

Muth Béla Róbert

Különféle típusu oxigén, kén, szelén
vagy tellur tartalmu aromás
szénhidrogének és heterociklusok.

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ

Budapest, 1958

Diss. B 391

KÜLÖNFÉLE TIPUSU OXYGÉN, KÉN, SZELEN, VAGY TELLUR TARTALMU

AROMÁS SZÉNHYDROGÉNEK ÉS HETEROCIKLUSOK.



Diss. B391



BEVEZETÉS.

Az O, S, Se, vagy Te atomokat tartalmazó szerves vegyületek fizikai állandóiról csak kevés adat áll rendelkezésre. Vonatkozik ez az ultraibolya elnyelési szinképekre is, amelyek egységes szempontból való tárgyalása - éppen az adatok hiányos volta miatt - eddig nem is történnhetett meg.

Néhány évvel ezelőtt azt a célt tűztük magunk elé, hogy az ilyen típusu vegyületeknél összefüggéseket keressünk a heteroatom által okozott szinképi változások és a vegyületek szerkezete között/ 1-8 /.Munkám során részletes irodalmi tájékozódásra és sok tapasztalatra tettem szert. Disszertációmban ezeket óhajtom rendszerezve tárgyalni, kiegészítve legújabb kísérleti eredményeimmel.

A tárgyalt vegyületeket a következő-képen csoportosítom:

I.

- 1./ Phenolok.
- 2./ Diphenylaetherek.
- 3./ Phenolok oxidációs termékei.
- 4./ Szalicylsavak.
- 5./ Oldalláncban heteroatomot tartalmazó aromás dicarbonsavak.
- 6./ Aromás gyűrük között egy heteroatomot tartalmazó dicarbonsavak
- 7./ Aromás gyűrük között két heteroatomot tartalmazó dicarbonsavak

II.

- 1./ Öt és hattagu orthokondenzált aromás heterociklusok.
- 2./ Szimmetrikus felépítésű, öttagu gyűrűvel orthokondenzált aromás heterociklusok.
- 3./ Hattagu policiklusos vegyületek egy O,S,vagy Se atommal.

Az így rendszerezett vegyületek legalkalmasabb előállítási módszereivel és kémiai tulajdonságaival kívánok foglalkozni, irodalmi éttekintés és az előállításuk folyamán szerzett megfigyeléseim alapján. Egyes ismert vegyületek szintézisének körülményeit gyakran módosítanom kellett, mert csak így lehetett spektroszkópiai vizsgálatokhoz alkalmas tisztaságu végtermékhez jutnom. Néhány eddig ismeretlen anyag előállítását pedig azért kellett elvégezniem, hogy a hiányos sorozatokat spektroszkópiai feldolgozásra alkalmassá tegyem. Az egyes csoportokon belül minden esetben sorra veszem az O, S, Se, Te analógokat. Megjegyezni kívánom azonban, hogy a tellur vegyületeit csak irodalom alapján, - a teljesség kedvéért tárgyalom.

Legújabb kísérleti eredményeim főleg a xanthén sorra vonatkoznak. Sikerült előállítanom a sor eddig ismeretlen tagját: a selenoxhantént. Kutatásaimat, különösen a xanthének kémiájának vizsgálatára terjesztettem ki.

A tárgyalásra kerülő, heteroatomot tartalmazó vegyületek általános jellemzése.

A szelén és a tellur szerves származékai tulajdonságaik alapján szoros rokonságban vannak a megfelelő kénvegyületekkel, azonban csak formailag tartoznak a megfelelő oxigénvegyületekhez.

Ez megfelel a periódusos rendszer szabályának, amely szerint az oszlop első tagjai tulajdonságaikban jobban eltérnek a sorozat többi tagjaitól, mint azok egymástól.

A szelén könnyen beépíthető szerves molekulába. Aromás származékai állandóbbak a megfelelő alifás származékoknál. A beépített kén és szelén atomok tulajdonságai között lényeges különbség, hogy a szelén négyvegyértékű, a kén hatvegyértékű alakjában állandóbb és a szelén bázikusabb karakterű a kénél.

A tellur aromás származékai hasonlítanak a szelén aromás származékaihoz, kivéve, hogy a tellur fémesebb jellege kitűnik gyengébben savas és erősebben bázikus karakteréből. A tellur hatvegyértékű vegyületei igen ritkák.

I.

OXIGÉN, KÉN, SZELEN VAGY TELLUR TARTALMU AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK.

1./ Phenolok.

A legegyszerűbb heteroatomot tartalmazó aromás származékok a phenolok. A heteroatom az aromás gyűrűn kívül foglal helyet.

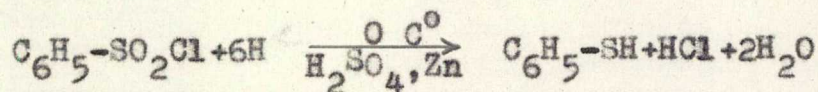
Phenol.

A phenylsalicylát termikus hasadása alkalmával nyertem xhanthon előállításakor. A reakció mechanizmusa ezideig tisztázatlan. Az így nyert phenol kémiailag teljesen tiszta és mentes a kőszénkátrány phenoltartalmu frakciójának egyéb homológjaitól.

Szintelen, rhombos, tűs kristályok. O.p.: 41 C°.

Thiophenol.

