

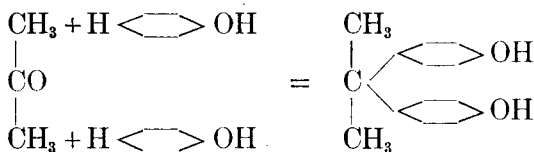
KÖZLEMÉNYEK A KOLOZSVÁRI M. KIR. F. J. TUDOMÁNY-EGYETEM
VEGYTANI INTÉZETÉBŐL.

Igazgató: DR. FABINYI RUDOLF egyet. tanár.

A para-diphenylol-dimethyl-methán nitro
származékairól.

DR. SZÉKY TIBOR-tól.

Az organikus vegyületeknek egy kicsiny, eddig még jelentéktelen számú tagokkal bíró csoportját képezik azok a diphenolos vegyületek, melyek ketonokból és phenolokból, ezeknek kondensálódása által állanak elő. Ennek a kicsiny csoportnak első, egyszersmind legegyszerűbb tagját képezi a para-diphenylol-dimethyl-methán. A para-diphenylol-dimethyl-methán tehát a legegyszerűbb ketonnak, az acetonnak és magának a phenolnak terméke s ezekből a következőképen képződik: az aceton carbonyl csoportjának oxygenje kilép két molekula phenol aromás gyűrűjének azzal a két hydrogenjével, mely a hydroxylhoz para helyzetben van és előáll a következő szerkezeti képlettel bíró vegyület: a para-diphenylol-dimethyl-methán, vagy más néven a $\beta\beta'$ para-diphenol-propán.



Az első, ki ezt a vegyületet és néhány homologját előállította: DIANIN orosz chemikus volt, ki erre vonatkozó vizsgálódásait, a nyelési módot stb. „Journal der russischen chemischen

Gesellschaft“ 1891-iki évfolyamában „Condensationsproducte aus Ketonen und Phenolen“ czímen publikálta. Leírása szerint e vegyületet úgy állítja elő, hogy 220 gr. acetont, 1600 gr. phenolt és 1800 gr. jégezetet 600 cm³ 1·19 fajs.-ú sósavval elegyít és az egész folyadéktömeget autoklávban 24 órán keresztül előbb 50, majd 90 C°-ra melegít. Kihülés után fehér túalakú kristályokat nyer, melyeket az anyalúg leszűrése után híg ecetsavból kristályosít. Olvadási pontjuk 151—152 C°. Előállította a dibenzoyl származékát és dimethyl-aetherét s ez utóbbinak chromsavas oxydatiójával az anis-savat. Ezzel a legekleatásabb módon bebizonyította, hogy a phenol az aceton secunder szénatomjához para helyzetbe kapcsolódik.

FABINYI tanár úr már egy néhány évvel ezelőtt a para-diphenylol-dimethyl-methán előállítására egy sokkal jobb és kényelmesebb eljárást talált, mely feleslegessé teszi a DIANIN által használt autoklávnak, vagy kisebb quantumoknál az autoklávokat helyettesítő beforrasztott, ú. n. bombacsövek nehézkes alkalmazását.

FABINYI tanár úr methodusa szerint egy m. s.-nyi acetont még egy félszer annyi phenollal, mint a mennyi két molekulára számítódik, 400 gr. jégezetben oldunk s e keverékhez folytonos hűtés közben fél, vagy $\frac{3}{4}$ óra lefolyása alatt 500 gr. conc. kén-savat adunk apránként, ügyelve, hogy a hőmérsék +30 C°-on túl ne emelkedjék. Néhány órai állás után az egész tömeg egy sárgás-vörös színű összeálló kristályos halmazzá mered, melyből — az anyalúg leszűrése és lemosása után — egyszeri átkristályosítással a para-diphenylol-dimethyl-methán további feldolgozásra tisztán nyerhető. Kiváló gond fordítandó azonban a kiindulási anyagoknak, különösen a jégezetnek tisztaságára és vízmentességére, továbbá a hőmérsék pontos betartására, mert ellenkező esetben könnyen egy hasznavehetetlen sötét megszínű gyantás folyadékot eredményezhet a különben igen jó nyereséggel járó eljárás.

