

587285

ADATOK
A BENZYL-ACYLAMIDEK CHEMIAI
SZERKEZETE ÉS FÜSZERHATÁSA
KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSHEZ

BÖLCSESZETDOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA:
IMRE VILMA



1928
ENDRÉNYI LAJOS NYOMDA- ÉS LAPKIADÓVÁLLALAT RT.
SZEGED

ADATOK
A BENZYL-ACYLAMIDEK CHEMIAI
SZERKEZETE ÉS FÜSZERHATÁSA
KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSHÉZ

BÖLCÉSIZETDOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA:
IMRE VILMA



1928
ENDRÉNYI LÁJOS NYOMDA- ÉS LAPKIADÓVÁLLALAT RT.
SZEGED



B 87285

ÁLTALÁNOS RÉSZ.

A benzyl-acylamidek körébe tartozik a capsaicin, amely a *Capsicum anuum*-ban és a *Capsicum fastigiatum*-ban fordul elő s azoknak csípős ízét okozza.

A capsaicin konstitúcióját *E. K. Nelson*¹ állapította meg s ezen megállapítás szerint a capsaicin egy decylensav substituált amidje, melyben a savamid aminocsoportjának egyik hydrogenjét a 4 oxy-3 methoxybenzylgyök helyettesíti. *E. K. Nelson* egész sorozatát állította elő a capsaicinnal analóg összetételű vegyületeknek.² Vanillylamint kondenzált különböző aliphás és aromás, telített és telítetlen savak chloridjaival és minden esetben csípős ízű, a capsaicinhoz hasonló összetételű substituált savamideket kapott.

Ervin Ott és *Kurt Zimmermann*³ szintén a chemiai szerkezet és csípős íz közötti összefüggés tanulmányozásával foglalkoztak. Különböző benzyl-acylamideket állítottak elő s amidjaikban mindkét komponenst, úgy a savat, mint az amint változtatták. Vanillylamint kondenzáltak telített és telítetlen savakkal, közöttük a fahéjsavval és az olajsavval. Továbbá előállították az undecylensavnak egy pár kondenzációs termékét, leginkább OH tartalmú benzylaminekkel.

A chemiai szerkezet és fűszerhatás közötti összefüggésre vonatkozó tanulmányokat akartam én is néhány adattal bővíteni és evégből előállítottam és tanulmányoztam egy pár benzyl-acylamidet. Kísérle-

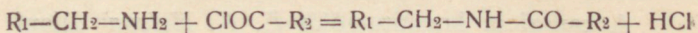
¹ Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1115—1121.

² Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2121—30.

³ Liebig's Annalen 1921. 425, Bd. 3. H. 314.

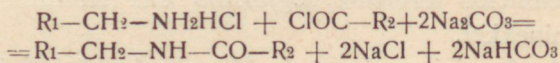
teimhez a benzylaminek közül a 4-oxy-3-methoxybenzylamint, a 3-4-dimethoxy benzylamint, a 3-4-methylendioxybenzylamint, a 2-4-5-trimethoxybenzylamint, a p-methoxybenzylamint és magát az egyszerű benzylamint használtam. Az amineket a megfelelő aldehidek oximjainak redukciója útján állítottam elő. Ezeket az amineket hoztam reakcióba a fahéjsavnak, illetve az olajsavnak és az isovaleriansavnak a chloridjával.

A reakció rendkívül egyszerűen folyik le a következő schema szerint:



A benzylamin amino csoportjának egy H-je lép ki a savchlorid Cl atomjával sósav képződés közben. Hogy a reakcióban keletkező sósavat lekössem és ezzel a reakció menetét gyorsítsam, a kondenzációknál *Claisen* módszere szerint jártam el.¹ A könnyebb kezelhetőség végett nem a szabad amineket, hanem azoknak chlorhydratjait használtam. A kondenzálást benzolban végeztem, 1 mol. benzylaminchlorhydratra 1 mol. savchloridot véve. A reakció közben keletkező sósav lekötésére vízmentes natriumcarbonátot adtam a reakciós elegyhez, minden mol. sósavra 1 mol. Na_2CO_3 sicc.-ot számítva, hogy a sósav a natriumcarbonatot csak natriumhydrocarbonat keletkezéséig bontsa el.

Kondenzációim tehát a következő reakció-egyenlet szerint mentek végbe:



A reakció csak az elegy néhány órai főzése után megy végbe és a termelés minden esetben jó.