Benzolsulphonylchloridot in statu nascendi hidrogénnel redukáltam/ 9 /:



A reakció sikere érdekében lényeges a cink aktivitása: 90-100%-os tisztaságúnak kell lennie. Gyors keverés és a cink lassu adagolása szintén kedvező a kitermelés szempontjából.

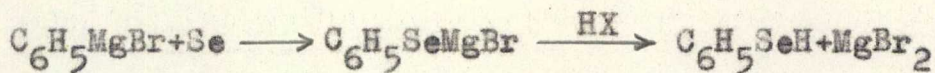
Szintelen, rendkívül kellemetlen, intenzív szagu folyadék. Szaga négymilliószoros higitásban is érezhető. Szinképelemzésre csak frissen desztillált termék alkalmas, mivel a levegő oxigénje könnyen diphenyl-disulphiddá oxidálja. A mercaptó csoport a kénatom csökkent elektronegativitása miatt, hajlamos proton-

ját leadni és valószínűleg szabad gyök mehanizmus szerint, disulphid kötés formájában stabilizálódni.

F.p.: 169,5 C°. Törésmutató: 1,586^{23,2}.

Selenophenol.

Grignard reagens és elemi szelén egymásrahatása által nyertem/ 10 /:



A reakciótípus általánosan jól alkalmazott mind az aliphás, mind az aromás sorban, a selenolok illetve selenomercaptánok előállítására. A reakció végrehajtása során ügyelnünk kell arra, hogy készülékünkben a levegő oxigénjét távoltartsuk, ugyanis a selenophenol még a thiophenolnál is sokkal gyorsabban oxidálódik. Ezt a reakciót a fényenergia hatása fokozza. A szelénatomnak a kénnél is kevésbé negatív jellege miatt a selenomercapto csoport még inkább hajlamos protonleadással, - valószínűleg szintén szabad gyökös mehanizmus révén - diselenid kötés létesítésével stabilizálódni. Ezt figyelembevéve, csak frissen előállított, s levegőtől, fénytől óvott termék alkalmas szinképfelvétel céljára.

Szintelen, 8Hg mm-nél 57-59 C°-on forró folyadék. Levegővel érintkezve, fény hatására, hamar sárgás szineződést nyer.

2./ Diphenylaetherek.

A phenolok hidrogén atomját elvben phenyl gyökkel helyettesítve, jutunk el e csoporthoz.

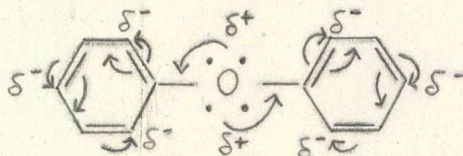
Diphenylaether. / diphenyl-oxid /.

Előállítása Ullmann módszerével történhet / 11 /, mely szerint brombenzolt káliumphenoxiddal és rézporral kell hevíteni 210-230 C°-on. A nyeredék mennyisége lényegesen függ a réz-katalizátor minőségétől. A phenol aluminiumsójának pirolizálásával jobb nyeredék érhető el/ 12-16 /.

Híg nátronluggal 300 C^o-on hevítve a diphenylaether las-
san szétbomlik. A hasítás még hatásosabb, ha fémnátriumot fo-
lyékony ammoniában alkalmazunk. Káliumamalgámmal benzolban, vagy
alkálifémekkel piridinben forralva, szintén hasadás jön létre.

Jódhidrogénsavval 250 C^o-on hevítve nem változik. Chrom-
trioxiddal szemben ecetsavas közegben stabil.

Koncentrált kénsavban teljesen oldhatatlan. Ez megmagya-
rázható mezomér effektus alapján / 17 /:



Nem állhat fenn elektromér hatás, mivel a hidrogén elektrofil
behatása aetheres oxigénnél nem játszhat szerepet. Egyetlen ra-
cionális magyarázat tehát a diphenylaethernek koncentrált kén-
savban való oldhatatlanságára az, hogy az oxigén kötetlen e-
lektronjai megoszlanak a két aromás gyűrűben, mint egy mezomér
hatás, a reakcióra nem képes molekulában.

Elmarad az oxonium sóképzés, mivel az aromás gyűrűk felé
való elektronáraslás miatt az oxigén atom elvesztette nukleofil
jellegét.

Halogénezésnél magban történő subsztitúció lép fel. Salét-
ronsavval szintén a gyűrűben reagál.

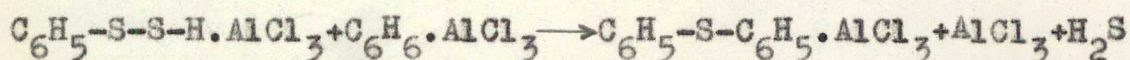
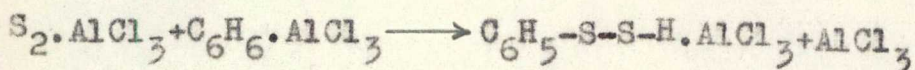
Vizgőzzel desztillálható. Igen kevésbé oldódik vízben. Kel-
lemes virág szagu, hosszú monoklin tűs kristályok. O.p.: 28 C^o.
F.p.: 259 C^o. Törésmutató: 1,5826²⁴.

Diphenyl-sulphid.

C. Friedel és J.M.Crafts/ 18 / már foglalkoztak a benzol
és kén közötti reakcióval, aluminiumchlorid jelenlétében. A re-
akció már szobahőfokon is észlelhető, azonban 80 C^o-on a leg-
kedvezőbb. Keletkeznek: kénhidrogén, thiophenol, diphenyl-sulp-
hid, diphenylén-disulphid vagy thianthréen és isothianthréen.
Böeseken szisztematikusan tanulmányozta/ 19 / a fenti reakciót.

