné ki a szerkezetét.

Az elsőnek (C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) számított száza-

lékos összetétele . . . . . C% = 69·22. H% = 6·15

A másodikénak (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) . . . . . C% = 74·38. H% = 5·78

A kapott tiszta és 110 C°-on kiszáritott

vegyület analysisei pedig közép-

értékben a következő számokat

adták . . . . . C% = 74·16, H% = 7·00

Lemért anyag: 0·1308 gr. — CO<sub>2</sub>: 0·3562 gr. — H<sub>2</sub>O: 0·0832 gr.  
 „ „ 0·2016 „ — CO<sub>2</sub>: 0·5482 „ — H<sub>2</sub>O: 0·1271 „  
 „ „ 0·2010 „ — CO<sub>2</sub>: 0·5447 „ — H<sub>2</sub>O: 0·1271 „

C% = 74·27, 74·16, 73·90.

H% = 7·06, 7·00, 7·03.

Mint azonnal szembe tűnik, a talált százalékos összetétel távol áll a fenti formulákra számított mindegyikétől. Különösen pedig az elsőtől. A másodiknál is csupán csak a szén értékei esnek közel egymáshoz, míg a hidrogén mennyisége között nagy a különbség. Tehát a fölvevett képletek közül egyik sem illeti meg az új vegyületet. Azonban elég gyorsan sikerült arra a képletre rájönnöm, a mely — úgy látszik — az új vegyületre jól talál.

A talált százalékos összetételből a legegyszerűbb atomviszony a következő:

C	H	O
5·24	5·96	1.

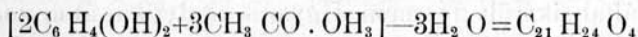
A vegyület molekulásúlyát pedig ez irányban tett meghatározásaim 301 körül fekvőnek jelezték. Ehhez a molekulásúlyhoz közel eső értéket kapunk, ha a feltüntetett atomviszonyt kifejező számokat négygyel szorozzuk. Így e vegyület képletét C<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>-nek találjuk, melynek molekulásúlya 340, százalékos összetétele pedig: C% = 74·1. H% = 7·05.

A molekulásúlyt kryoskopos úton a BECKMANN-féle készülék felhasználásával állapítottam meg, oldószerül urethánt használtam, melyet e célra legalkalmasabbnak találtam.

Lemért anyag: 0·3810 gr. — Urethán: 17·70. — Depressio 0·35°

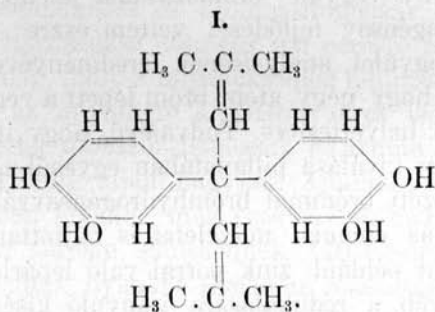
Hogy a számított és talált molekulásúly között mégis 39 differentia van, az annak tulajdonítható, hogy a forró urethános oldatban a vegyület egy kevésbé bomlik, mit az oldat gyenge sárgulása elárul. Ha ugyanezt az oldatot több meghatározásra használjuk, azt tapasztaljuk, hogy a depressio értéke folyton növekedik, minek következtében a molekulásúly kisebb és kisebbnek adódik ki. Ezt nyilván a vegyület előrehaladó bomlása okozza.

A  $C_{21}H_{24}O_4$  empirikus képlet az őt alkotó egyes elemek mennyiségein kívül még egyebet is fejez ki. Kifejezi azt is, hogy e vegyület két molekula brenzcatechinnek és három molekula acetonnak condensálódása által keletkezett:

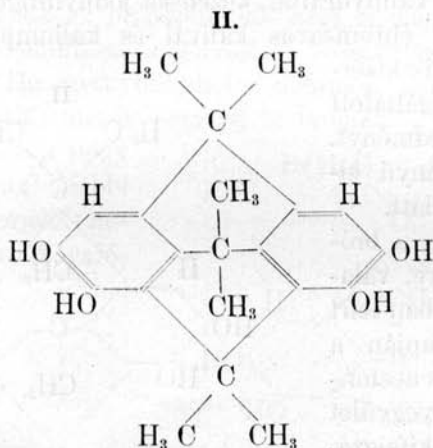


Megfejtendő most, hogy a két molekula brenzcatechin hogyan lépett reakcióba a három molekula acetonnal?

