

Sublimált vasehlórid, mint condensáló szer.

Irta: DONÁTH H. GÉZA, kir. s.-vegyész.

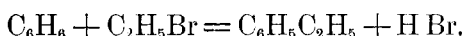
Bevezetés.

ZINCKE¹ 1870-ben azt a megfigyelést tette, hogy ha benzol és benzylchlorid felmelegített keverékébe kevés zinkport önt, erős sósav-fejlődés között diphenylmethan keletkezik. Ezen kísérletet a homolog vegyületekre is kiterjesztette és ez által egy általános módszer alapját vetette meg. A Zinkez hasonlóan viselkedik a réz, vas, ezüst.

Miben nyilvánul ezen synthesis, eddig még nincs tisztázva. Hatása hasonló az enzyemekéhez, a mélyekről tudjuk, hogy aránylag kis mennyiségük nagy mennyiségű anyagot képes átalakítani. Ha a zink hatása gyöngülne, újabb mennyiség újból megindítja a reactiót; ennek megszüntével a zink legnagyobb része változatlanul visszamarad és csak kis része alakul át chlorzinkké.

Ezen condensáló szerrel szénhydrogéneket, phenolokat, amineket, ketonokat, oxyketonokat és carbonsavakat állítottak elő. Hozamukat tekintve, e fémek a fémchloridok — AlCl_3 , FeCl_3 és ZnCl_2 — hatásai mögött maradnak.

FRIEDEL és KRAFT 1877-ben először használta a sublimált aluminiumchloridot, a mely hasonló tulajdonságot mutatott, mint a zink a ZINCKE-féle synthesznél, csak hogy hatásában fölfülmúlja, az elért hozamok sokkal nagyobbak. A condensálás itt is sósav-lehasadás közben megy végbe, még pedig úgy, hogy az aromás csoport hydrogénje, aliphás-vegyület halogénjével egyesül, a felszabadult gyökök pedig összetevődnek. Pl.:



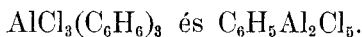
¹ Ann. 159.

Savchloridok még jobban reagálnak, mint halogenalkylek. Az oldallánczezel bíró benzolvegyületekbe bevitt organikus gyökök legtöbbször a para helyzetet foglalják el, ritkábban az orthot, illetve a metat.

Benzol-származékok helyett thiophen- és naphtalin-származékokkal is lehet ily synthesiseket végrehajtani, a substitutio ekkor legtöbbször a β ill. az α helyzetben történik.

Hogy miben nyilvánul az aluminiumchlorid hatása, az daczára az erre vonatkozó dolgozatok halmazának, ez ideig még nincs végérvényesen megmagyarázva.

GUSTAVSON¹ kísérleteiből kitűnt, hogy az aluminiumchlorid nem hat az enzymeekkel megegyező módon, de egyszerű mechanikus keveréket sem képez az organikus vegyületekkel, hanem befolyása alatt határozott organometallo vegyületek jönnek létre. Sikerült neki ugyanis a következő összetételű vegyületeket előállítani:



Ezek a vegyületek reactióikban feltűnően hasonlítanak a zinkalkylekhez.

Az enzymatikus folyamatnak ellentmond és inkább az organometallo vegyület átmeneti képződése mellett bizonyít az a kísérleti tény is, hogy a benzol és chlormethylből származó toluol synthesisének a regenerált chloraluminium nem elégséges a reactio tovább vitelére. Ha enzymatikus természetű lenne a folyamat, akkor csekély mennyiségű chloraluminiummal is tovább folytatódna a reactio, a mi pedig tényleg nem történik meg. Az organometallo-vegyületek átmeneti képződéséből érthető meg ama tény is, hogy a methylezés egészen a hexamethyl származékig vihető.

Az aluminiumchlorid synthetisáló szerepe mellett, gyakran az ellenkező irányban is hat. Különösen tapasztalható ez a methylezett szénhidrogéneknél, hol a synthesis destructioval jár karöltve. Például a toluol részint benzol, részint p. és m. xylolt ad.

Még érdekesebb példa a destructiora a BAUER² által elő-

¹ I. 11._{1989:389}. Ber.: 11.₂₅₁. U. a. 22.

² Ber.: 27.₁₆₁₁.