Kísérleteiben a benzol mennyiségét állandónak vette, míg variálta a kén és az alumíniumchlorid arányát. Főtömegben diphenylsulphid és csökkenő mennyiségben thianthrént keletkeztek, éspe dig a diphenyl-sulphid növekvő, a thianthrént csökkenő mennyiségben, ha a kísérleteiben több benzolt használt. G.Dougherty és P.D.Hammond/ 20 / kiegészítették Böeseken kísérleteit oly módon, hogy az alumíniumchlorid mennyiségét változtatták az állandó mennyiségű benzolhoz és kénhez viszonyítva. Azt találták, hogy az optimális nyeredék akkor érhető el, ha 1 mol. kénre vonatkoztatva thianthrénnél: 0,25 mol. alumíniumchloridot és diphenyl-sulphidnál: 0,5-1 mol. alumíniumchloridot alkalmaztak. A thianthrént keletkezését az alumíniumchlorid mennyiségének növe lése gátolja. A diphenyl-sulphidot intermediéerként foghatjuk fel a thianthrént molekula kialakulásához.

Kraft és Vorster/ 21 / diphenyl-sulphidot és kén 290 C°-on melegítették, katalizátor nélkül, s jó termeléssel diphenyl-disulphidot nyertek. Ez a tény hozzájárul a reakciómechanizmus tisztázásához, a következők alapján: ha 1 mol. diphenyl-disulphidot, 1 mol. kénnel és 1 mol. alumíniumchloriddal melegítünk ligroinos oldatban, csaknem quantitative thianthrént nyerünk. De ugyanezt kapjuk diphenyl-sulphid esetén is, ha 1 molekulát 1 mol. alumíniumchloriddal és 2 mol. kénnel reagáltatunk, hasonló körülmények között. Szabad kén jelenléte feltétlenül szükséges a reakcióhoz. Egy átmeneti komplex képződik, mely kén hiányában nem reagál tovább. A processzus különböző lépéseit a következőkben adta meg G.Dougherty és P.D.Hammond/ 20 /:



Az alumíniumchlorid benzol vegyületét nem izolálták, de közti-

termékként való felléptét általában elfogadták. Megjegyzendő, hogy ilyenfajta komplex vegyület kialakulása nehezen elképzelhető. Diphenyl-sulpháddal és thianthrénnal képzett additív aluminium komplexet egyébként Böeseken izolált. A komplexek benzolban feloldva, mélykék színt mutatnak. A legfelső egyenlet teljes egészében hipotétikus. Thiophenolt is feltételezték intermedierként, noha azt sem izolálták a reakció során. Thiophenol és aluminiumchlorid reagáltatva: diphenyl-sulphidot szolgáltat, azonban ez a reakció nem különösképpen gyors, úgy, hogy tényleges képződés esetén a reakcióelegyből feltétlenül izolálni kellett volna a folyamat során.

G. Dougherty és P.D. Hammond/ 20 / előzők során részletesen tárgyalt kísérleti eredményeit felhasználva állítottam elő diphenyl-sulphidot. Az anyag ultraibolya spektrumában 232 m μ -nál, benzines oldatban, egy új maximum jelentkezett, melyet A. Mangini és R. Passerini/22 / is megfigyeltek. Más szerzők 1956 előtt ezt a maximumot nem észlelték.

A reakcióelegyből a melléktermékek nyert thianthrént is izoláltam és azonosítottam/ O.p.: 158-159 C $^{\circ}$./

Előállítottam diphenyl-sulphidot C. Graebe és W.Mann/ 23 / szerint is ammoniumsulphid és diazobenzol egymásrahatása által. Az így előállított anyag szinképében nem jelentkezett az említett új maximum. Az anyag - a szerzők szerint is - sárgás színű és sajnos nem lehetett ezektől a színes komponensektől megszabadítani. A diazotálásnál keletkezett színes melléktermékek valószínűleg valamilyen " azo " - színezékek voltak. Egyébként hasonló jelenség tapasztalható a diphenyl-selenidnek diazobenzolból történő előállításánál is.

Összehasonlítva a diphenyl-selenidnek diphenyl-sulphonból történő előállításával / 1. a sorozat következő tagjánál / az így nyert anyagnál a kérdéses maximumot 232 m μ -nál szintén meg-

találtuk, a várakozásnak megfelelően kissé eltolódva. Ennek alapján az anyag tisztaságát megfelelőnek vehettük.

A diphenyl-sulphidnál halogénaddíció közvetlenül végbe megy. E termék vízzel diphenyl-sulphoxiddá hidrolizál, mely a diphenyl-sulphidból hígított salétromsavval gyengén forralva közvetlenül keletkezik. Az oxidációt diphenyl-sulphonná tovább vihetjük cc. salétromsavval vagy hidrogénperoxiddal és egyéb oxidálószerekkel.

Szintelen, enyhén hagymaszagú folyadék. F.p.: 292 °C.

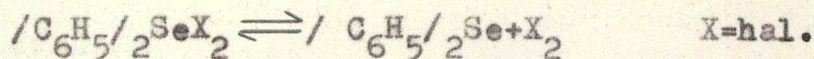
Diphenyl-selenid.