Miután — mint az az alábbiakból kiténik — a hydroxylok változatlanul élnek túl a reakciót, elképzelhető, hogy az egyesülés a következő két formula szerint alkotott vegyületek valamelyikét eredményezte:



vagy:



Mind a kettőnek tapasztalati képlete  $C_{21}H_{24}O_4$ .

Hogy e két szerkezeti képlet közül melyik fejezi ki híveb-



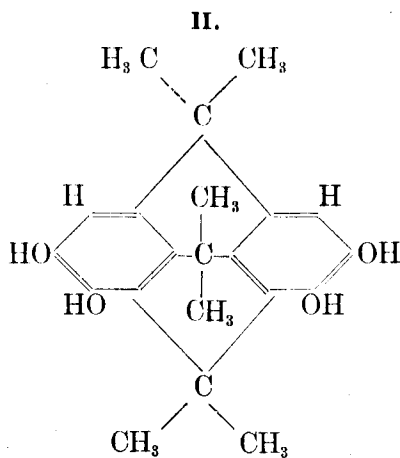
ben az új vegyület tulajdonságait, azt a következőkben leírt kísérleteim alapján sikerült eldöntennem.

A szerkezet minőségét illetőleg a legerősebb argumentumot a vegyületnek az a derivátuma szolgáltatta, a melyet belőle brómozása által sikerült nyernem. Ugyanis analytikai úton pontosan megállapíthatóvá vált, hogy e vegyület négy atom brómot képes felvenni.

Az első képlet fölvételénél a négy atom bróm belépése könnyen érthető volna, mert a kettős kötéssel bíró vegyületekről ismeretes, hogy brómot egyszerű additíóval vesznek fel, a nélkül, hogy a bróm fölvételekor bróm-hidrogénsav fejlődne. A jelen esetben azonban a vegyület brómozásánál jelentékeny mennyiségű brómhidrogénsav fejlődését vettem észre; ez az észlelés a brómozott vegyület analysisének eredményével egyezett, a miből kiderült, hogy négy atom bróm lépett a vegyületbe, négy atom hidrogént helyettesítve. Tudvalevő, hogy ilyen esetben a kiűzött hidrogén kiválása pillanatában egyesül a fölös mennyiségben alkalmazott brómmal brómhidrogénsavvá.

Számos más chemiai műveletet is hajtottam végre az új vegyülettel, mint például zink porral való lepárlását hidrogén áramban és egyéb a redukálására irányuló kísérletet, továbbá megömlését kalihydrattal, kezelését jódhidrogénsavval, valamint oxydálását chromsavas kálival és kaliumpermanganattal stb., azonban egyik kísérletem sem szolgáltatott hasznavehető eredményt, a vegyület könnyű elgyantásodása miatt.

Az analysisek, a brómozás eredménye, valamint az alábbiakban leírt derivátumok alapján a brenzcatechin és acetoneból nyert új vegyület szerkezetének kifejezésére a fentebb adott képletek közül a másodikat:

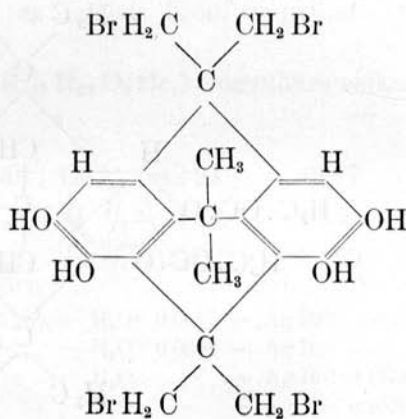


találom olyannak, mely a vegyület magatartását megfelelő kifejezésre juttatja.

