

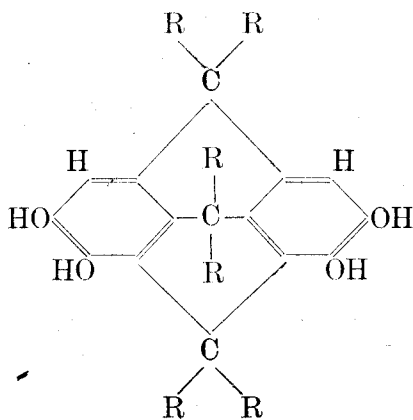
KÖZLEMÉNYEK A KOLOZSVÁRI M. KIR. F. J. TUDOMÁNYEGYETEM
VEGYTANI INTÉZETÉBŐL.

Igazgató: Dr. FABINYI RUDOLF egyetemi tanár.

Acetonnak és methyl-aethylketonnak pyrogal-
lollal képezett új vegyületeiről.

Dr. FABINYI RUDOLF és Dr. SZÉKY TIBOR-tól.

A legutóbbi „Orvos-Természettudományi Értesítő“-ben¹ egy néhány olyan vegyületet írtak le, melyeket brenzcatechin és aliphás ketonok kondenzálásával sikerült előállítani. Ezeknek a vegyületeknek szerkezete a következő általános képlettel fejezhető ki:



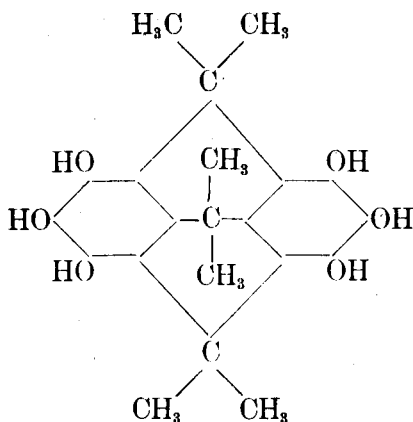
Az R betűk az alkalmazott keton atomcsoportjainak felelnek meg.

A reakció sima lefolyása és a keletkező termékek kielégítő mennyisége arra indítottak, hogy kísérleteket tegyünk más maga-

¹ Term.-tud. szak. XXVII. 1905. 72.

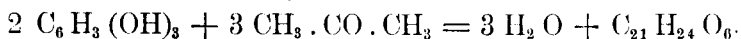
sabb rendű phenolok és ketonok kondenzálására is. Így sikerült a pyrogallolt is acetonnal és methyl-aethyl ketonnal olyan vegyületekké egyesítenünk, melyek a végrehajtott analysesek, molekulásúly meghatározások, derivatumaik és tulajdonságaik alapján teljesen analog összetételűeknek bizonyultak a brencatechin és ketonokból nyert termékekkel.

A pyrogallol és acetontól előállított vegyület szerkezete tehát csak abban különbözhetik a fenti általános képletben adottól, hogy két hydroxyllal többet kell tartalmaznia, minek folytán szerkezete a következőleg fejezhető ki:



Ha e képlet a nyert új vegyület szerkezetét tényleg híven tükrözi vissza, akkor ez egyúttal bizonyítékot szolgáltat annak a schémának a valószínűsége mellett is, melylyel a brencatechin és ketonokból nyert vegyületeket illettük. A mellett, hogy az egyesülés a pyrogallol és aceton között csakugyan a föltételezett eredménnyel járt, a következő bizonyítékok hozhatók fel:

1. Az analysesek és molekulásúly meghatározások alapján megállapíthatóvá vált, hogy e vegyület két molekula pyrogallol és három molekula acetontól, három molekula víz kilépésével jött létre a következő egyenlet szerint:

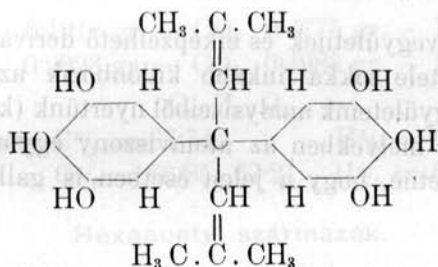


$\text{C}_{21} \text{ H}_{24} \text{ O}_6$ empirikus képletre számított százalékos összetétel C = 67.74. H = 6.45.
Talált százalékok C = 67.21. H = 6.42.

Számított molekulásúlya 372, míg urethánnal kryoskopos úton talált molekulásúlya 336.