A fahéjsavchloriddal végzett kondenzációknál mindig jól kristályosodó vegyületeket nyertem, amelyek

¹) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27—3182. (1894)

kevés kivétellel már a lehűlt reakciós elegyből kristályosan válnak ki. Fehér, vagy gyengén sárgás színűek s valamennyien 100 és 150 C° között olvadnak. A vanillyl-cinnamylamidra vonatkozóan azt kell megjegyezni, hogy nem 138 C°-on olvad, amint azt *E. Ott* és *K. Zimmermann* találták, hanem 146 C°-on. *E. Ott* és *K. Zimmermann* a vanillyl-cinnamylamidet aetherből kristályosították. Minthogy a vegyület aetherben hidegen is igen jól oldódik, csak nagyon kevés aetherből kristályosítható. Én a vegyületet híg alkoholból kristályosítottam, amiben melegen jól, hidegen elég rosszul oldódik. Gyenge sárga árnyalattal bíró, csaknem fehér, apró, finom, fénytelen, tűalakú kristályok. Egyébként a vegyületnél ugyanazokat a tulajdonságokat találtam, mint *E. Ott* és *K. Zimmermann*.

Az egyes benzylamineknek olajsavchloriddal való kondenzálásánál 5 órai főzés után a reakciós elegyből minden esetben fehér, nyálkás kinézésű, nyúlós tömeg vált ki. A benzol teljes elpárolása után zsíros tapintatú, lágy állományú nyers termék maradt hátra. A nyers terméket forró alkoholban oldottam, leszűrtem és az alkoholos oldatból az új vegyületet sok vízzel kicsaptam. Az így tisztított terméket azután leszűrtem, vacuumban szárítottam és megpróbáltam kristályosítani. A vegyületek a használatos organikus oldószerekben többé-kevésbé oldódnak. Valamennyien alkoholból, egyesek ligroinból ki is válnak, de a kivált vegyületek is leszűrve és szárítva zsírszerű, ragadós, analízis céljaira alkalmatlan tömegeket adnak, amiért is részletesebb leírásukat a kísérleti részben mellőztem. A negatív *Beilstein*-próba és az erősen pozitív *Lassaigne*-reakció azonban amellet bizonyítanak, hogy a várt reakció itt is végbement. Ily módon előállítottam a 4 oxy- 3 methoxybenzyl-olajsavasamidet és azt a *K. Zimmermann* által előállítottal teljesen egyezőnek találtam. Előállítottam továbbá a 3-4-dimethoxybenzyl-olajsavasamidet, a 3-4-methylendioxyben-

zyl-olajsavasamidet, a p-methoxybenzyl-olajsavasamidet és a benzyl-olajsavasamidet.

Az isovalerylchloridos kondenzációknál nyert termékek a 4 oxy- 3 methoxybenzyl-isovalerylamid kivételével kristályos vegyületek. A reakciós elegyből nem válnak ki, mivel benzolban már hidegen rendkívül jól oldódnak és csak a benzol teljes elpárolása után voltak kinyerhetők. Kivételt képez az előbb említett vanillyl-isovalerylamid, amely a benzolból sárgás-vörös, ragadós gyanta alakjában válik ki és nem is kristályosítható. A gyantát *Liebermann* módszerével acetyleztem, de az acetylszármazékot sem tudtam kristályosan izolálni. A többi vegyület kristályosítva fehér színű és valamennyi alacsony olvadásponttal bír.

Vegyületeim közül a vanillyl-isovalerylamid csípős ízű és köhögésre ingerlő. Csípős ízű még a vanillyl-isovalerylamid methylaethere, valamint a fahéjsavas- és olajsavas-vanillylamid methylaethere. Ezek a methylaetherek minden esetben sokkal gyengébben csípős ízűek, mint maguk a megfelelő vanillyl-acylamidek, de a csípős íz azért valamennyinél tisztán érezhető.

E. K. Nelson megállapításai szerint a telített zsírsavak vanillylamidjai csípős ízűek. Ugyanezt találtam én is a vanillyl-isovalerylamidnél, amely vegyületet *E. K. Nelson* nem állított elő. Legintenzívebb a csípős íz a 8—11 C atommal bíró savak amidjeinél. A telítetlen zsírsavak vanillylaminnal szintén csípős ízű vegyületeket adnak, legcsípősebbeket a 9—11 szénatommal bírók.