\*

A brómozott vegyület nyerése végett a következőképen kell eljárunk. A brencatechin és acetontól nyert nyers és finomra porított anyagból 5 gr-ot 50 gr. jégezetben suspendálunk és ehhez apránként 5 cm<sup>3</sup> brómnak és 10 cm<sup>3</sup> jégezetnek keverékét adjuk rendes szobahőmérséknél. A brómmal kevert jégezet egy bizonyos quantumának hozzáfolyasztása után a suspendált anyag teljesen feloldódik. Czélszerű ilyenkor filtrálni, s a többi brómot csak azután hozzáadni. Az egész művelet alatt jelentékeny hőemelkedés és brómhydrogénsav fejlődése észlelhető. A bróm hozzáadása után egy pár perczev rohamos kristálykiválás indul meg, mely a folyadéktömeg kihűlésekor maximumát éri el. Ekkor az anyalúgot a kristályokról leszűrjük, a kristályokat jégezettel többször lemossuk és azután kalihydrat felett vacuumban 24 óráig állani hagyjuk. Ajánlatos a gyors dolgozás, mert a különben hófehér, még ezetsavtól nedves kristályok a levegőn hamar vörösre színeződnek. 110 C°-on bomlás nélkül száríthatók. Színük ilyenkor gyengén rózsaszínes. Alkoholban, jégezetben forrón jól oldódnak, de bennük erősen is színeződnek. Átkristályosításuk ez oldószerekből nem is előnyös. A vegyület 130 C° körül bomlással megolvad. A bróm e vegyületben erősen le van kötve. Ha methylalkoholos oldatban natriummethylattal 24 órán keresztül főzzük sem ad le brómot.

E vegyületben a négy atom bróm az alábbi schémában megjelölt helyeket foglalja el valószínűen:



Erre a képletre ( $C_{21}H_{20}O_4Br_4$ ) számított százalékos összetétel:

$$C \% = 38.61 \quad H \% = 3.05 \quad Br \% = 48.02$$

	I.	II.	III.
Talált: C % =	38.69.	38.46.	38.35.
„ H % =	3.13.	3.11.	3.15.
„ Br % =	48.04.	47.42.	—

Lemért

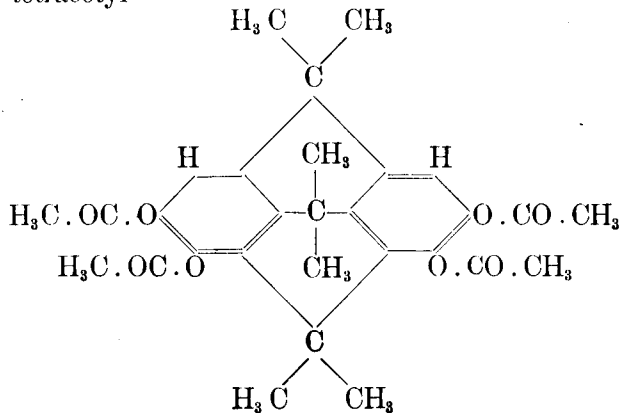
anyag:	0.2394 gr.	— CO <sub>2</sub> :	0.3397 gr.	— H <sub>2</sub> O:	0.0675 gr.	— Ag Br:	—
„	0.2968 „	— CO <sub>2</sub> :	0.2917 „	— H <sub>2</sub> O:	0.0580 „	— Ag Br:	—
„	0.2055 „	— CO <sub>2</sub> :	0.2890 „	— H <sub>2</sub> O:	0.0584 „	— Ag Br:	—
„	0.1650 „	— CO <sub>2</sub> :	—	— H <sub>2</sub> O:	—	— Ag Br:	0.1863 gr.
„	0.2097 „	— CO <sub>2</sub> :	—	— H <sub>2</sub> O:	—	— Ag Br:	0.2348 „

\*

Az eredeti termék, valamint brómozott származéka eczetsavsnatriummal és eczetsavanhydrittel könnyen acetylezhető a szokásos módon.