Azobenzol és káliumselenid egymásrahatása által állítottam elő Henry M. Leicester és F.W. Bergstrom/ 24 / módszerével. A termék R. Lesser és R. Weiss/ 25 / régebbi megfigyelései szerint is kissé színezett.

A diphenyl-selenidet ezért Krafft és Lyons/ 26 / módszerével is előállítottam diphenyl-sulphon és szelén cserebomlása által. A termék szintelen volt, azonban fény hatására - még ampullában is - enyhén sárgásra színeződött.

Ultraibolya spektruma igazolja a diphenyl-sulphid 232 nm-nél jelentkező maximumát, analógia alapján.

Halogén só közvetlen addícióval keletkezik, amely diphenyl-selén-oxid gyengén bázikus sójának tekinthető. Reverzibilisen disszociál:



Alkálikus hidrolízissel diphenyl-selén-oxid keletkezik, amely vizes oldatban mint gyenge bázis és hidrát viselkedik és sóképzésre hajlamos. Az oxid káliumpermanganáttal diphenyl-selenné: $/C_6H_5/_2SeO_2$ oxidálható.

Enyhe, nem kellemetlen szagú olaj. F.p.: 167 °C.

Diphenyl-tellurid.

K.Lederer/ 27 / tellur-dihalogenid és Grignard reagensgy-másrahatása által állította elő.

Közvetlenül halogénezhető. A dihalogenid alkálikus hidrolizisével a bázikus diphenyl-telluroxid nyerhető. Ennek további oxidációs terméke: a diphenyl-telluron, nem ismeretes.

A heteroatom szerepének szinképi vizsgálatához - összehasonlítás végett - szükséges volt az alapszénhidrogén: a diphenyl-methán előállítása is.

Diphenyl-methán.

Friedel-Crafts/ 28 / módszerével állítottam elő, benzol és benzyl-chlorid kapcsolásával, aluminiumchlorid jelenlétében.

A diphenyl-methán bizonyos fokú " savasságot " mutat a két aromás gyűrű közé zárt methylen csoport meggékony hidrogénjei miatt. Ezt alkáli fémmel való helyettesítéssel bizonyíthatjuk. A triphenyl-methán " savanyubb " karakterű mint a diphenyl-methán, míg az utóbbinál is gyengébben " savanyubb " a toluol. Alkáli fémmel való reakciókészség szempontjából vizsgálva a sorozat tagjait megállapítható, hogy mindig a " savanyubb " karakterű vegyület alkálifém származéka keletkezik, a " gyengébb sav " mellett,

Szintelen tűs kristályok. O.p.: 25 C°.

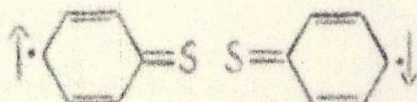
3./ Phenolok oxidációs termékei.

A csoport első, vagyis oxigén tartalmu tagja a " diphenyl-peroxid " lenne. A vegyület elektrosztatikus okoknál fogva nem létezhet. Két phenolat-anion oxigénje ugyanis erősen negativ jellege miatt nem egyesülhet ill. kapcsolódhat egymással. A sorozat többi tagját - típus szerint - keletkezés módjukról neveztem el.

Diphenyl-disulphid.

C. Graebe és W.Mann/ 23 / szerint diphenyl-sulphidot állítottam elő és a melléktermékekül nyert diphenyl-disulphidot izoláltam.

Legjellemezőbb kémiai tulajdonsága:H.P.Koch/ 29 / szerinti színes szabad gyökökre történő reverzibilis szimmetrikus disszociációja. A jelenség oldatban történő melegítésre, mint thermo-chrom hatás lép fel:



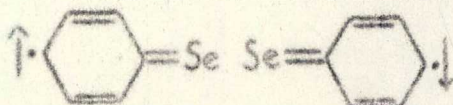
A diphenyl-disulphid pyrolizisekor thiophenol és thianthren keletkezik.

Szintelen, tús kristályok. O.p.: 62 C°.

Diphenyl-diselenid.

Henry M. Leicester és F.W. Bergstrom/ 24 / módszere szerint diphenyl-selenid előállítása alkalmával, melléktermékekül nyertem.

A. Schönberg, E.Rupp és W.Gumlich/ 30 / azt találták, hogy a diphenyl-diselenid és különféle disulphidok nem követik a Beer-féle szabályt, mivel részlegesen szabad gyökökre disszociálnak. T.W.Campbell nem publikált munkája szerint a kísérletek azt mutatták, hogy hőhatásra változik a diselenidek színe. Dipheny-diselenid xilolos oldatát három kolorimétercsőben egyenlő mennyiségben elosztva, vizsgálták a színintenzitás változását. Forrás hőmérsékletén, szobahőfokon és -80 C°-on különböző értékeket kaptak. Egyforma hőmérsékletre hozva a mintákat a színintenzitás azonosá vált. Ez a színváltozás a molekula szabad gyökökre való disszociációjától ered:



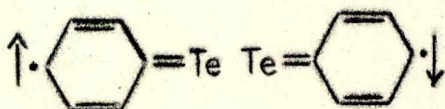
Diphenyl-diselenid huzamosabb hőbehatásra monoseleniddé bomlik, szelén kiválása közben és fordítva a diphenyl-selenidet magas vakuumban szelénnel hevítve, diselenyd-kötés létesül/26 /. A reakció tehát a kísérleti körülmények szerint megfordítható a le Chatelier elvnek megfelelően.

Sárga, tús kristályok. O.p.: 63,5 C°.