E. Ott. és *K. Zimmermann* azonban azt állítják, hogy csupán a telítetlen carbonsavak vanillylamidjai bírnak csípős ízzel s *Nelson* telített zsírsavakkal nyert vegyületeinek csípős íze onnan eredne, hogy a telített savak telítetlenekkel voltak fertőzve. Ezen megállapításukat stearinsavas-vanillylamidjükkal igazolják, amelynek semmi csípős íze nincs. *E. K. Nelson* a vanillyl-benzoylamidet is előállította s a vegyület, bár enyhén, de szintén csípős ízű. *E. Ott.* és *K. Zimmer-*

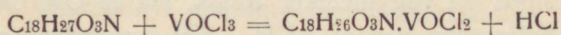
mann a sav telítetlenségét rendkívül fontos tényezőnek tartják a csípősség előidézésére, holott *E. K. Nelson* szintézisei szerint ez kevésbé látszik fontosnak. *E. K. Nelson* megállapítását igazolja az én tapasztalatom is. Ez minden esetre olyan kérdés, amely alapos tisztázásra szorul s én kísérleteimet ebbe az irányba most nem terjesztettem ki.

A másik komponens, az amint, *E. K. Nelson* nem tette vizsgálat tárgyává, amennyiben állandóan a vanillylamint használta. Ennek a komponensnek a befolyását *E. Ott* és *K. Zimmermann* vizsgálták tüzetesebben. Ugy találták, hogy a p- és o-oxybenzylaminek csípős ízű vegyületeket adnak. Ha az OH csoport para helyzetben van a $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ csoporthoz, a csípősség intenzívebb, mint ortho helyzetű hydroxyl-csoportnál. A vanillylaminnál a $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ csoporthoz meta, a OH csoporthoz pedig ortho helyzetű OCH_3 csoport erősíti a csípősséget és aromás ízt ad a vegyületnek. A para helyzetű szabad OH csoport fontossága a csípős ízre nézve elvitathatatlan, sőt valószínűleg ez az egyetlen fontos tényező annak előidézésében. Ha ez a OH csoport methylezéssel le van kötve, bár igen nagy mértékben csökken a csípősség, teljesen azonban még sem tűnik el mindaddig, amíg mellette ortho helyzetben a OCH_3 csoport megmarad. Ezt bizonyítja a capsaicin methylaethere s ezt erősítik meg az én tapasztalataim is. Ha azonban a p-helyzetű OH csoport methylezve van és mellette nincsen OCH_3 csoport, vagyis ha a p-methoxybenzylamint kondenzáljuk, sem telített, sem telítetlen savakkal csípős ízű amideket nem kapunk. Ugy szintén nem kapunk csípős vegyületet akkor sem, ha a $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ csoporthoz meta és para helyzetű OCH_3 csoporton kívül van még egy OCH_3 csoport a benzylaminen, mint a 2—4—5 trimethoxybenzyl-cinnamylamid esetében. Valamint akkor sem kaptam csípős vegyületet egy esetben sem, ha a 3—4 szénatomokhoz methylenedioxcsoport kapcsolódik. Akár fahéjsavval, akár olajsavval



vagy isovaleriansavval kombináltam a 3—4 methy-lendioxybenzylamint, mindig teljesen íztelen vegyületeket kaptam. Nincsen csípős ízük a substituálatlan benzylamin savamidjainak sem.

A capsaicin egy érdekes reakcióját közli *Fodor Kálmán*,¹ amit a capsaicin quantitativ meghatározására is felhasznál. A reakció abban áll, hogy a capsaicin aetheres vagy széntetrachloridos oldatban vanadiumoxy trichloriddal sötétkék csapadékot ad. Ha a capsaicin csak nyomokban van jelen, csapadék helyett sötétkék színeződés áll elő. A reakció lefolyása a következő:



A keletkezett vegyület, amit *Fodor* vanadylcapsaicinnak nevez, nem kristályos, sötétkék vegyület. Aetherben, széntetrachloridban, chloroformban nem oldódik, aceton erős kék színnel oldja.

Kérésemre dr. *Fodor Kálmán* kir. fővegyész úr szíves volt vegyületeimmal a vanadiumoxychloridos reakciót végrehajtani. Szívességéért e helyen is köszönetemet fejezem ki. A reakciót aetheres oldatban végezte, mivel vegyületeim hidegen mind jól oldódnak aetherben, az egy vanillyl-isovalerylamid kivételével, amellyel a kísérletet acetonban kellett végezni. 2 ccm aetherben, illetve acetonban oldott a vizsgálandó anyagból egy keveset és ehhez pipettával néhány cseppet adott a vanadiumoxychloridos reagensből, a mit 3 gr. vanadiumoxytrichloridnak 200 ccm széntetrachloridban való oldásával állított elő. Vegyületeim közül csupán a vanillylacylamidek adnak a capsaicinhez hasonló reakciót.

¹ Kísérletügyi Közlemények XXV. 1922.

KISÉRLETI RÉSZ.

Kondenzációimnál egyik kiindulási anyagom benzylaminchlorhydrat volt, a másik savchlorid.