állított szénhidrogén esete, a mely aethylbenzol, isobutylchlorid vagy pseudobutylchlorid és chloraluminium egymásra való hatásából származik. A hozam igen rossz, az egyes fractiókban a componens vegyületeket újból feltaláljuk. Melegítés a destructiót még jobban elősegíti, ellenben, ha 8—10 C°-on végezzük a kísérletet, akkor a hozam valamivel jobb.

Az aluminiumchlorid ezen destructiv hatása miatt csak a ketonok, ketonesterek synthesisénél talált szélesebb körű alkalmazást. Szénhidrogének előállítására sokkal jobbnak bizonyult a FITTIG¹-féle synthesis.

BAUER a condensáló szerek között még nagyon kevésbé ismert vaschloridhoz is folyamodott. Kísérleteit —10 C°-on hajtotta végre, a reactió ekkor is igen heves lefolyású volt és a sósav-fejlődés két nap után szűnt meg csak, a mikor azután további vaschlorid nem fejlesztett többé sósavat. Termékének feldolgozásánál azt tapasztalta, hogy a melléktermékek mennyisége csekély és az előállítani szándékolt vegyület jó hozamban keletkezett. NENCKI² megismételte ezt a kísérletet és ő quantitativ mennyiségű hozamot ért el.

A vaschlorid tehát ebben az esetben az aluminiumchloridot felülmúlta.

A sublimált vaschloridot különben először nem Bauer alkalmazta, hanem HAMONET,³ a ki a ketonsavesterek és ketonok synthesisét hajtotta segélyével végre. Később NENCKI⁴ már az oxyketonokra is kiterjeszti, sőt BIALOBRZESKI⁵ az addig még elő nem állított acetsalicylsavat $C_6H_5(OH)(COCH_3)(COOH)$ is ez úton nyeri.

* * *

NENCKI, HAMONET a sublimált vaschlorid hatását és chemismusát az aluminiumchloridéhoz hasonlónak vélik, azzal a különb-

¹ Ann. 131.₃₈₁.

² Ber. 30.₁₇₆₆.

³ Ber. 22.₇₆₈.

⁴ Ber. 30.₁₇₆₆.

⁵ Ber. 30.₁₇₆₆.

végrehajtásához használt üvegedények és reagensek teljesen szárazak legyenek. A lombikba, mely elég nagynak választandó, két furatú dugót illesztünk, egyik furatába csapos tölesért, a másikba pedig függőleges hűtőt. A hűtőt chlorealciumos csővel látjuk el, hogy a fejlődő sósav a levegő vízgőzével egyesülve, vissza ne folyhasson. Az egymásra ható testek és a vaschlorid mennyisége aequivalensek legyenek. A hőfok, a melynél dolgozunk, függ az egyes előállítandó vegyületektől; egyesek közönséges hőmérsékletnél lépnek reactioba, mások 40—60 C°-on, sőt olyanok is vannak, a melyeket több órán keresztül forró vízfürdőn kell hagynunk. Ritkán használjuk a reactiokeveréket magában, hanem vagy szénbisulfidos vagy petroleum-aetheres vagy benzolos oldatban. Ez által elérjük a condensálás egyenletes lefolyását és az elgyantásodás háttérbe szorúl. Ketonok előállításánál nagyon óvatosan kell a vizet a reactiotermékekhez csepegtetni. A fölös vaschloridot utóbb sok vízzel való mosással távolítjuk el.

HAMONET, NENCKI, BAUER és mások dolgozataiból kitűnik, hogy hasonló irányú munkásságra elég nagy tér nyílik és a vaschloridban jó condensálószeret találunk, a mely sok tekintetben egyenértékű eredményeket ad a FRIEDEL- és KRAFT-féle synthesis által előállítottakkal.

* * *

Én is feladatomból tűztem ki a vaschlorid hatásának tanulmányozását s jelen dolgozatom a következő synthesisekre terjed ki:

- A) Szénhydrogének hatása alkyl-, ill. alhyl-halogénekre,
- B) " " phenolokra és phenolaetherekre,
- C) " " savchloridokra,

sublimált vaschlorid jelenlétében. A synthesiseimben nyert szénhydrogének, ketonok, oxyketonok mennyiségét hozam tekintetében összehasonlítottam a ZINCKE, FITTIG, ill. FRIEDEL és KRAFT eljárásával elérhető hozamokkal.

KISÉRLETI RÉSZ.

A) Szénhydrogének előállítása.

Aethylbenzol $C_6H_5 - C_2H_5$.