Diphenyl-ditellurid.

A vegyületet G.T.Morgan és R.E.Kellett/ 31 / állította elő. Phenyltelluridtrichloridot káliummetabisulphittal redukálták.

W.V.Farrar/ 32 / ultraibolya abszorpciós szinképi vizsgálatok alapján megállapította, hogy a diphenyl-ditellurid oldatban nem követi a Beer-féle törvényt és 0,1%-os kloroformos oldatban a szabad gyökökre történő disszociáció már teljes.



Pyrolizise által monotellurid és kristályos tellur keletkezik quantitative .

4./ Szalicylsav-típusok.

Ahhoz, hogy egyrészt az oldalláncban, másrészt két aromás gyűrű között elhelyezkedő heteroatomnak a fényelnyelés mechanizmusára gyakorolt hatását megvizsgálhassuk, szükséges volt egyszerűbb vegyületek előállítása és vizsgálata. Ilyenek pld. az egy heteroatomot tartalmazó aromás monocarbonsavak.

Szalicylsav.

A gyógyászati szalicylsav minőségi követelményeinek megállapításával az Országos Szabványügyi Hivatal számára elkészített szabványügyi tervezetben foglalkoztam. A tervezetet dr. Láng Hugó szabványügyi osztályvezető referálta.

Igy a Ph. Hg. V.-nek megfelelő minőségű anyagot használtunk fel szinképelemzésre.

Thioszalicylsav.

A diphenyl-disulphid-o,o'-dicarbonsav redukcióját először lugos közegben vasporral redukáltam Fierz David/ 33 / szerint, azonban a nyert thioszalicylsav mennyisége igen kevés volt. Végül jégecetes közegben cinkporral végeztem el a redukciót/ 34 /

Levegőn lassan oxidálódó, kénsárga zömök kristályok. O.p.: 163-164 C°. Alkoholos oldata a ferrichlorid vizes oldatával egy pillanatra ibolyaszint mutat.

Selenoszalicylsav.

Szabadon nem létképes: azonnal diphenyl-diselenid-dicarbonsavvá oxidálódik. Nátriumsóját redukativ közegben oldatban előállítottam, de mivel nem izolálható, azonnal továbbvittem reakcióba/1. phenylseleno-glycol-o-carbonsav előállításánál /.

5./ Oldalláncban heteroatomot tartalmazó aromás dicarbonsavak.

A szalicylsav-típusú vegyületek phenolos hydroxyljának protonját elméletileg egy carboxymethyl-csoporttal helyettesítve jutunk el az itt tárgyalt vegyületekhez.

Carbomethoxy-benzooesav.

Szalicylsav és monochloreccetsav lugos közegben történő összekapcsolása által nyertem/ 35 /. Fontos a helyes koncentráció betartása és az anyagok oldékonyságának figyelembevétele. 0,1mol. szalicylsav, ekvimolekuláris mennyiségű monochloreccetsav és 0,3 mol. nátriumhydroxid alkalmazásával optimálisak a kísérleti körülmények.

Jól fejlett lemezkék. O.p.: 192 C°.

Phenylthioglycol-o-carbonsav.

Diphenyl-disulphid-o,o'-dicarbonsavat vasporral thioszalicylsavvá redukáltam/ 33 /, majd oldatban monochloreccetsavval kapcsoltam. A ferri-ionok a kicsapott anyaghoz tapadva, a későbbiek folyamán/ 1. 3-oxy-thionaphten előállításánál / zavart okoztak.

A redukciót Hansch és Lindwall/ 36 / módszerével natrium-hydro-sulphittal/dithionittal/ elvégezve, az így nyert anyag fémszennye-zésektől mentes volt. Ezáltal sikerült a 3-oxy-thionaphtén elő-állításának problémáját megoldanom.

Fehér, tús kristályok. O.p.: 217 C°.

Phenylselenoglycol-o-carbonsav.

Diphenyl-diselenid-o,o'-dicarbonsavat cinkporral lugos közeg-ben - a nem izolálható - selenoszalicylsav nátriumsójává redukál-tam, majd oldatban monochloreccetsavval kapcsoltam R.Lesser és R. Weiss módszerével/ 37 /.

Fehér kristálypor. O.p.: 233 C°.

Phenyltelluroglycol-o-carbonsav.

F.P.Mazza és E.Melchionna/ 38 / kísérte meg előállítását. Diazotált anthranylsav és natriumpolytellurid reagáltatása által igyekeztek diphenyl-tellurid-o,o'-dicarbonsavat előállítani, mely-ből cinkporos redukcióval szerintük telluroszalicylsav és benzoe-sav keletkezik. A telluroszalicylsav a tellur erősebben pozitív jellege miatt, várhatóan a szelén-analógnál még instabilabb lenne. Oldatban monochloreccetsavval történő kapcsolás után keletkezne a kérdéses vegyület. A szerzők által előállított vegyület azonossá-gát azonban már W.V.Farrar/ 32 / kétségbe vonta, mivel a kiindulá-si anyag sem bizonyult azonosnak.