A benzylamineket — mint az általános részben már említettem, — a megfelelő aldehidek oximjaiból redukcióval állítottam elő. Az aldehydből hydroxylaminchlorhydrattal előállítottam az oximot. A piperonált kevés alkoholban oldva számított mennyiségű hydroxylaminchlorhydrat vizes oldatával elegyítettem.¹ A piperonáldoxim rögtön kristályosan vált ki. Az anisaldoxim² előállításánál az anisaldehyd alkoholos oldatához számított mennyiségű hydroxylaminchlorhydrat tömény vizes oldatát és kis feleslegben vett szódaoldatot adtam. Az aldoxim sárga olaj alakjában vált ki, amely hosszú állás után sem kristályosodott. Az alkohol elűzése után az olajat aetherrel kivontam, az aetheres oldatot megszáritottam és az aethert ledesztilláltam. A hátra maradó sűrű olajat használtam fel a redukcióhoz. A veratrumaldehydet vanillinból dimethylsulfattal való methylezéssel nyertem.³ A veratrumaldoximot az anisaldoximhoz hasonlóan állítottam elő.⁴ A veratrumaldoximot szintén olaj alakjában nyertem, ez az olaj azonban 48 órai állás után teljesen kristályossá vált. A vanillin oximjánál,⁵ az előbbiektől eltérően, az aldehydet nem alkoholban, hanem számított mennyiségű 2 n nátronlúgban oldottam melegen

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24. 3656 (1891)

² Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 2993 (1883)

³ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40. 4794 (1907)

⁴ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40. 120 (1907)

⁵ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 50. 463 (1917)

s a meleg oldathoz az alkálival aequivalens mennyiségű hydroxylaminchlorhydratot adtam. Nehéz olaj válik ki, amely kihűlve gyorsan és tökéletesen ki-kristályosodik.

Az oximek redukcióját egyformán hajtottam végre.¹ Az aldoximot alkoholban oldottam és kis adagokban feles mennyiségű 2.5 %-os natriumamalgamot vittem az oldatba. A reakciós elegyet 50 %-os ecetsavval állandóan savanyúan tartottam és ügyeltem, hogy a hőmérséklet 40 C°-nál magasabbra ne emelkedjék. A redukciók 20 gr. oximból kiindulva 2—3 órai időt vettek igénybe. A redukció befejezése után az oldatot a higanyról leöntöttem, megsűrtem és a folyadékban levő alkoholt elűztem. Az oldat további feldolgozása az egyes esetekben némileg eltért egymástól. A piperonylamin ecetsavas oldatából az alkohol elpárolása után a változatlanul maradt oxim kristályosan kivált és szűréssel el lehetett az oldatból távolítani. A változatlanul maradt anis — veratrum — és vanillinoximot az ecetsavas amin-oldatból aetherrel kellett extrahálni. Az oxim eltávolítása után a piperonyl-, anisyl- és veratryl-amin ecetsavas oldatát szilárd KOH-gal meglúgosítottam, a szabad amin olajos emulzió alakjában vált ki. Az amineket aetherrel vontam ki és a megszártott aetheres oldatba száraz sósav gázt vezettem. A chlorhydratok szép, fehér, kristályos por alakjában egészen tisztán váltak ki. Leszűrve, aetherrel kimosva és megszártva tisztaságukat olvadáspont meghatározással ellenőriztem. A vanillylaminchlorhydrat ezzel az eljárással nem állítható elő, mivel a szabad amin alkáliáktól és víztől gyorsan bomlik. Tehát *E. K. Nelson* eljárása szerint² az oxim eltávolítása után az ecetsavas vanillylamin oldatot feles mennyiségű híg sósavval csaknem szárazra pároltam. A kiváltott sókat leszűrtem és a vanillylaminchlorhydratot a natriumchlo-

¹ Ber. d. deutsh. chem. Ges. 19. 3232 (1886)

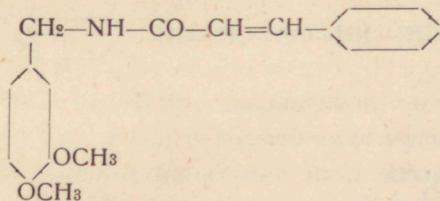
² Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1115—1121.

ridtől alkohollal különítettem el. Az alkoholos oldatból a chlorhydrat lepárolás útján nyerhető ki.

A vanillinoxim redukcióját aminné katalitikus úton is végrehajtottam. Katalizátornak palladiumot használtam s a redukciót *E. Ott* és *K. Zimmermann* szerint¹ alkoholos oldatban conc. sósav hozzáadásával végeztem. A chlorhydratot az alkoholnak vacuumban való ledesztillálásával nyertem ki.

