

5 73550

Gyógyszerintézkedés
X X
Vida 525
sepor... szám.

**Az ortho-aldehydsavak
néhány rendellenes
reakciójáról**

GYÓGYSEG
KÖNYVTÁR
KÖNYVTÁR

Bölcsészeti doktori értekezés

Írta:

Tomori Nándor

Az Országos Magyar Természettudományi Alap támogatásával készült dolgozat.

Szeged, 1931.

„Prometheus”-nyomda és könyvkiadó vállalat Dugonics-tér 12. szám.

Dr. Trübats László
egyetemi adjunctus honala
halas megemlékezésül volt
szavato Sándorára:

[Signature]

Fejleszt. 1931. VII.
119. évf.



B 53550

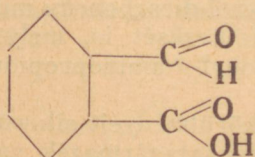
SZTE Klebelsberg Könyvtár



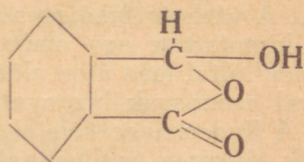
J000980327

Általános rész.

Az o.-aldehidsavak — melyeknek legegyszerűbb képviselői a phthalaldehidsav és ennek dimethoxy származéka az opiánsav — mint ismeretes, reakcióikban vagy az aldehyd vagy az anhydro formulával vehetnek részt.



aldehyd formula,

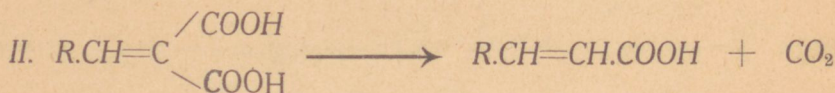
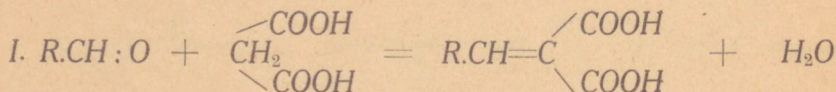


anhydro formula.

Jelen dolgozatomban feladatul tűztem ki annak a felderítését, hogy a fent jelzett o.-aldehidsavak malonsavval és cyanecetsavval, illetve ezek derivátumaival az aldehyd avagy az anhydro formulával reagálnak-e.

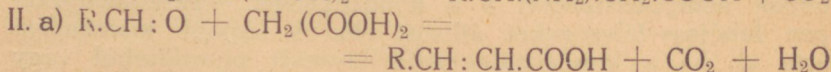
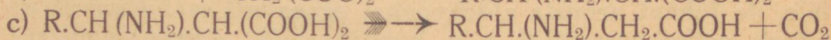
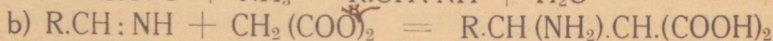
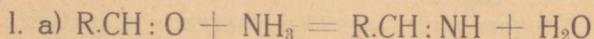
Kísérleteimet *Knoevenagel*¹ eljárása szerint végeztem. *Knoevenagel* alifás vagy aromás aminek jelenlétében, különféle, de főként aromás aldehideket egyesített malonsavval és annak aethyl-eszterével s a kondenzációk végeredményeképen fahéjsav-féleségeket állított elő. A legjobb kitermelést érte el, ha a kondenzálószerül használt piperidinből vagy 8%-os ammoniás abs. alkoholból — az aldehyd illetve malonsav aequimolekuláris mennyiségére számítva — két molekulasúlynyit alkalmazott. A kitermelésre szerinte nagy hatással van a hőfok, — melyet 60—80 C° között talált a legmegfelelőbbnek — a melegítési időtartam, sőt egyéb körülmények is, melyeket általánosítani nem lehet, mert a különböző aldehidek más és más feltételeket kívánnak meg. Kísérletei alapján megállapította, hogy a reakció első fázisában az aldehyd és malonsav a kondenzálószer hatására egy molekula víz ki lépése mellett alkylidenmalonsavvá egyesül, míg a reakció másik fázisában szénsav hasad le és egy fahéjsav-féleség jön létre.

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 31. 2596. (1898.)

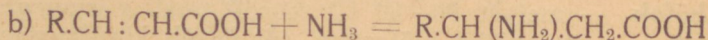


W. M. Rodionow² és E. Th. Malewinskaja a Knoevenagel reakcióit tanulmányozva számos fahéjsavféleséget állítottak elő. A kitermelésük mindig jó volt, kivéve a piperonylacrylsavnál, melynél nem tudták a kellő mennyiséget kinyerni. Ezért tüzetesebb vizsgálatnak vetették alá a reakciót s ekkor azt az érdekes megállapítást tették, hogy a reakció mechanizmusa sokkal komplikáltabb, mint azt Knoevenagel feltételezte. A várható fahéjsavszármazék és styrol-dicarbonsav mellett kimutatták egy aminosavnak a keletkezését is, mely a Posner³ által más úton előállított β piperonyl- β -aminopropionsavval azonosnak bizonyult.