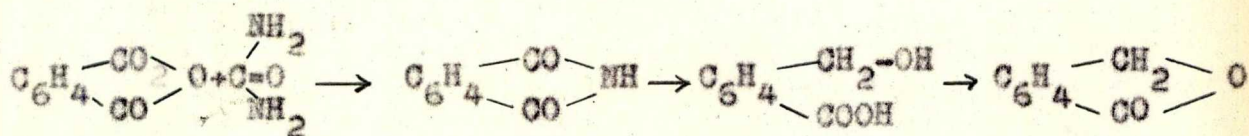
F.P.Mazza és E.Melchionna/ 38 /kísérleteit igyekeztem re-produkálni, de sikertelenül. W.V. Farrar / 32 / állítása bizo-nyult helyesnek, ugyanis a kérdéses anyagból nem lehetett 3-oxy-telluronaphtént, illetve ennek oxidációjával tellurindigót elő-állítani.

A vegyület előállítása szerintem az eddig ismeretlen di-phenyl-ditellurid-o,o'-dicarbonsav redukciója és monochloreccet-savval történő azonnali reagáltatása útján történhetne.

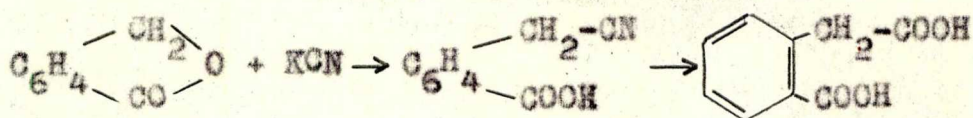
Összehasonlítás végett a heteroatom szerepének vizsgálatához szükséges volt az alapszénhidrogén: a homophtálsav előállítás is.

Homophtálsav.

Phtalsavenhydridet carbamidral ölesztve, phtalimidet állítottam elő. Az imid-gyűrűt cinkporral redukálva felnyitottam, miáltal hydromethoxybenzooesavat nyertem, mely sósavas közegben főzve, phtaliddá laktenizálódott:



A phtalidot káliumcyanidral ölesztettem. AAnyert o-carboxy-phenyl-acetonitrilt homophtálsavvá szappanosítottam eX/ 39 /:



Csaknem szintelen lemezkék, vagy priznák. O.p.: 181-183 C°.

6./ Aromás gyűrűk között egy heteroatomot tartalmazó dicarbonsavak.

Az oldalláncban heteroatomot tartalmazó aromás dicarbonsavak ultraibolya abszorpciós szinképeinek tárgyalásánál megállapítottuk / 1 / hogy a heteroatom hatása az ultraibolya fényelnyelésben a periódusos rendszer törvényszerűségeinek teljesen megfelel. Ezekután vizsgálati célunk volt annak megállapítása, hogy egy heteroatommal összekötött diphenyl-dicarbonsav milyen hatást gyakorol az ultraibolya abszorpciós spektrumra/ 2 /.

Diphenyl-sulphid-o,o'-dicarbonsav.

P.Mayer/ 40 / módszerével állítottam elő. Frissen készített thioszalicylsavat/ 34 /, o-chlorbenzooesavval/ 41 / kapcsoltam. A bombacsőben lejátszódó folyamatot frissen leválasztott rézporral katalizáltam.

A végterméknek a reakciókomponensektől való izolálását előleválasztással és frakcionált kristályosítással sikerült meg-

oldanom. Előzőleg eltávolítottam a sárga színű el nem reagált thieszalicylsavat az oldat enyhe savanyításával, majd több ásványisav hozzáadásával egy fehér színű háromkomponensű csapadékot kaptam. Ezt százszoros mennyiségű forró vízben szuszpendálva, a thieszalicylsavból oxidáció útján keletkezett dithieszalicylsav nem megy oldatba, míg a lehűtött szüredékből diphenylsulphid-o,o'-dicarbonsav válik ki. A kiinduláskor használt másik komponens: az ortho-chlorbenzoesav oldatban marad.

A diphenylsulphid-o,o'-dicarbonsav hideg kénsavban sárga színnel oldódik, mely erős zöldes fluoreszcenciát mutat. Ily módon más nem fluoreszkáló anyagok mellett nyomokban is kimutatható, s ezzel a reakció lefutását jól ellenőrizhettem.

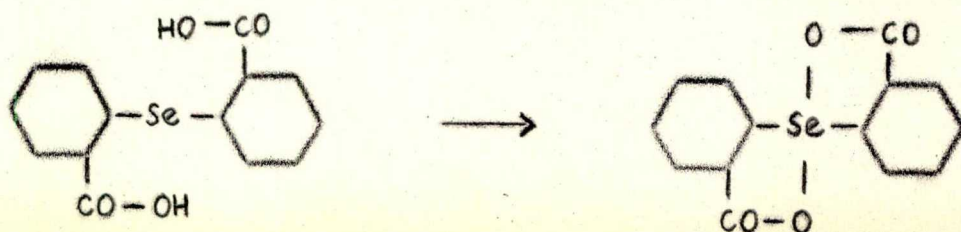
Fehér, tűs kristályok. O.p.: 229-230 C°.

Diphenylselenid-o,o'-dicarbonsav.

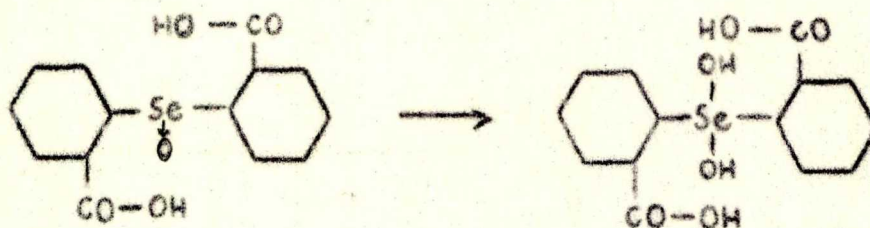
Diselenoszalicylsavat H.Lesser és R. Weiss/ 37 / módszere szerint előállítva, mint mellékterméket izoláltam a reakcióelegyből.