Az alábbi nitro-vegyületekhez szükséges para-diphenylol-dimethyl-methánt az utóbbi módszer segélyével állítottam elő s kellő gondosság mellett mindenkor a számított mennyiségnek 69—70%-át sikerült kinyernem.

Lemért anyag: 0·1900 gr. CO_2 : 0·3943. H_2O : 0·0764. —
 Anyag: 0·2394 gr.

N 19·4 cm^3 (22 $^\circ\text{C}$, 736 m/m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$. Számított: $\text{C}\%$ = 56·60. $\text{H}\%$ = 4·40. $\text{N}\%$ = 8·80.

Talált: $\text{C}\%$ = 56·59. $\text{H}\%$ = 4·46. $\text{N}\%$ = 8·88.

Kérdés már most, hogy e nitro csoportok a vegyületben hol, az aromás gyűrűnek mely pontjain foglalnak helyet? A két nitro csoportnak az elhelyeződése kétféleképp lehetséges: a hydroxylokhoz ortho- vagy meta-helyzetben.

Sajnos, hogy ez ideig semmiféle direct vagy indirect methodussal nem sikerült eldöntennem, hogy a kétféle elrendeződés közül melyik felel meg tényleg a valóságnak. A legegyszerűbb bizonyíték lett volna, ha az acetont és a meta vagy ortho nitro phenolt sikerül egy biphenolos vegyületté összehoznom. Vagy az egyik, vagy a másik esetben egy identikus testet kellett volna kapnom. Azonban az eddigi eljárások, melyekkel sikerült a para-diphenylol-dimethyl-methánt előállítani, a kiindulási anyagoknak eddig még csak egy igen kicsiny körére, az acetontra, ennek közvetlen és csupán csak a zsírsorozatba tartozó homologjaira, a phenolok közül pedig egyedül a phenolra, a carbol-savra alkalmazhatók eredménynyel.

Ugyancsak erős bizonyítékot szolgáltatott volna a nitro csoportok helyzetére vonatkozólag valamelyik oxydatiós terméke; például ha mint meta vagy ortho nitro para-oxy-benzoésavat sikerül a phenol csoportokat lehasítanom, vagy ha valamely úton-módon az iso-propyl-nitro phenolt állíthatom belőle elő. Kísérleteim, melyek az oxydatióra vonatkoztak, nem szolgáltak positiv eredményt, — jóllehet az oxydálásra leginkább használt eljárások majdnem valamennyiét megpróbáltam — mert mindannyiszor vagy változatlanul kaptam vissza az anyagot, vagy mint hasznavehetetlen gyantát, vagy pedig egyáltalában semmit.

Nem többet eredményeztek az isopropyl-nitro phenol előállítása céljából tett kísérleteim is, mert a bombaesőben conc. sósavval 8 óra hosszat 130 $^\circ\text{C}$ -ra melegített nitro vegyületet változatlanul kaptam vissza.

Szilárd kalihydrattal összeolvastva és 220—230 $^\circ\text{C}$ -ra me-

legítve, ammoniák gáz fejlődése közben erős pezsgésbe jön, jeléül annak, hogy a nitro csoportok lehasadnak. Ilyen körülmények között keletkezhető vegyület nem lehetne más, mint az oxyhydrochinon, mely úgy sem bizonyítana semmit, mert a nitro csoportok helyének akár az egyik, akár a másik esetében egyformán állhatna elő.

A nitro csoportok helyének meghatározása még további feladatomban tárgyát képezi.

* * *

A dinitro-para-diphenylol-dimethyl-methán a LIEBERMANN-féle methodussal acylozható. E vegyület előállítására végett 1 s. r.-nyi dinitro-para-diphenylol-dimethyl-methánt ugyanannyi porított vízmentes eczetsavas natriummal kevertem s az egészet 2 s. r.-nyi leczetsavanhydrittel vízfürdőn egy fél óráig melegítettem. Kihülés és néhány órai állás után az egész tömeget az eczetsavas natrium kioldása végett meleg vízzel kezeltem, a vízben oldhatlan részt pedig forró jégezetből kristályosítottam. E kristályok finom lemez alakúak, alkoholban forrón nehezen, aetherben, vízben nem oldódnak. Conc. kénsav sötét vöröses-sárga színnel oldja. O. p. 150 C°.