A Knoevenagel-féle eljárás kísérleti körülményeit sikerült nekik olyképen módosítani, hogy a β aminosavszármazék válon a főtermékké, míg a fahéjsav csak csekély mennyiségben keletkezzék. Vizsgálataikat több aromás aldehyre kiterjesztve az általuk vizsgált esetek mindegyikében sikerült a β aryl β aminoszirsavat előállítani. A reakció mechanizmusának magyarázatára két eset lehetséges:



(A Knoevenagel-féle reakció végterméke.)



Ez a második vegyfolyamat kevésbé valószínű s ezért inkább az első reakció lefolyását tételezték fel.

W. M. Rodionow⁴ és A. M. Fedorowa ugyancsak amino-

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 59. 2952. (1926.)

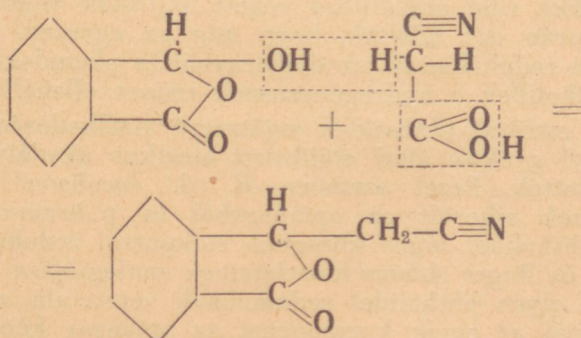
³⁾ A. 389.—67.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 52. 368—71. (1930.); Chem. Zentrbl. I (1930.) 2414.

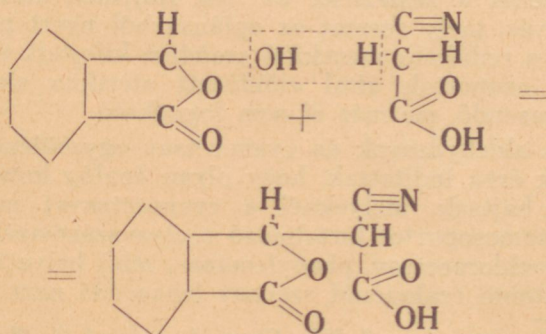
sav nyerése céljából, — kísérleteimmal egyidejűleg — alkoholos ammoniát használva kondenzálószerűl, opiánsavból és malonsavból kiindulva eljutottak az általam is előállított mekoninecetsavhoz. Ők még ezen kívül a 3',4'-dimethoxyphenyl-1 β alanin-2'-carbonsavat is izolálták, melyet előbb már *Glanzmann*,⁵ mint új vegyületet, leírt.

Kísérleteim folyamán a várt színes fahéjsavszármazékok helyett csaknem minden esetben színtelen phthalideket nyertem, mivel az o.-aldehidsavak a fenti reakciókban mindig az anhydro formulával vettek részt.

Az előbb említett eredményen kívül, mindjárt kísérleteim kezdetén azt a meglepően érdekes s eddig az irodalomban fel nem jegyzett megfigyelést is sikerült tennem, hogy a cyanecetsav az o.-aldehidsavak bármelyikével, akár piperidin, akár ammoniás abs. alkohol jelenlétében kondenzálva elveszti carboxyl csoportját s ammoniumcarbonat képződése közben a savszármazék helyett a megfelelő phthalidylacetonitril jön létre:



A phthalidyleyanecetsav szobahőmérsékleten, huzamosabb állás után (18 óra) keletkezik:



5) Doktori értekezés Szeged, 1928

A phthalidylacetonitrilt, illetve a 3,4,-dimethoxy-phthalidylacetonitrilt szerkezetének bizonyítása végett, részint alkoholos kálihydráttal való elszappanosításnak, részint pedig termő hydrogénnel való redukálásnak vettem alá.

A phthalaldehydsavból nyert phthalidylacetonitril valamint az opiánsavból nyert 3,4,-dimethoxyphthalidylacetonitril könnyűszerrel a megfelelő phthalidylecetsavvá alakítható. A redukálásnál azonban már komoly akadályok merültek fel. Ezek leküzdése számos eredménytelen kísérlet után csak az o.-phthalaldehydsavból nyert phthalidylacetonitrilnél sikerült, melyből a 3-o.-carboxy-phenylpropionsav simán keletkezett. Az opiánsavból és cyanecetsavból előállított mekoninacetonitril redukálását sem sósavas, sem lúgos közegben nem sikerült megvalósítanom.

Az utóbbi vegyület sajátzerű viselkedésének magyarázatára analóg eseteket keresve *A. Bistrzicky*⁶ és *S. Zen Ruffinen* egyik közleményében olyan kísérleteket találtam leírva, melyeket oxyphenyl-phthalideknek antrachinon derivátumokká való átalakítása végett hajtottak végre. E kísérletek során azt találták, hogy míg az egyszerű phthalidek könnyen redukálhatók, az opiánsavból és phenolokból előállított phthalidek a hydrogénezésnek erősen ellenállanak.