Ezen szénhydrogén előállításánál SEMPOROWSKI¹ eljárását követjük.

100 gr. benzol és 50 gr. bromaeethyl szárított keverékét benzolba suspendált 15 gr. sublimált vaschloridhoz óvatosan öntjük; gyöngé sósav-fejlődés áll be. Vízfürdön két órán át hevítjük a sósav-fejlődés megszűntéig. A keverék sötét, nehezen folyó tömeggé lesz s vaschlorid hozzáadásával ismét sósavat fejleszt. Újból 20 gr. benzolt öntünk a függőleges hűtőn keresztül s jól összerázva, még két óráig hevítjük vízfürdön. Ezután a fölös benzolt ledestilláljuk és a terményt fractionáló lombikból fractionáljuk. Nehány gramm benzol megy át, mire a hőfok emelkedik és 110° C-on újból néhány gramm folyadék megy át, 110—138° C között pedig a folyadék főrésze. A fractionáló lombikban gyantaszerű anyag marad vissza.

A 110—138° C közötti fractiót többször fractionálva, végre egy párlatot nyerünk, mely állandóan 133—135° C között forr. Az aethylbenzol forrpontja 136° C.

Aetherben, alkoholban oldódik, a benzolra emlékeztető szaggal.

A nyert hozam 12 gr., vagyis a számított érték 57%-a és így nagyon megközelíti a Fittig synthesisével elért 60%, míg SEMPOROWSKI chloraluminiummal csak 33% hozamot ért el.

Hogy ez a nyert termék tényleg az aethylbenzol, bizonyítja a következő elemzés:

0·212 gr. anyag adott 0·7055 gr. CO₂-at és 0·1858 gr. vizet.

Számított érték:

Talált érték:

C_8H_{10} -re

C% = 90·56

90·71

H% = 9·43

9·73

¹ Ber. 22.2002.



Ezen származék előállítására céljából FRIEDEL és KRAFT eljárását követjük.

10 gr. benzylchloridból és 50 gr. benzolból álló, jól szárított keveréket 100 gr. szénbisulfidban feloldunk. A hűtővel ellátott lombikba gyorsan beleöntünk 10 gr. sublimált vaschloridot. Eleintén gyöngén fejlődik a sósav, ha azonban vízfürdőn huzamosabb ideig melegítjük, a sósav fejlődés igen erős lesz és egy óra után megszűnik. Az oldat sötét-barna színt vesz föl. Ujabb 10 gr. sublimált vaschlorid hozzáadásra erősen fejleszt sósavat, fél órai melegítés után a sósav fejlődés megszűnik. Mire a lombik tartalma kihűlt, kimossuk vízzel, a benzolos oldatot chlorcalciummal szárítjuk és erről leszűrve, fractionáljuk.

A benzol ledestillálásával hátra marad egy gyantaszerű barnás test; ha ezt melegítjük, hőmérséke csakhamar felemelkedik és 240—280 C° között átpárolog egy nehezen folyó, zöldessárga, nem kellemetlen szagú anyag. Ezt a fractiót többször destillálva, kapunk végül egy zöldesen opálizáló olajszerű testet, mely állandóan 265 C°-on forr. Sok heti állás után sem kristályosodik, noha a diphenylmethan 27° C. olvadó hosszúkás prismákban kristályosodik. Hűtéssel próbáltam a kristályosodást elősegíteni, kiváltak ugyan apró kristályok, de ezek szobahőmérsékletnél újból eltűntek.

Megkísérlettem a kristályosítást alkohol és aetherből is, de ez ideig nem sikerült. Hasonló eset fordul elő a benzophe-nonnál is. Ugy látszik, az anyag „túlolvadt“ (überschmolzen) és azért nem kristályosodik.

A közönséges oldószerek legtöbbszörében igen könnyen oldódik, vízben nem. Az elért hozam is kielégítőnek mondható, mivel 10 gr. benzylchloridból 4 gr. szénhidrogént kaptam, melynek mennyisége a számított értéknek 30%-a. FRIEDEL és KRAFT synthesisével csak 20%-ot nyerünk. DOER¹ és ZINCKE módszerrel pedig 70 gr. szénhidrogént nyer 300 gr. benzylchloridból. Eredmény tekintetében természetesen nem hasonlít

¹ BER: 5.795.