E két származék, valamint az alább leírandó benzoylezett derivatum erős argumentumot szolgáltat a mellett, hogy az eredeti vegyület négy hydroxylt tartalmaz, mely a brómozott származékban sem változott, mert ha a hydroxylek közül csak egy is részt vett volna a reakcióban, a végrehajtott analysisek és molekulaszármazékok meghatározások nem adhatták volna az alábbi eredményeket:

A tetracetyl



$C_{29}H_{32}O_8$  vegyületre számított százalékos összetétel:

	I.	II.	III.
C % = 68·50.	Talált C % = 68·35,	68·32,	68·28.
H % = 6·29.	„ H % = 6·20,	6·35,	6·30.

Analysisre lemért anyag: 0·1845 gr.	CO <sub>2</sub> : 0·4624 gr.	H <sub>2</sub> O: 0·1030 gr.
„ „ „ 0·2201 „	CO <sub>2</sub> : 0·5514 „	H <sub>2</sub> O: 0·1258 „
„ „ „ 0·1955 „	CO <sub>2</sub> : 0·4895 „	H <sub>2</sub> O: 0·1109 „

Számított molekulásúlya 508, míg urethánnal, a fagypon-  
teszállítási értékekből meghatározott molekulásúlya 474.

Urethán: 17·9263 gr. Anyag: 0·4083 gr. Depressio: 0·24°.

A jégezetből, vagy alkoholból többször átkristályosított  
eredeti anyag acetylezett származéka fehér lemez, vagy túalakú  
kristályokat képez, melyek 174 C°-on olvadnak.

Alkoholos oldatához lúgot öntve, az acetyl csoportok leha-  
sádnak és az oldat intensiv zöld színeződése közben a vegyület  
elbomlik, elgyantásodik. Éppen ezért az acetyl csoportoknak  
titrimetriai úton való meghatározása nem vált lehetségessé.

\*

A hasonló módon acetylezett brómvegyület külső tulaj-  
donságaiban sokban megegyezik az előbbi vegyülettel, miután  
azonban forró jégezetben jobban oldódik, mint alkoholban,  
átkristályosítása jégezetből alkalmasabb. Apró fehér lemezes  
kristályai állandóbbak, mint az eredeti bróm vegyület. O. p.  
244 C°.

A tetrabróm-tetracetyl ( $C_{29}H_{32}O_8Br_4$ ) vegyületre esik szá-  
mítás szerint:

C % = 42·23.	Talált: C % = 42·24.	42·17.
H % = 3·39.	„ H % = 3·32.	3·40.
Br % = 38·83.	„ Br % = 39·22.	39·29.

Lemért anyag: 0·2328 gr. —	CO <sub>2</sub> : 0·3606 gr. —	H <sub>2</sub> O: 0·0697 —	Ag Br: —
„ 0·2172 „ —	CO <sub>2</sub> : 0·3359 „ —	H <sub>2</sub> O: 0·0666 —	Ag Br: —
„ 0·2158 „ —	CO <sub>2</sub> : —	H <sub>2</sub> O: —	Ag Br: 0·1712 gr.
„ 0·1993 „ —	CO <sub>2</sub> : —	H <sub>2</sub> O: —	Ag Br: 0·1578 „

Számított molekulásúlya 824. A fentebbi eljárással és körülmények között talált molekulásúlya 793.

Urethán: 17·399 gr.      Anyag: 0·2208      Depressió: 0·08°.

\*

Az alapvegyület ( $C_{21}H_{24}O_4$ ) hasonló könnyen benzoylezhető is akár a SCHOTTEN-BAUMANN-féle eljárással, akár pedig egyszerűen úgy, hogy a nyers vegyületet fölös mennyiségű benzoylchloriddal forraljuk. A forrás megindultával a láng eltávolítható, mert a reakció magától tovább megy és az anyag teljesen feloldódik. A reakció lefolyása után a folyadékot még egyszer jól felforraljuk és kihűlés után nátronhydrát tömény vizes oldatával 24 óráig állani hagyjuk. A most már szilárddá vált összeálló fehér anyagról a lúgot leöntjük, forró vízzel többször kifőzzük és végül jégezetből kristályosítjuk. Fehér apró jégezeket kapunk, melyek 234 C°-on olvadnak.