Az analysis a várt para-diacetyl-dinitro-diphenyl-dimethyl-methán mellett bizonyított.

Anyag: 0·1958 gr. C₂: 0·4096 gr. H₂O: 0·0848. —
Anyag: 0·2799.

N 17·5 cm³ (20 C°, 742 m/m).

C₁₉H₁₃O₃N₂. Számított: C% = 56·71. H% = 4·48. N% = 6·96.

Talált: C% = 57·05. H% = 4·81. N% = 6·97.

* * *

A dinitro-para-diphenylol-dimethyl-methánt, valamint a para-diacetyl-dinitro-diphenyl-dimethyl-methánt ónnal és conc. sósavval egészen simán sikerült redukálnom. A reductionnál 20 gr. anyagra 50 gr. ónt s körülbelül 100—120 gr. conc. sósavat használtam s az egész folyamatot vízfürdőn hajtottam végre.

Az acylirozott nitro vegyületnél a reductio egy negyedórai melegítés után magától megindult s rövid időre reá teljesen befejeződött, míg az egyszerű nitro vegyületnél folytonos melegítés mellett 3—4 óra lefolyása alatt ért csak véget. A reakció végbemenetele után a fel nem oldódott ónról a folyadékot leöntöttem, a sósav elűzése céljából vízfürdőn szörpsűrűségűre bepároltam, azután vízzel hígítottam, belőle kénhydrogénnel az összes ónt lecsaptam s az ónkénegről leszűrt folyadékot szóda oldattal meglúgosítottam. Ekkor egy szürkés-fehér színű finom eloszlású csapadék vált ki, mely forró alkoholból történt többszöri átkristályosítás után 218—219 C°-nál olvadt.

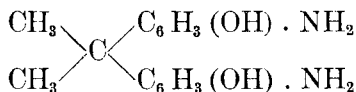
0·1817 gr. anyag az égetésnél adott 0·4640 gr. CO₂-ot és 0·1171 gr. H₂O-t.

0·2139 gr. anyag 20 C°-nál is 742 m/m, barometerállásnál 21·0 cm³ nitrogént szolgáltatott.

C₁₅H₁₃O₂N₂. Számított: C% = 69·76. H% = 6·97. N% = 10·85.

Talált: C% = 69·64. H% = 7·16. N% = 10·95.

E vegyület tehát a diamido-para-diphenylol-dimethylmethán



Ugyancsak ez a vegyület állott elő a p-diacetyl-dinitro-diphenyl-dimethyl-methan reductiójánál is, mivel a sósavas főzésnél az acetyl csoportok lehasadtak. E diamin forró alkoholban meglehetősen jól oldódik s kihüléskor belőle fénylő, igen finom szürkés-fehér túalakú kristályokban válik ki. Vízben nem, jég-cetben rosszul oldódik. Alkoholos oldata hosszabb idei, pl. egy napi állás után erősen megbarnul, bomlik. Egyáltalában nem tartozik a stabilisabb vegyületek közé s ez a minék általános tulajdonságai közül is csak azokat mutatja, melyek nem igényelnek erősebb behatást.

*

Aldehydekekkel könnyen képezi a SCHIFF-féle bázisokat. Közélebbi vizsgálás céljából a salicylaldehyddel képezett vegyületét

állítottam elő aképpen, hogy forró alkoholos oldatban egy molekula diaminra, két molekula salicylaldehydet hagytam hatni. Ez egyszerű művelet finom, mikroszkopikus kicsinységű tűkből álló narancs-vörös színű kristályos testet eredményezett, melynek várt összetételéhez az analysis igen jó eredményeket szolgáltatott:

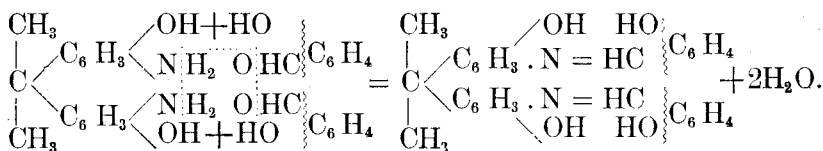
Anyag: 0.1536 gr. CO₂: 0.4190. H₂O: 0.0827. — Anyag: 0.2754 gr.