A natriumamalgamos redukciók általában nem jártak kielégítő termeléssel.

3—4 dimethoxybenzyl—cinnamylamid.



3—4 dimethoxybenzylaminchlorhydratból molekulásúlynyi mennyiséget (2.03 gr.) suspendáltam 30 ccm. benzolban és oldottam ugyancsak molekulásúlynyi fahéjsavchloridot (1.66 gr.). A reakciós elegyhez 2 mol.-nak megfelelő mennyiségű (2.12 gr.) Na_2CO_3 sicc-ot adtam és vízfürdőn visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. Kihülés után dúsan váltak ki fehér kristályok. A reakciós tömeget benzollal hígítottam, felforraltam és leszűrtem. A kis térfogatra bepárolt benzolos oldatból kihülés után nagy tömeg kristály vált ki. Benzolból kristályosítva apró, fehér, fénytelen, 134—135 C⁰-on olvadó kristályok.

Oldódik jégcetben, alkoholban, chloroformban, methylalkoholban, acetonban, aetherben, forró vízben és forró benzolban.

Conc. kénsav lassankint meggy-pirosba átmenő halványpiros színnel oldja.

¹ Liebig's Annalen. 1921. 425. Bd. 3. H. 314.

0.1692 gr. anyag analízise adott

0.4498 gr. CO_2 -t, 0.0988 gr. H_2O -t.

0.1897 gr. anyag adott 18 $^\circ\text{C}$ -on 747 mm. barometer állásnál 8.1 ccm. N-t.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ képletre

talált értékek

számított értékek

C = 72.50%

C = 72.73%

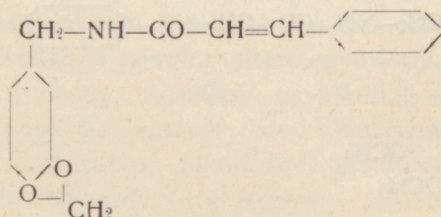
H = 6.53%

H = 6.39%

N = 4.82%

N = 4.71%

3—4 methylenedioxybenzyl—cinnamylamid.



Mol. arányban vett 2.25 gr. 3—4 methylenedioxybenzylaminchlorhydrátot, 2 gr. fahéjsavchloridot, 3 gr. Na_2CO_3 sicc-ot 30 ccm. benzolban vízfürdőn visszafolyós hűtővel 5 óra hosszáig főztem. A kihűlt reakciós oldatból fehér, kristályos tömegben vált ki az új vegyület. A reakciós elegyhez még benzolt adtam, felforraltam, leszűrtem és a benzolos oldatot kis térfogra bepároltam. A lehülés után kivált anyagot benzolból kristályosítottam. Fehér, finom, tompafényű, apró kristályok 145—146 $^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

Hidegen oldja jégcet, aceton, chloroform, methylalkohol, aether, alkohol, melegen széndisulfid és benzol.

Conc. kénsav meggy-vörös színnel oldja.

0.1628 gr. anyag adott az analízisnél

0.4331 gr. CO_2 -t, 0.0781 gr. H_2O -t.

0.2013 gr. anyag adott 24 $^\circ\text{C}$ -on 748 mm. barometer állásnál 9.4 ccm N-t.

$C_{17}H_{15}O_3N$ képletre

talált értékek

C = 72.56%

H = 5.36%

N = 5.12%

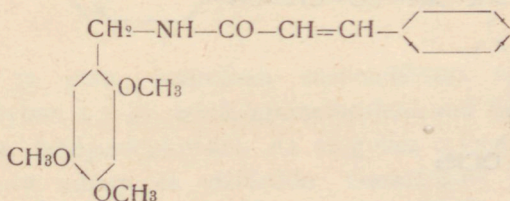
számított értékek

C = 72.6%

H = 5.33%

N = 4.98%

2—4—5 trimethoxybenzyl—cinnamylamid.



30 ccm. benzolban suspendáltam molekuláris arányban 1.75 gr. 2—4—5 trimethoxybenzylaminchlorhydratot és oldottam ugyancsak mol. arányban 1.25 gr. fahéjsavchloridot. Az elegyhez 1.6 gr. vízmentes nátriumcarbonatot adtam és vízfürdőn, — mint az előbbieket — visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. A reakciós elegyből kihülés után kristályos anyag vált ki. A kiválás azonban nem látszott tökéletesnek s azért az új termék teljes kinyerése végett a benzolt teljesen elpároltam és a visszamaradó, jól kiszáritott tömeget vízzel alaposan kimostam. A nyersterméket híg alkoholból állandó olvadáspontig kristályosítottam. Fehér, csillogó, tűalakú kristályok gyenge sárgás árnyalattal. O. p.-juk 130—131 C°.