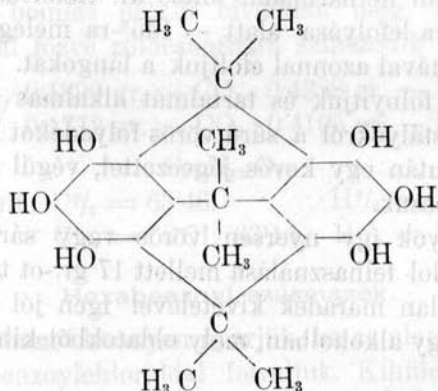
2. A fenti szerkezet alapján e vegyület hat acetyl, vagy hat benzoyl csoportot vehet fel. Ilyen hexaacetyl, illetve hexabenzoyl vegyületeket tényleg sikerült is előállítanunk és ezáltal bizonyítékot szerezni abban az irányban is, hogy a pyrogallol hydroxyljai változatlanul élnek túl a reakciót.

3. A reakció lefolyásának az a lehetősége, hogy a két aromás gyűrűt összefogó ketonmaradék methyl csoportjai kondensálódtak volna, még két molekula keton egy-egy carbonyl csoportjával a következő módon:



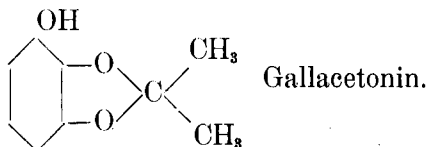
nem tétélezhető fel, mert ebben az esetben e vegyületnek brómmal additiós terméket kellene képeznie. Már pedig — mint a későbbiekből kitűnik, — brómmal nem additiós, hanem substitúciós származékokat képez.

E kísérleti úton megállapított adatok alapján az egyesülés a pyrogallol és aceton között az alábbi eredménnyel:



könnyen elképzelhető.

Fel kell itt említenünk, hogy *gallacetonin* néven ismeretes egy vegyület, melyet WITTENBERG¹ ugyancsak pyrogallol és acetontól állított elő phosphoroxychlorid segélyével. Ez a vegyület azonban a komponenseknek csak egy-egy molekulájából jött létre oly módon, hogy a pyrogallol hydroxyljei léptek reakcióba az aceton carbonyl csoportjának oxigénjével.



Ennek a vegyületnek és elképzelhető derivatumainak százalékos összetétele sokkal inkább különbözik azon értékektől, melyeket új vegyületeink analysiseiből nyertünk (kivéve az acetyl származékokat, melyekben az atomviszony egyforma) mintsem föltételezni lehetne, hogy a jelen esetben is gallacetonin állott volna elő.

I. Pyrogallol kondenzálása acetonnal.

A pyrogallol egyesítését acetonnal a következő eljárással hajtjuk végre: 20 gr. pyrogallolt, 10 gr. acetont 60 gr. jég-cetben oldunk és e keverékhez 42 gr. 1.19 fajsúlyú sósavat adunk. E keverékből annyit öntünk egy ú. n. bombaesőbe, hogy annak körülbelül hétharmadát töltsse ki. Leforrasztás után óvatosan — $\frac{3}{4}$ óra lefolyása alatt — 145°-ra melegítjük. Ennek a hőfoknak beálltával azonnal eloltjuk a lángokat. Egy napi állás után a esövet fölnyitjuk és tartalmát alkalmas szűrőre hozva, a kiváltott kristályokról a sűrű vörös folyadékot légszivattyúval leszivatjuk, azután egy kevés jégcetzettel, végül pedig destillált vízzel jól lemoszuk.

A kristályok így nyersen vörös vagy sárga színűek és 20 gr. pyrogallol felhasználása mellett 17 gr.-ot tesznek ki. Egy kevés oldhatatlan maradék kivételével igen jól oldódnak forró jégcetzetben vagy alkoholban, mely oldatokból kihüléskor feltűnő

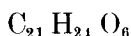
¹ Journal für praktische Chemie (2.) 26. 76.

barna színnel válnak ki. E barna színeződés meglehetősen megakadályozható, ha a nyers anyagot forró hígított eczetsavból — egy pár csepp sósav hozzáadása után — hagyjuk kiválni. Analysisre ilyen módon legalább háromszor átkristályosítjuk és végül hidrogén áramban 110°-on jól kiszárítjuk. Ezzel az eljárással tisztított kristályok gyengén barnás, vagy vöröses fehérek, 260—265° között bomlásközben olvadnak meg. Lúgok szennyes zöldes barna színnel oldják, illetve el is bontják.

Mivel e vegyületet nem sikerült teljesen tiszta állapotban előállítani, analysisei valamivel alacsonyabb értékeket szolgáltatnak, mint a milyenek a $C_{21}H_{24}O_6$ képletnek megfelelnek.