Az említett phthalidek sajátzerű viselkedésének okát a methoxyl gyökök által előidézett sterikus akadályoknak tulajdonították. Ezzel szemben *R. A. Jacobson*⁷ és *Roger Adamsnak* sikerült az opiánsavból és p.-brom-o.-kresolból nyert phthalidet lúgos közegben zinkporral redukálni. A *Jacobson* és *Roger Adams* kísérleteinek analógiájára *Simonfai*⁸ is több olyan phthalidet reduciónak vetett alá, melyek előállításánál az egyik komponens az opiánsav képezte, ezeknek azonban mindössze csak egynéhány tagját sikerült a hydrogénézést szolgáló reakciókba vinnie.

Igy tehát a *Bistrzicky* és *Zen Ruffinen* által felállított ama feltevés, mely szerint az opiánsavból nyert phthalidféleségeknek a redukáló szerekekkel szemben kifejtett ellenállása a methoxyl csoportok által előidézett sterikus akadályokban volna keresendő, ma már el nem fogadható.

Az o.-aldehydsavak és cyanecetsav egyesülésénél fellépő anomáliák arra indítottak, hogy olyan analóg kondenzációkat is végre hajtsak, melyeknél a cyanecetsavat más, szintén negatív atomcsoportot tartalmazó ecetsavszármazékok (glykoll, monochloreccetsav, phenylecetsav, stb.) helyettesítik.

Az utóbbi reakciónál szénsav lehasadás nem következett

⁶) *Helv. Chim. Acta.* 3. 369.; *Chem. Zentrblatt* III. 385. (1920.)

⁷) *Chem. Zentrblatt* 8. 1075 (1925.)

⁸) *Doctori Értekezés Szeged*, (1926.)

be, több esetben a várt phthalidylecetsavszármazékok sem jöttek létre, mert a vegy folyamat mélyebbre ment.

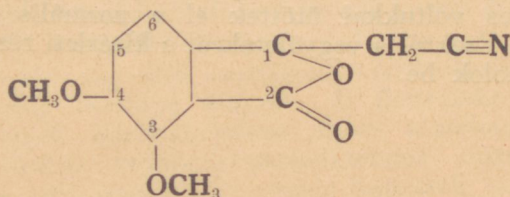
E vegyületek tüzetes vizsgálatával, — mint értekezésemben foglalt tárgykörtől távol eső tanulmánnyal — későbbi alkalommal fogok foglalkozni.

Még további tanulmányozásra szorul annak megállapítása, hogy a benzolgyűrűs vegyületek oldalláncán, vagy valamilyen benzollal kondenzált rendszerben lévő ciklusos gyűrűn foglalt hydroxylos vegyület nem reagál-e cyanecetsavval a phthalaldehydsavak módjára.

A phthalaldehydsavakat a cyanecetsavnak származékai-val is reakcióba vittem. Ilyen esetekben egyszerű kondenzációs termékek keletkeztek, melyek csupán — egyes esetekben — színes voltukkal ütöttek el a normális vegyületek sajátosságaitól. Ezekről a vegyületekről a kísérleti rész második felében számolok be.

Kísérleti rész.

3,—4,— Dimethoxy — 1—phthalidylacetonitril (Mekoninacetonitril)



2.2 gr. opiánsavat és 1 gr. cyanecetsavat (molekulasúlynyi mennyiségek) összedörzsölve egy megfelelő nagyságú ke-rekaljú lombikban 20 ccm kb. 8% ammonia gázt tartalmazó abszolút alkohollal elegyítettem. A lombikot a kiindulási anyagok feloldódása után, chlorcalcium-csővel elzárt visszafolyású hűtővel láttam el és 15 óra hosszat szobahőmérsékleten hagytam állni, mely idő eltelte után a folyadék elegyet forró vízfürdőn hét óra hosszat főztem. Már rövid félórai forralás után a hűtő alsó részében jelentékeny mennyiségű ammoniumcarbonat kristályok rakódtak le, jeléül annak, hogy a reakció folyamán széndioxyd hasadt le.

A reakciós elegy kihűlése után szép gyöngyfényű, fehér lemezes kristályok váltak ki a folyadékból.

A kísérletet különböző főzéstartammal több ízben megismételtem s azt találtam, hogy a legjobb kitermelés eléréséhez legalább négy órasi főzés szükséges.

A nyert vegyületet ecetsavas alkoholból átkristályosítva, nagy hófehér gyöngyfényű lemezes kristályokat nyertem, melyek 135.5 C°-on olvadtak. E kristályok tömény kénsavban citromsárga színnel oldódnak, mely szín a vízzel való hígításnál rögtön eltűnik.

Mivel a termék nem színes és brómot sem addicionál, nem telítetlen vegyület.

Ezek a physikai és chemiai sajátságok előre sejtették, hogy az opiánsav az anhydro formulával vett részt a reakcióban.