Aceton, chloroform, jégcet hidegen, alkohol, methylalkohol, benzol melegen oldja. Aether rosszul oldja.

Conc. kénsav zöldes-sárga színnel oldja, amely lassan kézzel szegélyezett zöldbe megy át.

0.1764 gr. anyag analizise adott

0.4506 gr. CO_2 -t, 0.104 gr. H_2O -t.

0.1866 gr. anyag adott 19 C°-on 746 mm. barometer állásnál 7.5 ccm. N-t.

$C_{19}H_{21}O_4N$ képletre

talált értékek

C = 69.670/0

H = 6.590/0

N = 4.510/0

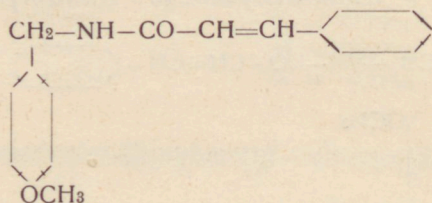
számított értékek

C = 69.720/0

H = 6.420/0

N = 4.280/0

p-methoxybenzyl - cinnamylamid.



Mol. arányban vett 2.08 gr. p-methoxybenzylaminchlorhydratot, 2 gr. fahéjsavchloridot, 2.5 gr. Na_2CO_3 sicc-ot 30 ccm. benzolban vízfürdőn visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. A p-methoxybenzylaminchlorhydrat reakció közben itt is oldatba ment, de a kihűlt reakciós elegyből az új vegyület nem vált ki. A benzolt teljesen elpároltam és a jól kiszárított tömeget sok vízzel kimostam. A vegyületet híg alkoholból kristályosítottam. Gyenge sárga árnyalattal bíró, fehér, csillogó kristályok, amelyek 112—113 $^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak.

A vegyületet jégcet, benzol, alkohol, aether, aceton, methylalkohol, chloroform hidegen oldja.

Conc. kénsav narancs-színnel oldja, amely állás után sötét-vörösbe megy át.

0.2066 gr. anyag analízise adott

0.5769 gr. CO_2 -t, 0.117 gr. H_2O -t.

0.1723 gr. anyag adott 17 $^{\circ}\text{C}$ -on 746 mm. barometer állásnál 8.4 ccm N-t.

$C_{17}H_{17}O_2N$ képletre

talált értékek:

C = 76.160/0

H = 6.330/0

N = 5.520/0

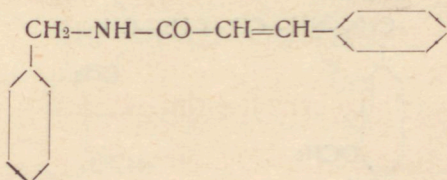
számított értékek:

C = 76.40/0

H = 6.360/0

N = 5.240/0

Benzyl – cinnamylamid.



30 ccm. benzolban suspendáltam molekuláris arányban 1.7 gr. benzylaminchlorhydratot és oldottam 2 gr. fahéjsavchloridot. Az elegyhez 2.5 gr. Na_2CO_3 sicc.-ot adtam és vízfürdőn visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. A reakciós elegyből kihülés után kristályosan vált ki az új vegyület. A reakciós elegyet benzollal hígítottam és forrón leszűrtem. A benzolos oldatot kis térfogatra bepárolva, kihülés után dúsan váltak ki a hófehér kristályok.

A vegyület alkoholban, methylalkoholban, aetherben, jégcetben, széndisulfidban, acetonban, chloroformban hidegen, benzolban, ligroinban és vízben melegen oldódik.

Benzolból kristályosítva szép fehér, finom se-lyemfényű apró kristályok, amelyek 109—110 C⁰-on olvadnak.

A vegyületet conc. kénsav szintelenül oldja.

0.1848 gr. anyag adott az analízisnél

0.548 gr. CO_2 -t, 0.1053 gr. H_2O -t.

0.2034 gr. anyag adott 22 C⁰-on 746 mm. baro-meter állásnál 11 ccm. N-t.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ képletre

talált értékek

C = 80.87%

H = 6.37%

N = 5.98%

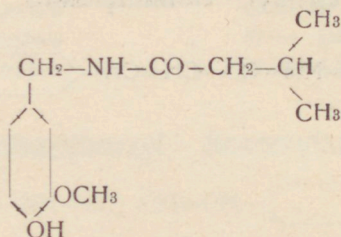
számított értékek

C = 81.01%

H = 6.32%

N = 5.90%

4-oxy — 3-methoxybenzyl — isovalerylamid.