Lemért anyag: 0·1918 gr. — CO_2 : 0·4775 gr. — H_2O : 0·1127 gr.

„ „ 0·2023 gr. — CO_2 : 0·4986 gr. — H_2O : 0·1140 gr.



Számított: C% = 67·74. H% = 6·45.

Talált: C% = 66·85, 67·21. H% = 6·42, 6·26.

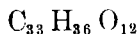
Hexaacetyl származék.

A hexaacetyl származék eczetsavanhydrid és eczetsavas natrium segélyével állítható elő a szokásos módon. Analysisre forró methylalkoholból kristályosítjuk, melyben elég jól oldódik. Rosszabbul oldódik alkoholban és egyáltalán nem jégezetben, benzolban vagy acetonban.

A tiszta acetylvegyület finom fehér lemezeket képez, melyek 247—248°-on bomlás nélkül olvadnak meg. Methylalkoholos oldata lúgokkal főzve zöldesbarnára színeződik.

Lemért anyag: 0·1899 gr. — CO_2 : 0·4388 gr. — H_2O : 0·0975 gr.

„ „ 0·1773 gr. — CO_2 : 0·4105 gr. — H_2O : 0·0876 gr.



Számított: C% = 63·46. H% = 5·76.

Talált: C% = 63·01, 63·14. H% = 5·70, 5·50

Hexabenzoyl származék.

E derivatumot könnyen nyerjük, ha az alapvegyületet fölös mennyiségű benzoylchloriddal forraljuk. Kihülés után tömény natronhydrát oldatával rázzuk össze és ezzel addig hagyjuk

állani, míg a fölösleges benzoylchlorid teljesen elbomlik. Ekkor a lúgot a nyers benzoylvegyületről leöntjük, destillált vízzel többször kifőzzük és megszáritjuk. Végül jégezet és nitrobenzol keverékében oldjuk, megsűrjük és a szüredéket alkohollal felhígítjuk, mire azonnal kiválnak a benzoylezett vegyület igen finom fehér lemezalakú kristályai.

A hexabenzoyl vegyület rosszul vagy egyáltalában nem oldódik a rendszeren használatos oldószerekben. Alkoholos lúgokkal főzve nehezen szappanosítható el. A tiszta anyag 289 C°-on olvad.

Analysise megfelelt a hexabenzoyl vegyületre számított értékeknek.

Lemért anyag: 0·1915 gr. — CO₂: 0·5314 gr. — H₂O: 0·0823.



Számított: C% = 75·90. H% = 4·81.

Talált: C% = 75·68. H% = 4·77.

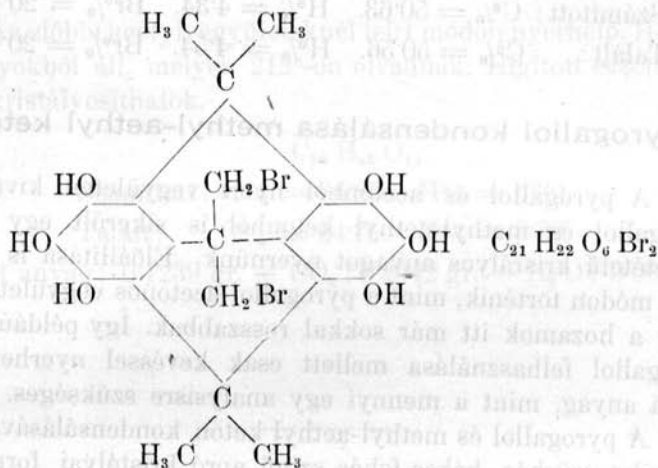
Brómvegyület.

A pyrogallol és acetontól nyert vegyület brómot könnyen képes felvenni.

A brómvegyület nyerése végett az alapvegyületből 5 gr.-ot 40 gr. jégezetben oldunk és ehhez apránként — folytonos kavarással és enyhe hűtés közben — 2·5 cm³ brómot adunk, melyet előzetesen 8 cm³ jégezettel hígítottunk. A bróm hozzáadása után — brómhydrogénsav fejlődése közben — számos finom, hajlékony túalakú kristály válik ki az oldatból. Két órai állás után az anyalúgot a kristályokról leszűrjük és jégezettel többször jól lemossuk. Analysisre vacuumban kalihydrat felett 24 óráig, azután szárító szekrényben 105°-on két óra hosszat száradni hagyjuk. A jégezetes kristályok a levegőn hamar kékre színeződnek.