Az analysis eredménye megfelelt a  $C_{49}H_{40}O_8$  képletre számított százalékos összetételnek.

Számított: C % = 77·77.      Talált: C % = 77·51,      77·77.  
                   H % = 5·29.                    H % = 5·39,      5·44.

Anyag: 0·1974 gr. — CO<sub>2</sub>: 0·5616 gr. — H<sub>2</sub>O: 0·0958 gr.  
        " 0·1782 gr. — CO<sub>2</sub>: 0·5082 gr. — H<sub>2</sub>O: 0·0874 gr.

\*

Legérdekesebbek azonban azok a származékok, melyek oxydálással állíthatók elő. Ezek már sötétvörös kristályokból álló vegyületek, melyek finomra porított állapotban sárga színűek. Igen magas fokon olvadnak meg, vagy pedig elszenesednek.

Két ilyen oxydatíós terméket sikerült nyernem, egyet az eredeti anyagból és egyet a brómozott vegyületből. Mindkettőnek előállítását teljesen egyformán történik és rendkívül egyszerű. Az egész művelet mindössze abban áll, hogy az eredeti, vagy a brómozott anyagnak koncentrált alkoholos hideg oldatához cseppenként és folytonos rázogatás közben addig adunk 1·53 fajsúlyú salétromsavat, míg kristálykiválás észlelhető. Az oldat már az első csepp salétromsav hozzáadásától erősen megvörösödik és sötétedése az oxydatió folyama alatt növekedik mind-

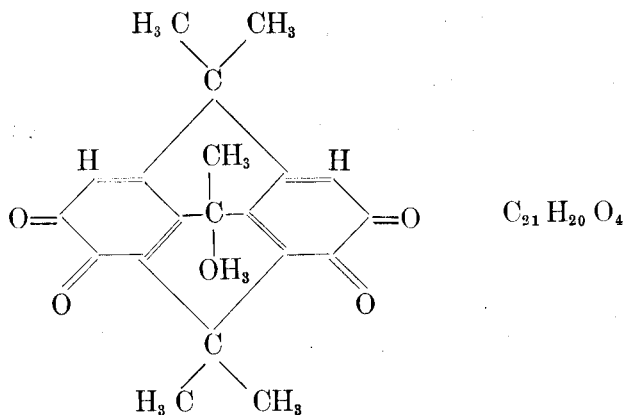
addig, míg a termelt sötétvörös színű kristályok ki nem válnak belőle, mire ismét világosabb színű lesz. Az egész folyamat alatt feltűnő hőemelkedés észlelhető, de azért hűtés nem szükséges. Teljesen elegendő, ha rendes szobahőmérsékleten dolgozunk. A kiválott kristályok további tisztítására, — a szerint, a mint az oxydálásra eredeti vagy brómozott vegyületet használunk, — különbözőképpen kell eljárunk.

Az eredeti anyagból előállított nyers vörös kristályokat az anyalúg leszűrése után először tiszta jégecsettel, azután alkohollal és végül vízzel jól lemoszuk, s miután vízzel kétszer és alkohollal is legalább egyszer jól kifőztük, jégecsetből kétszer átkristályosítjuk. A kristályok bomlás nélkül nem olaszthatók meg. Nitrogént nem tartalmaznak.

A brómozott vegyületből kapott oxydációs termék tisztításánál eleinte szintén így járunk el, csakhogy végül nem jégecsetből, hanem nitrobenzolból kristályosítjuk, mivel az előbbiben nem oldódik.

Igen fényes vörös színnel bíró apró tűalakú kristályokat nyerünk, melyek magas hőmérséken olvadás nélkül elbomlanak.