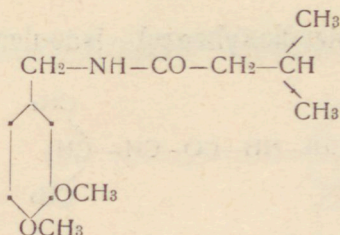


2 gr. vanillylaminchlorhydratot suspendáltam 30 ccm. benzolban, 1.3 gr. isovalerylchloridot és 2.5 gr. Na_2CO_3 sicc.-ot adva hozzá, vízfürdőn visszafolyós hűtővel — az előbbi esetekhez hasonlóan — 5 óráig főztem. A reakciós elegyben már melegen vöröses-sárga gyanta vált ki. A benzolt teljesen elpároltam, a hátramaradó szilárd anyagot forró alkohollal kezeltem és leszűrtem. Az alkoholt elpároltam és a visszamaradó vörös, nyúlós, csípős ízű és köhögésre ingerlő gyantát hideg vízbe öntöttem. A gyanta a vízben barnás-vörös színűvé vált és kissé megkeményedett. A vegyületet nem sikerült kristályos állapotba hozni. Forró petroleaetherből sárgás-vörös por alakjában válik ki, amely azonban mikroszkóp alatt nem mutat kristályos szerkezetet. A negatív *Beilstein*-próba és az erősen pozitív *Lassaigne* reakció, valamint a vegyület csípős íze amellet bizonyítanak, hogy a reakció itt is végbe ment és a vegyületnek a fenti szerkezeti képlettel kell birnia. A petroleaetherből kivált amorf por 40°C -on meglágyul és 50°C -on sötétvörös folyadékká olvad.

Methylalkohol, aceton, alkohol, jégcet, aether, híg lúg hidegen oldja. Melegen oldódik vízben, xylolban és sok petroleaetherben. Benzol, ligroin, széndisulfid, chloroform egyáltalán nem oldja.

A vegyületet *Liebermann* módszerével acetyleztem. A gyanta reakció közben oldatba ment és acetylezés után lúgban többé nem oldódott. Kristályos terméket azonban így sem tudtam nyerni.

3—4-dimethoxybenzyl—isovalerylamid.



Molekulasúlyhi veratrylaminchlorhydratot (2.03 gr.) és molekulasúlynyi isovalerylchloridot (1.2 gr.) 30 ccm. benzolban 2.12 gr. vízmentes natriumcarbottal vízfürdőn visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. A veratrylaminchlorhydrát főzés közben oldatba ment, az új vegyület a reakció elegyből azonban sem melegen, sem hidegen nem vált ki. A benzolos oldatot leszűrtem és a visszamaradt anorganikus sókat benzollal még jól kimostam. Az új termék az oldatból csak a benzol teljes elpárolásával volt kinyerhető. A benzol teljes elűzése után világos-sárga, olajszerű folyadék maradt hátra, amely kihűlve gyorsan és teljesen megszilárdult. Benzol és ligroin elegyből apró, hófehér, fénytelen kristályokban válik ki, amelyek 79—80 C⁰-on olvadnak.

Alkohol, jégcet, benzol, aceton, methylalkohol, chloroform, aether jól oldja.

Conc. kénsav lilás-vörösre színezi.

0.1882 gr. anyag analizise adott

0.4614 gr. CO₂-t, 0.1458 gr. H₂O-t.

0.2022 gr. anyag adott 732 mm. barometer állásnál 21 C⁰-on 11 ccm. N-t.

C₁₄H₂₁O₃N képletre

talált értékek:

C = 66.860/0

H = 8.650/0

N = 5.930/0

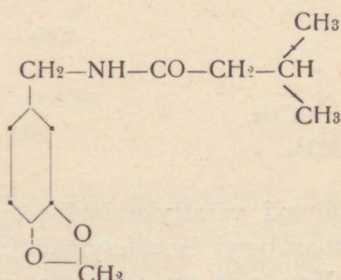
számított értékek:

C = 66.930/0

H = 8.360/0

N = 5.570/0

3—4-methylenedioxybenzyl—isovalerylamid.



30 ccm. benzolban suspendáltam 1.6 gr. piperonylaminchlorhydratot és oldottam 1 gr. isovalerylchloridot. Az elegyet 2 gr. Na_2CO_3 sicc.-mal vízfürdőn, visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. Az új termék itt sem vált ki, azért teljesen úgy jártam el, mint az előző vegyületnél. Itt is világos-sárga, szirupszerű folyadékot nyertem, amely kihűlve gyorsan és teljesen megszilárdult. A vízből nyert kristályok szép, fehér, finom, 103—104 $^{\circ}\text{C}$ -on olvadó tűk.