Az új nitrilt forró víz vagy alkohol jól oldják; lúgban, hidegen változatlan marad, melegítve azonban ammonia gáz lehasadása mellett savvá szappanosodik s mint só feloldódik.

0.1696 gr. anyag az analízisnél adott: 0.3828 gr. CO_2 -t és 0.0768 gr. H_2O -t.

3.685 mg. anyag adott: 0.197 ccm N-t 20°C -on és 736 mm. barometer állás mellett.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ képletre:

talált értékek:

számított értékek:

C % = 61.56

C % = 61.78

H % = 5.07

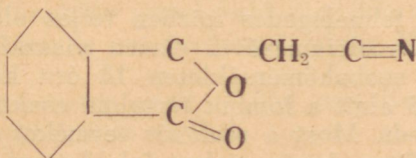
H % = 4.76

N % = 6.03

N % = 6.01

Ugyanehez a vegyülethez jutottam akkor is, ha az ammoniás abs. alkohol helyett piperidint használtam kondenzálószerül.

Phthalidylacetonitril.



1.6 gr. phthalaldehydcarbonsavat összedörzsöltem 1 gr. cyanecetsavval és 20 ccm kb. 8%-os ammoniás abs. alkohollal elegyítve 18 óra hosszat szobahőmérsékleten állani hagytam. Az összeelegyítésnél erős felmelegedés és oldódás következett be. Vízfürdőre helyezve a visszafolyású hűtővel ellátott lombikot, tartalmát négy óra hosszat főztem. Itt is már a főzés kezdetén megjelentek a hűtő alsó részében az ammonium-carbonatnak gomolyaggá fonódó hófehér túalakú kristályai.

A főzés befejeztével a reakciós elegyet vízbe öntöttem s a rövid idő múlva kiváló szép, hajlékony, túalakú, sugárszerűen egymáshoz tapadó kristályokról a folyadékot egy félórás állás után leszűrtem. A nyert terméket alkoholos vízből átkristályosítottam. O. p. 115°C .

Az új vegyület brómot nem addicionál, tömény kénsavban szintelenül oldódik, forró víz vagy alkohol jól oldják, lúgban hidegen nem változik, melegítve azonban elszappanosodik savvá és mint só feloldódik, miközben ammonia gáz lehasadása észlelhető.



6.023 mg. anyag az analízisnél adott: 15.34 mg. CO_2 -t és 2.42 mg. H_2O -t.

5.211 mg. anyag adott 0.371 ccm N-t 22 $^\circ\text{C}$ és 746 mm. barometer állás mellett.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ képletre:

talált értékek:

számított értékek:

C % = 69.46

C % = 69.34

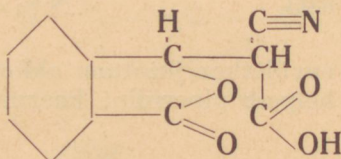
H % = 4.49

H % = 4.08

N % = 8.08

N % = 8.09

Phtalidylcyanecetsav.



1.5 gr. phtalaldehidsavat és 1 gr. cyanecetsavat össze-dörzsölés után 13 ccm ammoniás abs. alkohollal elegyítve rázogattam. Erős felmelegedés közben teljes oldódás következett be. A chlórcaesiumcsővel elzárt, visszafolyó hűtővel ellátott lombikot szobahőmérsékleten 18 óra hosszat állani hagytam, mely idő alatt a lombik tartalma csaknem egész tömegében megmegett. Most a reakciós terméket a fölös oldószertől megszabadítva, kevés vízben feloldottam s híg sósavval megsavanyítva, belőle a szabad savat felszabadítottam. A megsavanyításkor kivált vegyületet alkoholból átkristályosítottam.

Hőfehér kristályokból álló vegyület, mely széndioxyd lehasadása közben 154 $^\circ\text{C}$ -on olvad.

Az új vegyület lúgban, hidegen is jól oldódik, tömény kénsav szintelenül oldja, vízben kevésbé, alkoholban jól oldódik.

5.681 mg. anyag az analízisnél adott: 12.58 mg. CO_2 -t és 1.69 mg. H_2O -t.

4.472 mg. anyag adott 0.252 ccm N-t 24 $^\circ\text{C}$ -on és 745 mm. barometer állás mellett.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$ képletre:

talált értékek:

számított értékek:

C % = 60.39

C % = 60.54

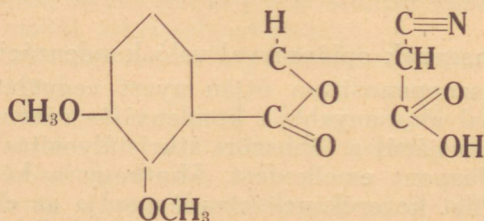
H % = 3.33

H. % = 3.70

N % = 6.35

N % = 6.42

3,—4,— Dimethoxy—phthalidylcyanecetsav.