N 14.2 cm³ (20 C°, 742 m/m).

C₂₉H₂₆O₄N₂. Számított: C% = 74.67. H% = 5.57. N% = 6.0.

Talált: C% = 74.39. H% = 5.98. N% = 5.75.

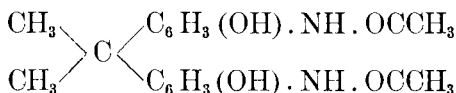
A diamin és aldehd tehát a következőképen hatnak egymásra:



A képződött bázis a: di-ortho-oxy-benzyliden-diámido-para-di-phenylol-dimethyl-methán.

A rendszeren használni szokott oldószerek valamennyiében rendkívül rosszul, vagy egyáltalában nem oldódik. Alkoholból nehezen átkristályosítható. Brommal nem képez additíós terméket, elgyantásodik.

Az amin maga eczetsavas nátriummal és eczetsavanhydrittel kezelve, két acetyl csoportot képes felvenni, melyek nem a hydroxylokhoz, hanem az amido csoportokhoz kapcsolódnak és képezik a diacetyl-diamido-para-diphenylol-dimethyl-methánt:



Anyag: 0.1765 gr. CO₂: 0.4285. H₂O: 0.1053 gr.

C₁₉H₂₂O₄N₂. Számított: C% = 66.66. H% = 6.43.

Talált: C% = 66.21. H% = 6.62.

Az acetyl csoportok számára az analysis eredményeiből lehet következtetni, míg helyzetüket a vegyületnek az a tulajdonsága árulja el, hogy lúgokban igen jól oldódik, s hogy aldehidekkel SCHIFF-féle bázisokat képezni nem képes. A jég-cetből többször átkristályosított anyag, gyengén sárgás-kékes árnyalattal bíró könnyű lemezes fehér kristályokat képez, melyek bomlás közben 220–225 C° között olvadnak.

* * *

Az amineeknek általában egyik igen lényeges — gyakorlati szempontból a legfontosabb — származékait képezik az oly szép színekkel festő és az iparban ma már nélkülözhetetlen diazo, illetve azo vegyületek. Ebből kifolyólag a legnagyobb várakozással fogtam a diamino-para-diphenylol-dimethyl-methán diazotálásához. Mint az alábbiakból kitűnik, e diamin is könnyen képes a diazo csoportot felvenni, s a diazochlorid vegyület kopulálódik is más aromás testekkel színes azo festékeké, de színben, különösen pedig festő képességében, azonkívül előállításának hosszadalmas és költséges volta által elmarad az eddig ismert nagyszámú, oly bizarr színnel festő és sokkal olcsóbban előállítható azo festékek mögött.

Közelebbi tanulmányozás végett a β -naphtolos azo vegyületét állítottam elő.

A diazotálást a rendes módon sósavas oldatban natrium nitrítel hajtottam végre, s a nyert diazochlorid oldatot számított mennyiségű β -naphtol lúgos oldatába öntöttem. Rövid idei állás után egy sötét, az alizarin tintához hasonló kék színű oldatból egy ugyanilyen színnel festő sötét amorph test váltott ki, az azofesték natrium sója. E só vizes oldatából híg savakkal mint vörös színű test esik ki, maga az azo festék.

Az analysis, mivel e festéket nem sikerült kristályos állapotban kapnom, a számítottra csak megközelíthető eredményeket szolgáltatott.

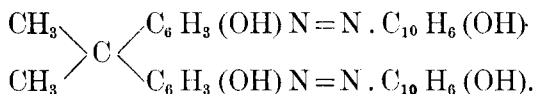
Anyag: 0.2441 gr. CO₂: 0.6522 gr. H₂ O: 0.1240. — Anyag 0.3075 gr.