Ezen termékek analysiseinek eredményéből konstatálni lehetett, hogy az oxydált vegyületek mind a két esetben négy atom hydrogénnel lettek szegényebbek. Chemiai magatartásuk folytán azonban megállapíthatóvá vált az is, hogy a hydrogén atomok a hydroxylekből léptek ki. Erre a következtetésre első sőrban is alapot szolgáltatott az a tény, hogy az oxydációval nyert anyagokat többé sem acetylezni, sem benzoylezni nem lehetett, továbbá másfelől az a körülmény, hogy a fönnebb leírt acetylezett és benzoylezett vegyületek a hasonló körülmények között megkísérlett oxydációnak ellenállottak. Mind a két tény arra mutat, hogy az oxydációnál a hydroxyl gyököknek van aktív szerepük, s hogy az oxydálás ez utóbbi esetben azért nem sikerül, mert az illető vegyületekben már nincsenek meg a szabad hydroxylek, hanem helyettök oxyacetyl és oxybenzoyl csoportok. Analog esetekre támaszkodva valószínűséget nyer az oxydáció lefolyásának az a felfogása, hogy az oxydált termékekben a hydrogénjétől megfosztott hydroxyl oxigénje az o-chinonnak megfelelő kapcsolódásban van, a mit az alábbi képlet kifejezésre juttat:



Erre a képletre számítódik C % = 75.00.

H % = 5.95.

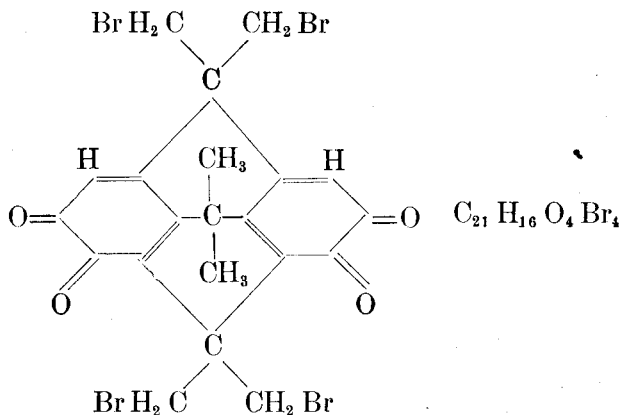
Az analysis szerint van: C % = 74.68, 74.59.

H % = 5.94, 5.85.

Lemért anyag: 0.1889 gr. -- CO<sub>2</sub>: 0.5173 gr. -- H<sub>2</sub>O: 0.1010 gr.

„ „ 0.2008 gr. -- CO<sub>2</sub>: 0.5492 gr. -- H<sub>2</sub>O: 0.1058 gr.

Az oxydált tetrabrom vegyület szerkezetét pedig a következő képlet adja:



Számított C % = 38.53.

H % = 2.45.

Br % = 48.93.

Talált C % = 38.71.

H % = 2.48.

Br % = 48.49, 48.52.

Lemért anyag: 0·2398 gr. — CO<sub>2</sub>: 0·3404 gr. — H<sub>2</sub>O: 0·0536 gr.  
 „ „ 0·2191 gr. — Ag Br: 0·2497 gr.  
 „ „ 0·2388 gr. — Ag Br: 0·2191 gr.

\*

A leírt derivátumokon kívül még a nitrovegyületet is szándékomban volt előállítani. Ez azonban idáig még nem sikerült. A salétromsavat az imént leírt és oxydatióval végződött esetekben tulajdonképen az illető vegyületek nitrálására akartam használni, s meglepetésem nem is volt kiesiny, mikor a nyert termékekben a nitrogénnek nyomát sem találtam. Ekkor jöttem csak reá, hogy a salétromsav nem nitrálólag, hanem oxydálólag hatott. A salétromsav fokozott hatására sem nyertem nitrált vegyületet, mert anyagaim elgyantásodtak.