Opiánsavból és cyanecetsavból molekulásúlynyi mennyiségeket véve összedörzsöltem és 12 ccm ammoniás abs. alkohollal elegyítve teljes oldódásig rázogattam. A chlorcalcium-csővel elzárt, visszafolyású hűtővel ellátott lombikot szobahőmérsékleten 18 óra hosszat állani hagytam. Ez idő alatt a reakciós elegy csaknem teljes egészében megmeredt. Most a felesleges oldószertől megszabadított kristályos tömeget kevés vízben feloldottam és az oldatból híg sósavval a szabad savat kicsaptam. Szűrés után a vegyületet alkohol és víz elegyéből kristályosítottam. A vegyület széndioxyd lehasadása közben 164.5°C -on olvad.

A hófehér kristályokból álló termék lúgban hidegen is jól oldódik, tömény kénsav szép élénk zöldes-sárga színnel oldja, mely színeződés vízzel való hígításkor rögtön eltűnik.

5.726 mg. anyag az analízisnél adott: 11.89 mg. CO_2 -t és 2.13 mg. H_2O -t.

7.905 mg. anyag adott: 0.354 ccm N-gázt 22°C -on és 741 mm. barometer állás mellett.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ képletre:

talált értékek:

számított értékek:

C % = 56.63

C % = 56.30

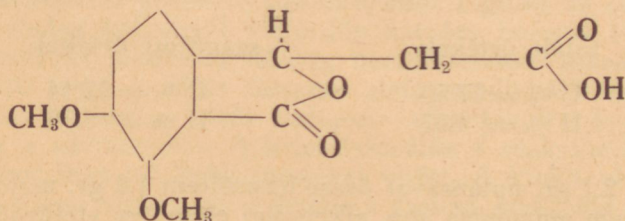
H % = 4.16

H % = 4.00

N % = 5.05

N % = 5.05

3,—4,—Dimethoxy—phthalidylecetsav. (Mekoninecetsav)



Ezt a vegyületet két egymástól teljesen különböző úton állítottam elő:

I. A 3,—4,—dimethoxyphthalidylacetonitril elszappanosítása révén;

II. A malonsavnak opiánsavval való kondenzációja útján.

A nitril elszappanosítása útján nyert vegyület olvadáspontja 7.5°C -al alacsonyabb a kondenzálás révén nyert vegyület olvadáspontjánál s főbbszöri átkristályosítás után sem mutat az olvadáspont emelkedést. Minthogy a kétféle úton előállított vegyület keverékének olvadáspontja az elszappanosított termék olvadáspontjával azonos, fel kell tételeznem, hogy e vegyületem olyan természetű anyaggal van szennyezve (valószínűleg változatlan nitrillel), amelytől kristályosítással alig tisztítható. Ezt a feltevést a depressió elmaradásán kívül az analízis eredménye is támogatja; az alacsonyabb olvadáspontú terméknél ugyanis a szén százalékos értéke valamivel magasabb, mint a kondenzálás útján nyert terméké. Ha feltételezzük, hogy a szennyező komponens tényleg a változatlan nitril — melynek széntartalma kb. 4%-al magasabb a mekoninecetsav széntartalmánál — az analízis eredménye a fent elmondottakkal teljes összhangzásban áll.

I. Az opiánsav és cyanecetsav kondenzációja útján nyert 3,—4,—dimethoxy—1—phthalidylacetonitrilből 1.5 gr.-ot 20 ccm 10%-os alkoholos kálilúggal 4 óra hosszat főztem. Majd kihűlés után híg sósavval megsavanyítva az egész reakciós elegyet vízfürdőn kb. egyharmadára bepároltam. Kihűléskor szép gyöngyfényű kristályok váltak ki, keveredve némi elolajosodott résszel. A csontszénnel főzött folyadékból szűrés után fehér kristályok váltak ki, melyeket alkohol és víz elegyből, majd abs. alkoholból ismételtén átkristályosítottam.

Hófehér selyemfényű lemezes kristályok, melyek 158°C -on olvadnak. Az új vegyület lúgban, hidegen is jól oldódik, tömény kénsav zöldes-sárga színnel oldja, a szineződés kevés vízzel való hígítás után eltűnik.

5.483 mg. anyag az analízisnél adott: 11.56 mg. CO_2 -t és 2.29 mg. H_2O -t

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{H}_6$ képletre:

talált értékek:

C % = 57.50

H % = 4.67

számított értékek:

C % = 57.14

H % = 4.76

II. 2.1 gr. opiánsavat összedörzsöltem 1.2 gr. malonsavval és 25 ccm ammoniás abs. alkohollal elegyítve vízfürdőn 4 óra hosszat melegítettem. A főzés befejeztével az oldatot híg ecetsavval megsavanyítottam s az alkoholt és a víz egyrészét is

csökkentett nyomás mellett lepároltam. A 24 órai állás után kivált halványsárgás kristályokat csontszénnel való szintelenítés után vízből átkristályosítottam.