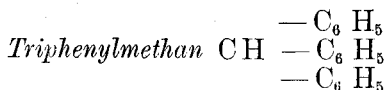
ható össze, a benzophenon reductiójánál nyert quantitativ hozammal.

A végzett elemzések is a diphenylmethan képződése mellett szólnak.

Lemért anyag 0.1985 gr. égetés után adott 0.6715 gr. CO₂-at és 0.134 gr. vizet.

Számított érték: Talált érték:

	$C_{13}H_{12}$ -re	
C% = 92.85		92.30
H% = 7.15		7.50



Ezen technikailag fontos szénhydrogén előállításánál egészen a FRIEDEL és KRAFT¹ előírása szerint jártam el.

50 gr. benzol és 10 gr. chloroform vízmentes keverékét csapos tölséren át hűtővel és chlorcalciumcsővel ellátott tágas lombikba csepegtettem, a melyben 15 gr. sublimált vaschlorid volt 20 gr. benzolban suspendálva. A reactió csak vízfürdőn indul meg és igen lassan. Nyolcz órai főzés után a sósav fejlődés megszűnik. A termék fekete összeálló tömeget képez. A benzolt róla leöntve, óvatosan bontottam el vízzel, mert azt tapasztaltam, hogy a reactió oly heves, hogy az anyag könnyen kifut az edényből. Ezt kikerülendő, a benzolt nem öntöttem le róla, hanem a benzolos oldatban bontottam el vízzel. A reactió ekkor is oly heves volt, hogy a benzol forrásba jött, a mit vízzel való hűtéssel ellensúlyoztam.

A nyert terméket ismételten kimostam vízzel és a víztől rázó tölsérben elválasztván, fractionálásnak vettem alá.

250 C°-ig alig megy át valami, 250° C-on kezdődik a destillatio és néhány cm³ sűrű olaj párolog át, e közben a hőmérséklet felemelkedik 300° C-ra és a legtöbb mennyiség átmegy egészen 360 C°-ig. Az ekkor átmenő tömeg zöldessárga színű a hátramaradó rész pedig erősen felfuvódik. Ezen fractiót többször refractionálva, végül nyertem egy párlatot, a mely 356—

¹ Ann. chim. phys. 6. 489.

360° C között forrt és a mely a szedőedényben megmerevedett. Forró alkoholban oldottam föl, így szép, hosszú dárda alakú, hófehér kristályokat nyertem.

Olvadáspontjuk 92° C. Könnyen oldódnak aetherben, forró alkoholban. Igen nehezen pedig hideg alkoholban és jégezetben.

10 gr. chloroformból 5 gr. szénhydrogént kaptam, melynek mennyisége a számított értéknek 25%-a. BÖTTINGER¹ igen csekély mennyiséget nyer a ZINCKE-féle módszerrel, benzylidenchlorid- és benzolból, úgyszintén SCHWARZ² a FRIEDEL és KRAFT synthesesi segélyével ugyanezen componensekből. Ellenben FISCHER O. és E. 40%-ot nyertek benzol- és chloroformból.

Hogy a nyert termék tényleg triphenylmethan, az a FISCHER által ajánlott pararosanilinpróba alapján derült ki.

Ezen reakció végrehajtása céljából, késhegynyi szénhydrogént, salétromossavat tartalmazó salétromsavban feloldunk, a reakció termékét: a trinitrotriphenylmethant vízzel kicsapjuk, a sárga csapadékot jól kimosva, jégezetben feloldjuk és ehhez zinkport adunk. A vízzel hígított eczetsavas oldatból ammóniák hozzáadására leválik a triamido-triphenylmethan, mely néhány csep conc. sósavval óvatosan hevítve, a sósav elpárolgása után a pararosanilint jellemző intensiv piros színt vesz föl.

I. 0·119 gr. anyag adott 0·4065 gr. CO₂-át és 0·075 gr. vizet.
 II. 0·1253 „ „ „ 0·429 „ „ „ 0·077 „ „

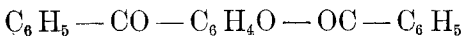
Számított érték:

Talált érték:

	C ₁₉ H ₁₆ -ra	I.	II.
C% =	93·45	93·10	93·37
H% =	6·55	6·97	6·78

B) Oxyketonok előállítása.

Para oxybenzophenonbenzoát vagy benzoylphenol benzoát.