Koncentrált kénsavval melegítve, két új vegyület keletkezik: egy sárga, mikrokristályokból álló selenoxanthon-carbonsav/ decarboxilezéssel a II. fejezetben tárgyalt selenoxanthon szerkezetének igazolására használták fel / és egy nem carbon-sav-jellegű szintelen anyag, melyet a selenoxanthon oxidációs termékének véltek/ 37 /.

Nevezett szerzők a reakciót később/ 25 / újból megvizsgálták és megállapították, hogy a szintelen neutrális anyag nem benzophenon-selenon, azaz - különösen magasabb hőfokon - nem kondenzációs, hanem oxidációs folyamat játszódott le:



Dilacton keletkezik, mely egy hipotetikus diphenyl-dioxy-selenid-di-o-carbonsav, illetve diphenyl-selenoocyd-di-o-carbonsav belső anhydridjének fogható fel:



A reakció lefutását kénessav keletkezése is igazolja. A "selenidsavat" káliumpermanganáttal oxidálva, ugyanazt a dilactont nyerték. Az átalakulást visszafelé is lejátszották. A dilactont alkálikus oldatban, cinkporral "selenidsavvá" redukálták.

Benzophenon-selenent megkísérelték selenoxanthonon át nyerni, azonban megállapították, hogy a vegyület nem létképes, noha H.W.Dougherty és F.R.Elder/ 42 / állítólag izolálták.

A diphenylselenid-o,o'-dicarbonsav halványsárga mikrokristályos anyag. O.p.: 228-229 C°.

Diphenyl-tellurid-o,o'-dicarbonsav.

F.P.Wazza és E.Melchionna/ 38 / próbálkoztak előállításával. Az általuk nyert "sárga sav" azonban nem volt azonos W.V.Farrar/ 32 / által később előállított vegyülettel.

Megkíséreltem W.V.Farrar/32 / eljárását reprodukálni, azonban én is a Mazza és Melchionna/ 38 / által előállított tulajdonságu anyagot nyertem.

7./ Aromás gyűrűk között két heteroatomot tartalmazó dicarbonsavak.

Egy heteroatommal összekötött diphenyl-dicarbonsavnak az ultraibolya abszorpciós szinképre gyakorolt hatását megállapítva/ 2 /, szükséges volt megvizsgálni e hatásnak a heteroatomok számával való változását is/ 2 /.

Diphenyl-disulphid-o,o'-dicarbonsav / dithioszalicylsav /.

Diazotált anthranilsav és natriumpolisulphid reagáltatása által nyertem/ 34 /.

Könnyen redukálható thioszalicylsavvá/1. ott /.

Mikrokristályos prizmák. O.p.: 288-290 C°.

Diphenyldiselenid-o,o'-dicarbonsav/diselenoszalicylsav/.

R.Lesser és R.Weiss/ 37 / módszerével állítottam elő, diazotált anthranilsav és káliumhidroselenid reagáltatása által. Jó nyeredéssel tiszta anyagot kapunk, ha ügyelünk a következőkre:

- a./ Keverés közben állandó hidrogénáramot biztosítunk Kipp-készülékből.
- b./ Diazotálásnál ne vegyünk felesleges sósavat, s a végpontot ellenőrizzük.
- c./ A reakció után a lúgos oldatot másnapig állni hagyjuk, hogy az amorph szelén leülledjen.
- d./ A nutszegácsát jól mossuk ki vízzel az adszorbeált szelénhidrogéntől, hogy oxidáció következtében fellépő szelén-szennyezést elkerüljük.

Alkálikus oldatban cinkperral könnyen szelenoszalicylsavvá redukálható/1. ott/, azonban ez nem stabil, csak alkálisói alakjában létező, oldatban.

Koncentrált kénsavban hidegen aránylag nehezen oldódik, melegítve sötétzöld, erősebb melegítésnél kékeslila színt mutat.

Csaknem színtelen mikrokristályok. O.p.: 296 C°.

Diphenyl-ditellurid-o,o'-dicarbonsav.

Irodalomban eddig ismeretlen vegyület.

Elképzelésem szerint előállítható lenne o-carboxyphenyl-tellurtrichloridnak natriumsulphiddal való redukációjával a p-anisyl-tellurtrichlorid kapcsolásának analógiájára/ 43 /.

O-carboxyphenyl-tellurtrichloridot, mercuri-o-carboxyphenyl-

-chlorid és tellurtetrachlorid reagáltatása útján nyerhetnénk analógia alapján A.N.Nesmejanow/ 44 / szerint.

II.

OXIGÉN, KÉN, SZELÉN, VAGY TELLUR TARTALMU AROMÁS HETEROCIKLUSOK.

Az első részben tárgyalt vegyületeknél a heteroatom az aromás cikluson kívül helyezkedett el. A heteroatom kötetlen elektronjait az aromás gyűrűk bizonyos mértékben befolyásolták.

A második részben tárgyalt vegyületeknél a heteroatom egy ciklus tagja, ahol a heteroatom szabad elektronjai a gyűrű elektronrendszerével konjugáció viszonyába lépnek és mód van aromás jelleg, aromás szextett kialakulására. A heteroatom bevitele a molekulába tehát egységes elektronrendszert hoz létre/ 7 /.