Hidegen oldja benzol, alkohol, acetone, methylalkohol, chloroform, jégacet, aether, melegen oldja víz, petrolaether és ligroin.

Conc. kénsav vörös színnel oldja.

0.1625 gr. anyag adott az analizisnél

0.3945 gr. CO_2 -t, 0.1065 gr. H_2O -t.

0.2015 gr. anyag adott 22 $^{\circ}\text{C}$ -on 753 mm. barométer állásnál 11.2 ccm. N-t.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NO}_3\text{N}$ képletre

talált értékek:

C = 66.21%

H = 7.33%

N = 6.2%

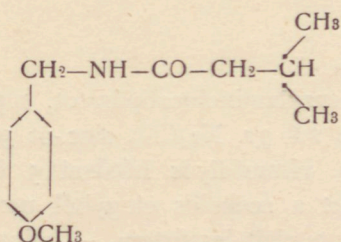
számított értékek:

C = 66.38%

H = 7.23%

N = 5.95%

p-methoxybenzyl—isovalerylamid.



Mol. arányban véve 2.16 gr. anisaminchlorhydrátot és 1.5 gr. isovalerylchloridot, 2.55 gr. Na_2CO_3 sicc.-mal 30 ccm. benzolban vízfürdőn visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. Az új vegyület az előbbi kettőhöz hasonlóan benzolban hidegen is rendkívül jól oldódik. A reakciós elegyet az előbbi két esethez teljesen hasonlóan kezeltem s a sárga olaj alakjában visszamaradó és kihülés után megszilárduló nyers-terméket vízből kristályosítottam. Apró, fehér, fénytelen kristályok, amelyek $88-89^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

Benzol, alkohol, jégecet, aether hidegen, víz, methylalkohol, aceton, chloroform, petrolaether melegen oldja.

Conc. kénsav halvány-piros színnel oldja.

0.1916 gr. anyag adott az analizisnél

0.4948 gr. CO_2 -t, 0.1567 gr. H_2O -t.

0.2124 gr. anyag adott 21°C -on 757 mm. barometer állásnál 12.1 ccm. N-t.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ képletre

talált értékek

C = 70.43%

H = 9.15%

N = 6.42%

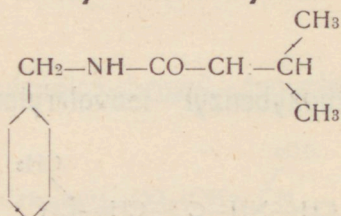
számított értékek

C = 70.59%

H = 8.59%

N = 6.33%

Benzyl—isovalerylamid.



1.8 gr. benzylaminchlorhydratot, 1.5 gr. isovalerylchloridot és 2.6 gr. Na_2CO_3 sicc.-ot 30 ccm bezolban vízfürdőn visszafolyós hűtővel 5 óráig főztem. Az új vegyület a reakciós elegyből nem vált ki. A benzolos oldatot tehát leszűrtem, — mint az előbbieknél — s a benzol elpárlása után visszamaradt és megszilárdult nyersterméket vízből kristályosítottam. Fehér, fénylő, finom, tűalakú kristályok, amelyek kévékké állanak össze s leszűrve és megszáradva fénylő pikkelyeket alkotnak. O. p.-juk $55\text{—}56^\circ\text{C}^0$.

Benzol, alkohol, methylalkohol, aceton, széndisulfid, chloroform, jégecet, aether hidegen, víz, ligroin és petrolaether melegen oldja.

Conc. kénsav színtelenül veszi fel.

0.1706 gr. anyag adott az analizisnél

0.4708 gr. CO_2 -t, 0.1375 gr. H_2O -t.

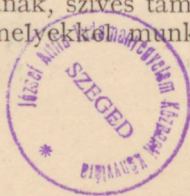
0.1733 gr. anyag adott 20°C^0 -on 742 mm. barométer állásnál 12 ccm. N-t.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$ képletre

talált értékek	számított értékek
C = 75.27%	C = 75.39%
H = 9.01%	H = 8.9%
N = 7.69%	N = 7.33%

Dolgozatomat a m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem I. számú vegytani intézetében készítettem. Hálas köszönetemet fejezem ki e helyen is méltóságos Dr. Széki Tibor nyilván. rendes egyetemi tanár úrnak, az intézet igazgatójának, szíves támogatásáért és nagybecsű tanácsaiért, melyek munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

B 87285



Raktoir, klu .05