Phenol és benzoylchlorid condensatiójánál tulajdonképen a p. oxybenzophenont várnók, de mint lentebb látni fogjuk,

¹ BER: 12.₀₇₆.

² U. o. 14.₁₅₂₈.

nem ez a vegyület áll elő, hanem a benzoátja a várt p. oxy-benzophenonnak.

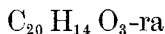
10 gr. phenol és 25 gr. benzoylchlorid szénbisulfidos oldatába apránként beleöntünk 20 gr. subl. vaschloridot. A reakció csak vízfürdön indul meg és 3 órai főzés után a sósav fejlődés megszűnik. A termék korom fekete, nehezen folyó tömeg. Aetherrel kirázva igen nehezen oldódik, úgy, hogy az edényben marad a legnagyobb része. Aetheres oldatát destillálva azt tapasztaltam, hogy az aether lepárlása után a hőfok hirtelen 330° C-ra felemelkedik s egy sárga olaj párolog át, mely a szedőben rózsaszínt váltva megmerevedik. A szilárd anyag kevés aetherben feloldtván, ennek elpárolgása után apró lemezekben kristályosodik, melyek hófehér színűek és 114° C olvadnak. A MEYER¹ által előállított termék 112·5 C° olvad.

Ez az anyag alkohol, aetherben igen jól oldódik, vízben nem. A vaschlorid, úgy látszik, az elgyantásodást nagyon elősegíti. E módszer e termék előállításánál nem válik be, mert a nyert hozam elenyészően csekély a ZINCKE és FRIEDEL KRAFT módszere szerint előállított 50—80%-nyi hozammal szemben.

0·285 gr. anyag adott 0·8292 gr. CO₂-at és 0·1231 gr. vizet.

Számított érték:

Talált érték:



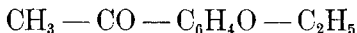
$$\text{C}\% = 79\cdot24$$

$$79\cdot35$$

$$\text{H}\% = 4\cdot78$$

$$4\cdot80$$

Phenetylmethylketon



Ezen ketont ez ideig még nem állították elő, csak ehlorozott terméke ismeretes. Ezen test előállítása czéljából 2 gr. acetylchlorid és 3 gr. phenetol keverékébe, mely hűtővel ellátott lombikban van, apránként 5 gr. subl. vaschloridot öntünk. Az oldat felmelegszik, színe eleinte rózsaszínű, mely mindinkább sötét-ibolya színbe megy át. Sósav erősen fejlődik, ennek megszűnte után a folyadékot jégdarabokkal hűtött vízbe öntjük,

¹ BER: 6.1246

miközben a condensatio termék mint gyantaszerű test leválik. Vízrel való többszöri kimosás után, aetherrel felvesszük, melyben barnás színnel oldódik. Az aetheres oldatot vízzel mossuk, azután chlorealciummal szárítjuk és leszűrjük; az aether elpárolgásával apró lemezekben kristályosodik. Forró alkoholban oldva és csontszénnel kifőzve az oldatból halvány sárgás-barna lemezekben kristályosodik.

Alkohol, aetherben könnyen, vízben nem oldódik. Olvadáspontja 135° C.

A 100° C szárított anyag elemzése a következő eredményeket adta:

I. 0·1845 gr. anyag adott 0·5372 gr. CO₂ és 0·1049 gr. vizet.
 II. 0·1530 " " " 0·4455 " " " 0·0886 " "

Számított érték:	Talált érték:	
	I.	II.
C% = 79·64	79·41	79·50
H% = 6·19	6·32	6·43

A nyert hozam 0·8 gr., vagyis a számított érték 20%-a.

C) Aromás ketonok előállítása.

Methylphenylketon C₆H₅ — CO — CH₃.

Az egyszerűbb ketonok sokkal simábban keletkeznek a sublimált vaschlorid hatására s a hozam is sokkal jobb, mint a szénhydrogének és oxyketonok előállítása esetében. Az oka ennek abban rejlik, hogy a savgyök chlorja könnyebben reagál, mint a chloralkylekké. Közönséges hőmérsékletnél is beáll a condensatio és igen ritkán szükséges a reactio terméket melegíteni. Az eljárás többi menete megegyezik a szénhydrogének előállításánál mondottakkal.