N. 25 cm³ (22° 734 m/m).

C₃₅H₂₃O₄N₄ Számított: C% = 73.94, H% = 4.92. N% = 9.8.

Talált: C% = 72.86. H% = 5.64. N% = 8.8.

E festék a para-diphenylol-dimethyl-methán-bis-azo-di- β -naphtol:



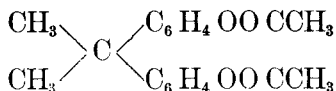
Száraz állapotában zöldes fémfényű, a fuchsinhoz hasonló anyag, mely alkoholban intenzív vörös színnel oldódik. A selymet élénk vörösre festi.

*

A para-diphenylol-dimethyl-methán-dinitro vegyületének és derivátumjainak elősorolt előállításai és vizsgálatai után ismét visszatértem a kiindulási anyaghoz és előállítottam a diacetyl származékát. E vegyület jöllehet nem vág a nitrotestek körébe, de mint később kitűnik, igen fontos szerepet játszik az alábbi nitro vegyületeknél.

A para-diphenylol-dimethyl-methán a fentebb is ismertetett LIEBERMANN-féle methodussal a legnagyobb könnyűséggel acylirozható. A reakció erős megmelegedés közben magától megy, s kihűlés után szilárd tömeget nyerünk, mely a rendes úton való kezelés és átkristályosítás után fehér kristályos testet képez. Alkoholban igen jól oldódik és koncentrált oldatából mint igen finom, apró, lemez alakú kristálytömeg válik ki, a para-diacetyl-diphenyl-dimethyl-methán. — O. p. 78 C°.

Az analysis pontosan megfelelt e képletre



Anyag: 0.1656 gr. CO₂: 0.4422 gr. H₂O: 0.0960 gr.

C₁₀H₂₀O₄ Számított: C% = 73.07. H% = 6.41

Talált: C% = 72.73. H% = 6.44.

E vegyületet azzal a szándékkal állítottam elő, hogy ki-puhatolhassam, hogy hogyan viselkedik a para-diphenylol-dimethyl-methán salétromsavval szemben akkor, ha a hydroxylok helyét más atomcsoportok, például mint a jelen esetben az acetyl gyökök foglalják el. Elősegíti-e a salétromsav behatá-

sát vagy pedig védi az ellen? Képes-e ez által több nitro-csoportot felvenni vagy pedig nem? Láttuk fentebb, hogy milyen vegyületek állanak elő akkor, ha a para-diphenylol-dimethyl-methánt előbb nitráljuk, azután acylirozzuk, de kérdés, hogyan és egyáltalában változnak-e a viszonyok akkor, ha előbb acylirozunk s csak azután nitrálunk?

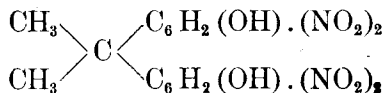
Egy egyszerű kísérlet megadta a feleletet! A diacetyl vegyületnek jégezetes oldatához hozzáadott salétromsav még hosszabb idei állás után sem gyakorolt befolyást reá. Kristály kiválás, mint ilyen esetben a para-diphenylol-dimethyl-methánnal nem volt észlelhető; az acetyl vegyületet ilyen körülmények között változatlanul hagyta. Lényeges változás állott be azonban akkor, ha a diacetyl vegyület jégezetes oldatát salétromsavval másfél, vagy két óra hosszat 60—70 C°-nál hagytam állani. A folyadéktömeg erős megsárgulása közben apró ezitromsárga kristályokat nyertem a még meleg oldatból, melyek a dinitro-para-diphenylol-dimethyl-methánétól eltérő tulajdonságokat mutattak. Jégezetben sokkal nehezebben oldódtak, nem tűzben kristályosodtak, s a mi legfeltűnőbb, sokkal magasabb hőmérséken 231—32 C°-on olvadtak. A végrehajtott analysesek azt mutatták, hogy itt egy tetranitro vegyület és pedig a tetranitro-para-diphenylol-dimethyl-methán képződött. Nitrálás alatt az acetyl csoportok lehasadtak.

Anyag: 0·1848 gr. CO₂: 0·2992. H₂O: 0·0498 gr. — Anyag: 0·2115 gr.