A brómvegyület kristályai kékes-fehér színűek, melyek körülbelül 192—200° körül bomlásközben olvadnak. Forró jégezetben vagy alkoholban jól oldódnak, de belőlük erős kékes ibolya színnel válnak ki. Alkáliák kezdetben intenzív vörös, később sárgás-vörös színnel oldják.

Az analysesek szerint e vegyületben két atom bróm, két atom hidrogént substituuál — tehát egy dibromid. A bróm atomok helyzete azonban még nincs megállapítva. Valószínű, hogy az alábbi képletben megjelölt helyeket foglalják el:



Erre a képletre számítódik: C% = 47.54.

H% = 4.10.

Br% = 30.18.

Az analysesek szerint:

C% = 47.44.

H% = 4.10.

Br% = 29.95, 29.73.

Lemért anyag: 0.2320 gr. — CO₂: 0.4036 — H₂O: 0.0856.

„ „ 0.2293 gr. — Ag Br: 0.1614 gr.

„ „ 0.2041 gr. — Agr Br: 0.1426 gr.

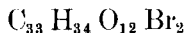
Dibrom-hexaacetyl vegyület.

A brómozott vegyület eczetsavanhydrid és eczetsavas natriummal szintén könnyen acetylezhető.

A dibrom-hexaacetyl vegyület forró alkoholból vagy jég-ecetből átkristályosítva fehér fénylő lapocskákat képez, melyek 260°-on olvadnak. Alkoholos lúgokkal főzve nehezen bontható el.

Analysise a várt dibrom-hexaacetyl vegyület képződése mellett bizonyított.

Lemért anyag: 0·2026 gr. — CO₂: 0·3756 gr. — H₂O: 0·0828 gr.
 „ „ 0·2388 gr. — AgBr: 0·1150 gr.



Számított: C% = 50·63. H% = 4·34. Br% = 20·46.

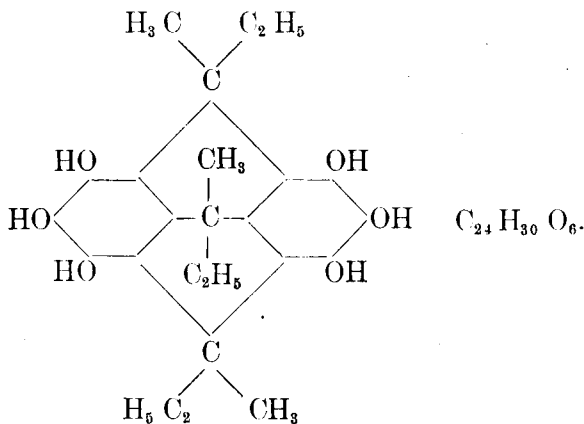
Talált: C% = 50·56. H% = 4·54. Br% = 20·49.

II. Pyrogallol kondenzálása methyl-aethyl ketonnal.

A pyrogallol és acetontól nyert vegyületen kívül még pyrogallol és methyl-aethyl ketontól is sikerült egy analog összetételű krisályos anyagot nyernünk. Előállítása is ugyanazon módon történik, mint a pyrogallol-acetonos vegyületé, csak-hogy a hozamok itt már sokkal rosszabbak. Így például 20 gr. pyrogallol felhasználása mellett csak kevéssel nyerhető több tiszta anyag, mint a mennyi egy analysisre szükséges.

A pyrogallol és methyl-aethyl keton kondenzálásával nyert vegyület szürkés, kékes-fehér színű apró kristályai forró higított ecetsavból — egy pár csepp híg sósav hozzáadása után — átkristályosíthatók. Oldékonyságában, valamint olvadását illetőleg hasonlít a pyrogallol és acetontól előállított vegyülethez.

A hidrogén áramban 110°-on szárított anyag analysise megfelelt az alábbi képletben kifejezett mennyiségi viszonyoknak.



Lemért anyag: 0·2014 gr. — CO₂: 0·5110 gr. — H₂O: 0·1330 gr.

Számított: C% = 69.56. H% = 7.24.

Talált: C% = 69.19. H% = 7.33.

Hexaacetyl származék.

Az előbbi acetylvegyületeknél leírt módon nyerhető. Hófehér kristályokból áll, melyek 212°-on olvadnak. Hígított ecetsavból jól átkristályosíthatók.



Számított: C% = 64.86. H% = 6.30.

Talált: C% = 64.75. H% = 6.20.

Lemért anyag: 0.1239 gr. — CO₂: 0.2942 gr. — H₂O: 0.0692 gr.