Szép hófehér selyemfényű lemezes kristályok: 165.5°C olvadásponttal.

Lassaigne-próba negatív. Az új vegyület lúgban jól oldódik, tömény kénsav citromsárga színnel oldja, a színeződés víz hozzáadására eltűnik.

5,650 mg. anyag az analízisnél adott: 11.88 mg. CO_2 -t és 2.45 mg. H_2O -t.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ képletre:

talált értékek:

C % = 57.35

H % = 4.85

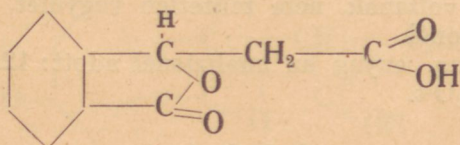
számított értékek:

C % = 57.14

H % = 4.76

Ugyancsak a fenti vegyülethez jutottam, amidőn az ammóniás abs. alkohol helyett kondenzálószerül piperidint alkalmaztam. A két különböző úton nyert vegyület úgy olvadáspont, mint a többi elemzési adat tekintetében teljesen azonosnak bizonyult.

Phthalidylecetsav.



A phthalidylecetsavhoz egyrészt a phthalidylacetonitril elszappanosítása, másrészt pedig a phthalaldehydsavnak malonsavval való kondenzálása útján lehet eljutni.

I. A phthalaldehydsavból és cyanecetsavból kondenzáció útján előállított phthalidylacetonitrilből 1 gr.-ot 20 ccm 10%-os alkoholos káliilúggal vízfürdön két óra hosszat főztem. A nitril már az alkoholos káliilúg hozzáadásakor barna színnel oldódott, majd a főzés tartama alatt mindinkább sötétedett az oldat s még a főzés befejezte előtt kivált a keletkezett savnak a nátriumsója. A kristálykiválás a reakciós elegy kihűlésekor még teljesebb mértéket öltött. A kivált részt szűrtem és kevés vízben oldva belőle a szabad savat, híg sóssal felszabadítottam.

Alkoholos vízből csontszénnel derítve átkristályosítottam.

A kristályosítást többször megismételve a nyert vegyület 192 C°-on olvad.

Sárgás színű mikrokristályok, melyek lúgban jól oldódnak. Lassaigne-próba negatív. Az új vegyület tömény kénsavban színtelenül oldódik.

5.242 mg. anyag az analízisnél adott: 11.97 mg. CO₂-t és 2.00 mg. H₂O-t.

C₁₀H₈O₄ képletre :

talált értékek:	számított értékek:
C % = 62.28	C % = 62.48
H % = 4.27	H % = 4.20

II. 1.5 gr. phthaladehydsavat összedörzsöltem 1.2 gr. malonsavval és 1.7 gr. piperidint adva hozzá 15 ccm abs. alkohollal elegyítettem, majd 12 óra hosszáig szobahőmérsékleten állani hagytam s annak letelte után vízfürdőn 7 óra hosszat főztem. A főzés befejeztével a felesleges alkoholt lepároltam s a visszamaradt reakciós elegyet kihűlés után híg sósavval cseppenként megsavanyítottam, mire rögtön kivált az új vegyület, melyet alkohol és víz elegyből kristályosítottam.

Halványsárga színű mikrokristályos vegyület. O. p. 192 C°.

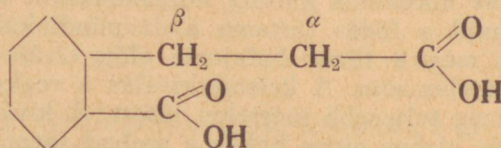
Az új vegyület lúgban jól oldódik s dacára színes árnyalattal bíró voltának, nem telítetlen vegyület, miután brómot nem adicionál.

5.257 mg. anyag az analízisnél adott: 12.06 mg. CO₂-t és 2.13 mg. H₂O-t.

C₁₀H₈O₄ képletre :

talált értékek:	számított értékek:
C % = 62.57	C % = 62.48
H % = 4.53	H % = 4.20

β.—o.—carboxy—phenylpropionsav.



Az előbbieken ismertetett módon nyert phthalidylaceto-

nitrilből termő hydrogénnel való redukálás útján állítottam elő.

A phthalidylacetonitrilből 1 gr.-ot 20 ccm 10%-os nátron-lug, 5 ccm. alkohol és kb. 25 gr. apró részletekben hozzáadott zinkporral vízfürdőn 7 óra hosszat forraltam. A forralás után a folyadékot redős szűrőn szűrtem, az alkohol elpárologtatása után híg sósavval cseppenként megsavanyítottam s az oldatot vízfürdőn erősen bekonzcentráltam. A tömény oldatból kivált a phenylpropionsavszármazék, mely az oldatból aetherrel is kivonható.

A vegyület vízből átkristályosítva: 165 C°-on olvad.

Szép hófehér, tűalakú kristályok, melyek lúgban jól oldódnak. Tömény kénsav a vegyületet szintelenül oldja.