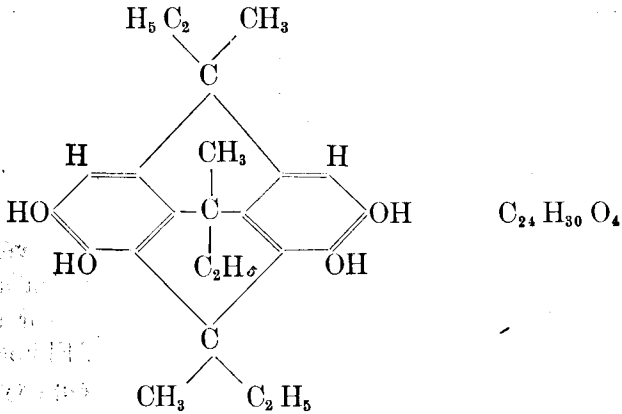
\* \* \*

A brenzcatechin és acetontól előállított vegyületeken kívül, még két analog összetételű kristályos anyagot sikerült nyernem: egyet brenzcatechin és methyl-aethyl-ketonból, egy mást pedig brenzcatechin és diaethylketontól. Mindkettő teljesen úgy állítható elő, mint a brenzcatechin és acetontól nyert termék, de a hozamok sokkal rosszabbak. A brenzcatechin és methyl-aethylketon ugyan még némileg kielégítő mennyiségű és különösen tiszta anyagot ad, de már a diaethylketon és brenzcatechin — ez utóbbi 6 grammjának felhasználása mellett is — csak kevéssel ad többet, mint a mennyi egy analysisre szükséges.

A brenzcatechin és methyl-aethyl-keton kondenzálásával nyert anyag nyers állapotában is már fehér, szabad szemmel jól látható tüket képez, melyek forró jégezetből kristályosíthatók. Alkoholban igen jól oldódik. Oldékonyságában, valamint olvadását illetőleg hasonlít a brenzcatechin és acetontól előállított vegyülethez.

A 110 C°-on szárított anyag analysisének eredménye pontosan megfelel az alábbi képlet által megköveteltnek:





Számított: C % = 75.39. Talált: C % = 75.41.  
 H % = 7.85. H % = 7.94.

Elégetett anyag: 0.2027 gr.  $CO_2$ : 0.5605  $H_2O$ : 0.1450.

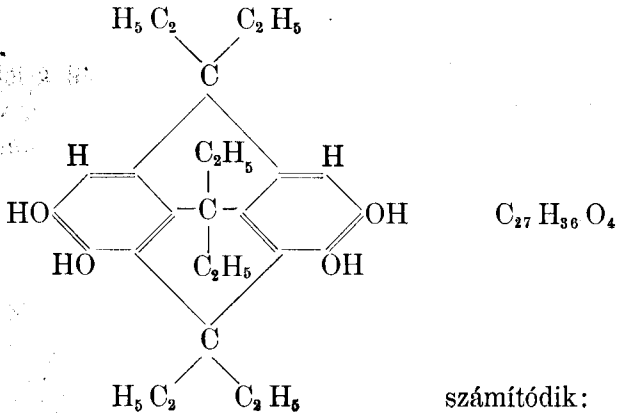
Tetracetyl származéka szintén hófehér kristályokból áll, melyek 165 C°-on olvadnak. Jégezetből könnyen átkristályosíthatók.

	I.	II.
$C_{32}H_{38}O_8$ . Számított: C % = 69.81. Talált: C % = 69.41.	69.83.	69.83.
	H % = 6.90.	6.75. 6.98.

Lemért anyag: 0.1988 gr.	$CO_2$ : 0.5060 gr.	$H_2O$ : 0.1208 gr.
„ „ 0.2050 gr.	$CO_2$ : 0.5249 gr.	$H_2O$ : 0.1287 gr.

\*

A brencatechin és diaethylketonból előállított vegyületre



C % = 76·41.

Talált: C % = 75·97.

H % = 8·49.

H % = 8·97.

Anyag: 0·1880 gr. CO<sub>2</sub>: 0·5237 gr. H<sub>2</sub>O: 0·1519 gr.

Fehér apró kristályai alkoholban, jégezetben forrón igen jól oldódnak. Jégezetből átkristályosítással könnyen megtisztíthatók a reájuk tapadt vörös gyantától.

\*

Magasabb rendű ketonokból, mint pl. methyl-propylketonból, dipropylketonból, methyl-phenylketonból és brenzcatechinből kondenzációs terméket nem sikerült nyernem.