Lássuk az első keton előállítását: 20 gr. szárított benzol és 20 gr. acetylchlorid keverékébe gyorsan, néhány részletben 20 gr. subl. vaschloridot öntünk. Az első adag hozzáöntésénél a folyadék erősen felpettség, sósav fejlődik és színe mindinkább sötétebb lesz. További hozzáadásnál oly heves a reactio, hogy hűteni kell. A sósav fejlődése igen erős és a tömeg oly sűrű, hogy alig önthető ki a lombikból, e végből a kihülés előtt 50

gr. benzollal jól felrázzuk, mire a termék az edény faláról leválik. Teljes kihülés után az egész lombik tartalmát beleöntjük jégdarabokkal hűtött vízbe, a tömeg igen összeáll, de kavarva csakhamar olajszerűvé válik és könnyen kimosható vízzel. Benzollal erősen rázva, abban barna színnel oldódik. Megszáritás után fractionáljuk.

A benzol lepárlása után a hőfok egyszerre felszökik 200° C-ra és a folyadék legnagyobb mennyisége átdestillál sok gyanta hátrahagyásával. A párlat sárgaszínű zavaros. Többször párolva, végül állandóan 203° C-on forr és világos sárgaszínű olajat képez.

A hozam itt is kielégítő, 6·5 gr. vagyis 21·1%; a FRIEDEL KRAFT¹ módszere szerint azonban jóval nagyobb a hozam, míg ZINCKE synthesise teljesen felmondja a szolgálatot.

Halogensubstituált acetophenont is megkísérlettem előállítani SCHWEITZER² módszere szerint brombenzol és acetylchloridból. A reakció igen heves volt, úgy, hogy jeges vízzel kellett hűtenem, de a termék a lehülés után úgy összeállott, hogy nem volt kiönthető. Sem víz nem bontotta el, sem alkohollal való kifőzés nem segített, úgy, hogy kénytelen voltam abba hagyni e kísérletet.

Diphenylketon C₆H₅-Co-C₆H₅.

A NENCKI és STOEBER³ által először előállított diphenylketont vagy benzophenont szintén előállítottam, de eljárásukat oda módosítottam, hogy nem töltöttem a sublimált vaschloridot a keverékbe, hanem a keverék szénbisulfidos oldatát szénbisulfidba suspendált vaschloridhoz csepegtettem.

E célra 15 gr. szárított benzol és 20 gr. benzoylchloridból álló keveréket 20 gr. szénbisulfidban oldottam fel. A lombikba 10 gr. szénbisulfidba 20 gr. sublimált vaschloridot töltöttem. Az első néhány cm³ becsepegtetésnél az oldat felmelegszik és

¹ Ber. 17.

² U. o. 24.₃₅₀.

³ Ber. 30.₁₇₀₈.

Itt nem gondoskodunk kellő hűtésről a szénbisulfid forrásba jö. A sósav fejlődés igen erős. Ezen eljárással elérjük azt, hogy a reakciótermék nem áll össze, mint az a STROEBER eljárásánál megtörténik, hanem sűrűn, nehezen folyó tömeget képez. Teljes lehűlése után jégdarabokkal bontjuk el a terméket — e közben sósav erősen fejlődik, jeget addig adunk hozzá, a míg az egész tömeg hig folyós lesz. Először több ízben vízzel, azután szódavízzel kimossuk, aetherrel felvesszük és rázóütöcsérben újból vízzel mossuk, végre chlorcalciummal szárítjuk, megsűrűjük és fractionáljuk.

Az aether ledestillálása után, a hőfok gyorsan 200° C-ra emelkedik, miközben a barnássárga sűrű condensatiotermékből világossárga olaj destillálódik át, mely a szedőben fehéres színű szilárd testté lesz. Ezt újból ledestilláljuk, mire a szilárd anyag aetherben könnyen oldódik, de az aether elhajtásával, sárgás, zsírszerű, kellemes aromás szagú tömeg marad vissza, mely nem egynemű. Az olajos rész eltávolítása végett mázolatlan edényre kenjük szét a tömeget, mire igen szép hófehér kristálylapokat nyerünk.

Olvadáspontja 47° C. Forrpointja 295—298° C. alkohol, aetherben igen jól oldódik, vízben nem. Oxymja 140° C-on olvad, és így identikus a FRIEDEL és KRAFT synthesisével előállított termékkel.

A várt hozam a FRIEDEL és KRAFT-óval egyenértékű és ha jó hűtésről gondoskodunk, quantitativnak mondhatni. 20 gr. benzoylchlorid, 30 gr. benzophenont adott, a mi 85—90%-nak felel meg.