5.217 mg. anyag az analízisnél adott: 11.87 mg. CO₂-t és 2.54 mg. H₂O-t.

C₁₀H₁₀O₄ képletre:

talált értékek:

C % = 62.05

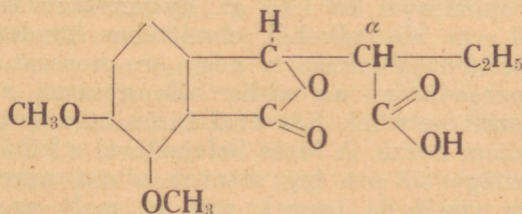
H % = 5.45

számított értékek:

C % = 61.83

H % = 5.19

α—Aethylmekoninecetsav.



1 gr. opiánsavat és 0.7 gr. aethylmalonsavat 20 ccm. ammoniás abs. alkohollal összeöntve 15 óra hosszat szobahőmérsékleten állani hagytam. 15 óra letelte után a megmeredt reakciós elegyet forró vízfürdőre helyezve, két óra hosszat forraltam. Mindjárt a forralás kezdetén széndioxyd lehasadása vált észlelhetővé, a hűtőben megjelenő ammonium-carbonat jelenléte miatt. Mivel kihülés után sem vált ki a vegyület, az alkohol feleslegét elűzttem s a visszamaradt reakciós elegyet híg sósavval megsavanyítottam. Másnapra szép hófehér tűalakú kristályok alakjában kivált a várt monocarbonsav. Vizes alkoholból, illetve alkoholból való ismételt átkristályosítás után a vegyület 87 C°-on olvadt.

Az új vegyület lúgban jól oldódik, tömény kénsav élénk sárga színnel oldja, mely színeződés víz hatására eltűnik. Lassaigne-próba negatív.

5.675 mg. anyag az analizisnél adott: 12.56 mg. CO_2 t és 3.05 mg. H_2O -t.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ képletre:

talált értékek:

C % = 60.31

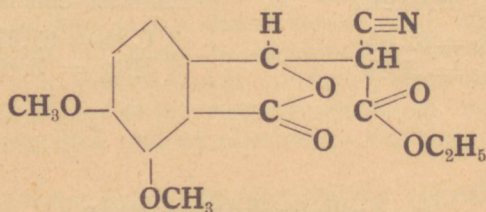
H % = 6.01

számított értékek:

C % = 59.97

H % = 5.76

Mekonincyanecetsavaethylester.



2.1 gr. opiánsavat és 1.13 gr. cyanecetsavaethylestert vízfürdőn 10 ccm. abs. alkohol jelenlétében kondenzálószerül 4 csepp piperidint alkalmazva, négy óra hosszat főztem. A piperidin hozzáadására az addig halványsárga színű oldat sárgászöld színt vett fel. Két órai főzés után ismét 4 csepp piperidint adtam hozzá. A főzés befejeztével a kihűlt reakciós elegyhez mintegy 30 ccm híg sósavat adtam, mire abból egy olaj módjára viselkedő termék vált ki, mely azonban a sósavval való rázogatás közben rövidesen halványsárga színű kristályos tömeggé meredt meg.

A vegyület brómot nem adicionál s ez a körülmény arra enged következtetni, hogy az opiánsav ebben a vegyfolyamatban is az anhydro formulájával vett részt.

A nyert vegyületet előbb alkoholos vízből, majd tiszta alkoholból kristályosítottam át. O. p. 131 $^{\circ}\text{C}$.

Az új terméket a tömény kénsav zöldessárga színnel oldja.

5.651 mg. anyag az analizisnél adott: 12.23 mg. CO_2 -t és 2.49 mg. H_2O -t.

4.180 mg. anyag adott 0.175 ccm N-t, 21 $^{\circ}\text{C}$ és 751 mm. barométer állás mellett.

$C_{15}H_{15}O_6N$ képletre :

talált értékek:

számított értékek:

C % = 59.02

C % = 58.99

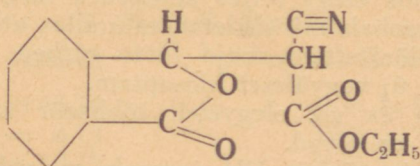
H % = 4.93

H % = 4.96

N % = 4.80

N % = 4.59

Phthalidylcyanecetsavaaethylester.



1.5 gr. phthalaldehydsavat és 1.13 gr. cyanecetsavas-aethylestert 20 ccm. ammoniás abs. alkohollal vízfürdőn 5 óra hosszat hevítettem. A főzés befejeztével az alkohol feleslegét lepároltam, majd kihülés után a visszamaradt reakciós elegyet híg sósavval megsavanyítottam, mire egy olajos, később azonban megszilárduló kristályos vegyület vált ki.

Hófehér mikrokristályos vegyület, melyet alkohol és víz elegyből kristályosítottam át. O: p. 112 C°.

A kísérletet megismételtem oly módon is, hogy kondenzálószerül piperidint alkalmaztam s csak négy óra hosszat főztem. Az ily módon előállított vegyület alkohol és vízből kristályosítva 113.5 C°-on olvad.