N 25·5 cm³. (16·8 C° 732 m/m.)

C₁₅ H₁₂ O₁₀ N₄. Számított: C% = 44·11. H% = 2·94. N% = 13·72

Talált: C% = 44·15. H% = 2·99. N% = 13·46.



Mindenik aromás gyűrűn két nitro-csoport foglal helyet, melyeknek helyzete — akár a hydroxylokhoz, akár az összekötő szénatomhoz — háromféle lehet: szimmetrikus, aszimmetrikus, vagy vicinális. A valóságnak megfelelő elrendeződés még meghatározandó.

E vegyület forró vízben, lúgban, igen jól oldódik, a mely tulajdonsága szintén argumentum a hydroxylok, s nem az acetyl csoportok jelenléte mellett. Alkohol, benzol, aether igen nehezen oldja. Platina lemezen hevítve előbb megolvad, azután fényes lánggal, durranás nélkül, sok szén visszahagyásával elrobban.

E tetranitro vegyület előállításában közben egész véletlenül egy másik, nitro csoportokban sokkal gazdagabb vegyületre is bukkantam. Mikor a diacetyl vegyületet salétromsavval az imént említett módon kezeltem, feltűnt az a rosz nyereség, melylyel a tetranitro vegyület képződött. Miután e rosz hozamnak az okát a salétromsav elégtelen voltában, vagy pedig abban véltem, hogy nem a kellő meleg alkalmazása folytán a salétromsav nem hathatott a feloldott anyag egész mennyiségére, a tetranitro vegyületről leszűrt anyalúgot fölös mennyiségű salétromsavval újból huzamosabb ideig, nagyobb, 90—100 C°-ú melegnek tettem ki s a kristályok jobb kinyerhetése végett $\frac{1}{5}$ térfogatára bepároltam. Kihüléskor — meglepetésemre — az oldatban nagy mennyiségű, durva lemezekből álló, a várt tetranitro vegyülettől egészen eltérő tulajdonságokkal bíró sárga kristályokat találtam, melyek jóval alacsonyabb hőmérséken 120 C°-on olvadtak.

E vegyület szerkezetét illetőleg még nem sikerült megállapodásra jutnom.

Százalékos összetétele — az alábbi analysisek alapján — a következő:

	I.	II.
C% =	31·84.	31·89.
H% =	1·53.	1·73.
N% =	17·91.	18·06.
Molekulasúlya		220.

I. Anyag: 0·2866 gr. CO₂: 0·3346 gr. H₂O: 0·0397 gr. —

II. Anyag: 0·2396 gr. CO₂: 0·2802 gr. H₂O: 0·0375 gr.

I. Anyag: 0·3119 gr. N 50·1 cm³ (17·6 C°, 734 m/m) —

II. Anyag: 0·2253 gr. N 36·9 cm³ (17·5 C°, 727 m/m).

Molekulasúly:

Oldószer Urethán.

Urethán: 24·58 gr. Anyag: I. 1·0348 gr. II. 0·7661 gr.

Depressio: I. 0·96°, II. 0·71°.

E vegyület baryum-carbonátból szénsavat képes szabaddá tenni, mely tulajdonsága alapján carboxyl csoportok jelenlétére lehet következtetni. Ez utóbbiak százalékát ($\text{CO}_2\%$) a GOLDSCHMIDT-HAMMELMAYER-féle eljárással határoztam meg.

Anyag: I. 1·5023 gr. II. 1·0924. CO_2 : I. 0·1220 gr. II. 0·0893.

	I.	II.
$\text{CO}_2\%$	= 16·24.	16·34.

A baryum-carbonátról leszűrt meleg oldatból kihülés után hosszú tűalakú, aranysárga kristályokat nyertem, e nitro vegyület baryum-sóját. A baryum-só rendkívül explosibilis tulajdonságú. Ütéstől, dörzsöléstől ugyan nem, de melegítéskor erős durranással robban. A baryum mennyisége 21·09 gr. %-ot tesz ki.

Anyag: 1·2672 gr. BaSO_4 : 0·4547.

E vegyület tanulmányozását még nem fejeztem be.