Ortho Tolyphenylketon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ 1.2.

10 gr. Toluol és 14 gr. benzoylchlorid szénbisulfidos oldatába 14 gr. szénbisulfidban suspendált vaschloridot öntünk, kis adagokban. A tömeg megbarnul, erősen sósavat fejleszt, a reakció siettetésére vízfürdön gyöngén melegítjük, a sósav megszüntéig. Sötétbarna, sűrű tömeg marad vissza, melyhez lehűlése után, óvatosan jégdarabokat adunk. Vízzel való többszörös mosás után, aetherrel kirázzuk s chlorcalciummal megszáritván, fractionáljuk. A nyers termék 308—315° C között sárga színnel párolog át,

többször refractionálva, állandóan 314° C-on forr. A test olajszerű, sárga színű, kellemes szagú, s még —15° C-on sem szilárdul meg.

A tolylphenylketonból három isomert nyerünk. FRIEDEL és KRAFT synthésisével ELBS¹ para és meta derivatumot nyert s ortho-terméket még nyomokban sem. A paraszármazék szilárd test, a mely 59—60° C-on olvad, a meta derivatum folyadék, de —5° C alatt megszilárdul. Mivel pedig az általam nyert test hetek alatt sem szilárdult meg, még hűtőkeverékben sem, lehetséges, hogy az ortho derivatum.

A közönséges oldószerek mindegyikében igen jól oldódik, csak vízben nem, forrpontja 314° C.

12 gr. tiszta ketont nyertem, ez a számított mennyiség 56%-a. FRIEDEL és KRAFT, valamint ZINCKE synthésisével azonban 90—95% érhető el.

Jellemzésére megkísértettem oxymját előállítani, de ez ideig még nem kristályosodott.

Analysise a tolylphenylketon mellett szől. 0.1985 gr. anyag adott 0.6216 gr. CO₂-at és 0.133 gr. vizet.

Számított érték	Talált érték
$C_{14}H_{12}O$ -ra	
C% = 85.71	85.40
H% = 6.12	6.32

Meta Xylyphenylketon $(CH_3)_2C_6H_3-CO-C_6H_5$.

Ezen keton előállítására úgy jártam el, mint az előbbi ketonnál. A nyert nyers keton 280° C. felül párolog át. Ezen fractiót többször fractionálván, állandó forrpontú párlatot nyertem, 322° C-on. A tiszta keton világossárgás zöld, aromásszagú olaj. Több hónapi állás után sem választ le semmi kristályos testet.

Alkohol, aether könnyen oldja, víz nem, jégezetben pedig igen nehezen oldódik.

A nyert hozam 4.5 gr. 10 gr. m. Xylolból, ez körülbelül 24%-nak felel meg s nagyon mögötte áll a FRIEDEL és KRAFT

¹ I. pr. Ch. 35.400.

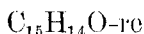
synthesise által előállított 85%-nak, úgyszintén a ZINCKE módszerével nyerhetőnek. ELBS¹ azonban csak akkor nyert ily nagy hozamot, a mikor teljesen friss chloraluminiummal dolgozott, ha azonban ez csak nyomokban is vizet vonzott volt már, úgy a hozam 20%-ra süllyedt alá. Megkísérlettem én is teljesen friss, sublimált vaschloriddal a condensatiót, de jobb hozamot, mint a fenntit, nem érhettem el.

Analysise a következő eredményeket adta:

I.	0.156 gr. anyag adott	0.4892 gr. CO ₂ -at és	0.0951 gr. vizet.
II.	0.1481 „ „ „	0.4645 „ „ „	0.0885 „ „

Számított érték

Talált érték



$$\text{C}\% = 85.71$$

$$\text{I. } 85.51$$

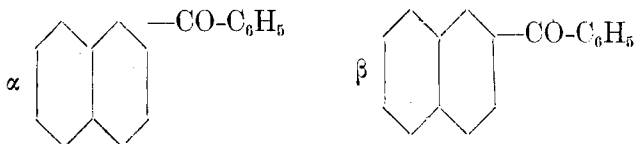
$$\text{II. } 85.45$$

$$\text{H}\% = 6.66$$

$$6.78$$

$$6.54$$

α és β Naphtylphenylketon.