A kétféleképen előállított vegyület keverékének olvadáspontja depressiót nem mutat, vagyis a kétféle módon nyert termék egymással azonos.

Az új vegyületet a tömény kénsav szintelenül oldja.

5.336 mg. anyag az analízisnél adott: 12.48 mg. CO₂-t és 2.20 mg. H₂O-t.

7.630 mg. anyag adott: 0.394 ccm N-t, 24 C° és 745 mm. barométer állás mellett.

$C_{13}H_{11}O_4N$ képletre :

talált értékek:

számított értékek:

C % = 63.79

C % = 63.65

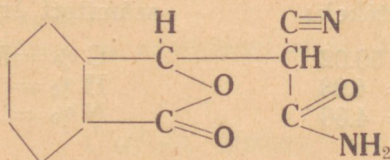
H % = 4.61

H % = 4.53

N % = 5.82

N % = 5.71

Phthalidylcyanacetamid.



1.5 gr. phthalaldehydsavat és 0.85 gr. cyanacetamidot összedörzsöltem s egy kerekaljú lombikban 12 ccm ammoniás abs. alkohollal elegyítettem. Felmelegedés mellett részleges oldódás következett be, de rázogatózás mellett csakhamar az egész reakciós elegy teljes egészében megmeredt. 18 óra hosszáig tartó szobahőmérsékleten való állás után a kristályos vegyületet elkülönítettem, majd forró vízben feloldottam és híg sósavval az új vegyületet kicsaptam.

Az alkohol és víz elegyből többször átkristályosított termék: 202 C°-on olvad.

Szép hófehér tűkheél álló jegecek, melyek forró vízben vagy alkoholban jól s tömény kénsavban szintelenül oldódnak.

5.438 mg. anyag az analizisnél adott: 12.183 mg. CO₂-t és 1.94 mg. H₂O-t.

6.530 mg. anyag adott: 0.739 ccm N-t 23 C°-on és 754 mm. barométer állás mellett.

$C_{11}H_8O_3N_2$ képletre:

talált értékek:

számított értékek:

C % = 61.10

C % = 61.05

H % = 3.99

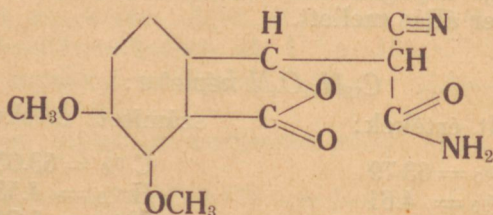
H % = 3.73

N % = 12.95

N % = 12.96

Ugyancsak a fenti vegyülethez jutottam akkor is, midőn a reakciós elegyet 20 ccm. ammoniás abs. alkohollal vízfürdőn négy óra hosszat főztem. A főzés időtartama alatt némi elgyantásodáson kívül, még teljes feloldódás sem következett be. A továbbiakban teljesen úgy jártam el, mint azt fentebb ismerttettem.

Mekonincyanacetamid.



1 gr. opiánsavat és 0.45 gr. cyanacetamidot 12 ccm am-

monias abs. alkoholban való oldás után szobahőmérsékleten 18 óra hosszáig állani hagytam. Állás alatt kivált egy kristályos vegyület, melyet forró vízben oldottam s az oldatot híg sósavval neutralizáltam. A kihülés után kivált anyag alkohol és víz elegyéből hófehér mikrokristályok alakjában válik ki, melyek 199 C°-on olvadnak. Az új vegyületet a tömény kénsav zöldessárga színnel oldja.

5.359 mg. anyag az analízisnél adott: 11.15 mg. CO₂-t és 2.25 mg. H₂O-t.

7.445 mg. anyag adott 0.656 ccm N-t 21.5 C° és 754 mm. barométer állás mellett.

$C_{13}H_{12}O_5N_2$ képletre:

talált értékek:

számított értékek:

C % = 56.74

C % = 56.50

H % = 4.70

H % = 4.38

N % = 10.15

N % = 10.14

Dolgozatomat a M. Kir. Ferencz József Tudomány-Egyetem I. számú Vegytani Intézetében készítettem.

Hálás köszönetemet fejezem ki e helyen is dr. Széki Tibor nyilv. rendes egyetemi tanár úrnak, az intézet igazgatójának, állandó meleg érdeklődéséért és nagybecsű tanácsaiért, melyekkel munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Hálás köszönetet mondok ezuton is dr. Bruckner Győző okl. vegyész-mérnök, egyetemi tanársegéd úrnak, ki azáltal, hogy a mikroanalízis módszereivel megismertetett, vegyületeim megelemzését nagymértékben megkönnyítette.

A mikroanalíziseket az Országos Természettudományi Alap támogatásával beszerzett készülékekkel végeztem.

Kelt Szegeden, 1931. április havában.

XB 194 316

Raktor, hh 65



B 53550