Ezen két keton már régóta ismeretes. GRUCAREVIC és MERZ² állították elő naphtalin és benzoészavból phosphorpentoxyd jelenlétében. FRIEDEL és KRAFT³ synthesisével, szénbisulfidos oldatban, túlnyomóan α naphtophenont nyerünk.

A vaschloriddal való condensálásnál hasonlóan jártam el, mint MERZ. E végből hűtővel ellátott lombikba 20 gr. vaschlortidot suspendáltam kevés szénbisulfidban. Ehhez 14 gr. benzoylchloridot és 20 gr. naphtalint öntöttem. Asbest lapon hevítvén a keveréket, az csakhamar folyossá vált és sósavat dúsan fejlesztett. Két órai főzés után a sósav fejlődés megszűnt s a benzoylchlorid szaga sem volt többé érezhető. A reactiótermék

¹ I. pr. Ch. 350.470.

² Ber. 11.1039, 6.1238.

³ U. o. 19.304.

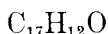
sötétszínű, átlátszatlan volt. Kihűléskor megmerevedett a főlös naphtalin miatt. Vizzel óvatosan elbontván, kimosás után aetherben oldottam fel a terméket, megszáritottam és fractionáltam. A főlös naphtalin ledestillálása után a hőfok 300°C -ra emelkedett, mely hőfokon, sárgavörös olaj ment át s a lombikban hátramaradott sok gyanta. A keletkezett két keton elválasztása czéljából Merz módszerét alkalmaztam, mely abban áll, hogy az olajat aetherben feloldjuk s alkoholt öntünk az oldathoz, mire az oldószerek elpárologása után kristályosodást veszünk észre. A kristályokról leöntött anyalúgból szintén nyerhetők még kristályok. A kristályok sárgák, melyek többszöri kristályosítással avagy oldatuk hirtelen lehűtése által sem nyerne fehérré színt. Destillálva is csak sárgák maradnak.

Alkohol, aetherben jól, vízben nem oldódnak. Olv. pontjuk 76°C . és ez összevág a Merz-féle α naphtophenon olvadási pontjával. Hogy a naphtophenon a nyert test, azt bizonyítja a következő elemzés is:

I. 0.172 gr. anyag adott	0.5525 gr. CO_2 -at és	0.0803 gr. vizet.
II. 0.264 „ „ „	0.8390 „ „ „	0.119 „ „

Számított érték

Talált érték



	I.	II.
C% = 87.93	87.60	87.67
H% = 5.17	5.17	5.01

A kristályokról leöntött anyalúgból huzamos állás után apró fehéressárga kristályok váltak le, melyek többször destillálva világossárga fehérek lettek és 80°C -on olvadtak meg. Mennyiségük igen csekély volt. Valjon azonosak-e a Merz-féle 82°C -on olvadó β naphtophenonnal, annak eldöntésében az anyag igen csekély mennyisége gátolt meg.

20 gr. naphtalin 3 gr. ketonkeveréket adott, a mi a számított értéknek 8%-a, összehasonlítva az ismert két módszer szerint előállított 80—90% mennyiséggel, a hozam ezzel az eljárással nagyon rossznak mondható.

Összefoglalás.

A vaschlorid, mint condensálószer, igen jónak bizonyult szénhidrogének és ketonesterek synthésiseinél. Különösen az előbbieket előállításánál nem hat oly destructive, mint az aluminiumchlorid, hozam tekintetében pedig határozottan fölülmúlja ezen esetekben a ZINCKE synthésisét.

Ketonsynthésiseknél is igen jó, de már észrevehető, hogy a nagyobb molekulású ketonoknál nem elég nagy a hatása. Előnye a chloraluminium felett az, hogy jobban eltartható és nem szükséges frissen sublimálttal dolgozni, a mi a FRIEDEL és KRAFT synthésisének elkerülhetetlenül szükséges, mivel különben igen rossz hozamokat érünk csak el.

Itt is tapasztalható az a tény, hogy ugyanazon componensek a különböző condensálószerekkel szemben individuálisan viselkednek, példa erre az o. tolylphenylketon.

* * *

Jelen dolgozat a kolozsvári Ferencz József m. kir. tudomány-egyetem chemiai intézetében készült. Hálás köszönettel tartozom dr. FABINYI RUDOLF egyetemi professor úrnak, a ki munkám folyamán szíves volt utbaigazításaival és tanácsaival támogatni.