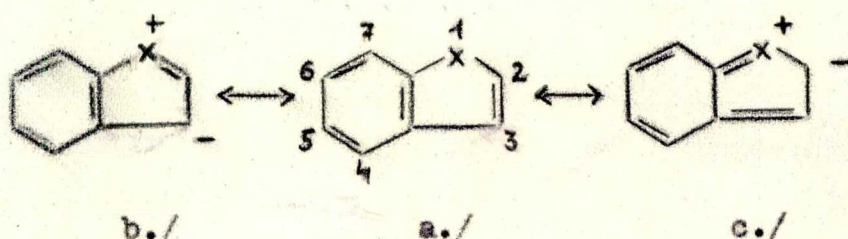
E részben rámutatok arra is, hogy a heteroatom jellege mennyiben befolyásolja a felsorolt vegyületek tulajdonságait.

1./ Öt és hattagú orthokondenzált aromás heterociklusok.

E rendszerek szerkezeti összefüggéseit leginkább elektrofil szubsztitúciós reakcióra való hajlamuk alapján értjük meg.

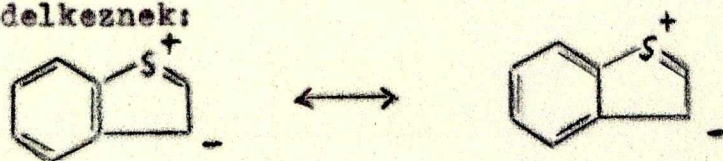
A benzofurán/ cumaron /, thionaphtén és selenonaphtén elektrofil szubsztitúciós reakcióit figyelembe véve megállapítható, hogy sokkal több tényező játszik szerepet, mint a nem-kondenzált rendszereknél.

A kondenzált gyűrűs rendszerek / a / rezonancia viszonyait tekintve:



X=O, S vagy Se

noha mind a 2-es, mind a 3-as helyzet aktivált, az elektrofil szubsztitúciók a 3-as helyzetben kedvezményezettek. A heteroatomnak a kondenzált-gyűrűs rendszerre való közvetlen hatása el-lentétben áll a nem-kondenzált rendszerek tulajdonságaival, ahol a 2-es helyzet volt inkább aktivált állapotban. A várható orientá-ció hatás változása megmagyarázható a b. és c. szerkezetekkel. A c. szerkezetnél a benzol gyűrű és a heterociklus kölcsönös rezo-náns hatása tapasztalható, mely a b. szerkezetnél nem áll fenn. Itt két ionos formula szerepel, melyek a 3-as helyzetben negatív töltéssel rendelkeznek:



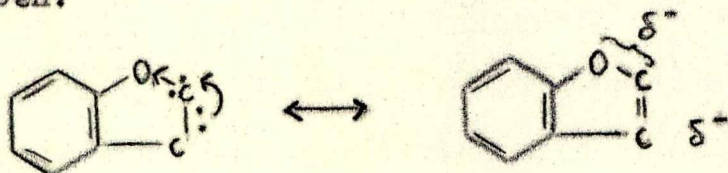
A benzofuránnál csaknem kizárólagosan a 2-es, míg a thionaphtén-nél a 3-as helyzetben történik elektrofil szubsztitúció. Az ori-entáció itt tapasztalható eltérő hatását Farrar és Levine/ 45 / megmagyarázzák. Ez az oxigén és kén eltérő elektronegativitásá-ból adódik. Az oxigénatom elektronegativabb mint a kénatom. A fu-ránban lévő oxigénatom körül a szabad elektrópárok sokkal erő-sebben kötöttek, mint a thiophén kénatomjánál. Ezzel érthetővé válik, hogy a benzofurán molekulában a 2-es szénatomon történő elektrofil szubsztitúció esetén legstabilabb a gyűrű elektron-rendszere.

A heteroatomok elektronegativitásából adódó orientációs ha-tás csak akkor érvényes, ha a heteroatom egy rezonáns gyűrű tag-ja. Ezen elektromér hatás /+ E effektus/ a periódusos rendszer VI. oszlopát tekintve, a következő sorrendben csökken/ 46 /:



A heteroatomok változó elektronegativitását tekintve a molekulában: kitűnik, hogy a benzofurán C-O kötése sokkal állandóbban polarizált /statikus induktív hatás: -I_g/, mint a thionaphtén C-S

kötése esetén. Az elektronoknak a heteroatom felé való eltolódása a közeli kettős kötés polarizációját okozza, és pedig a benzofuránnál a kötetlen elektronok sűrűsége az alfa helyzetű szénatomon lesz a legnagyobbmértvű, a következő rezonáns szerkezeteknek megfelelően:

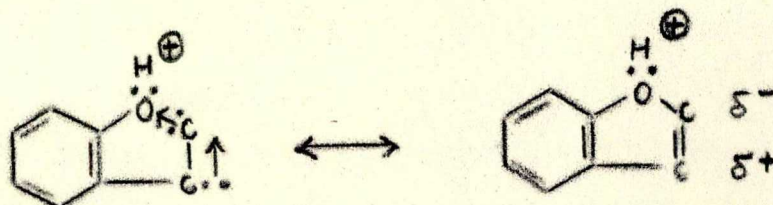


Ez a 3-as helyzet bizonyos foku dezaktiválását jelenti. Alapjában véve nemdomináns hatás, mivel az aromás rendszerben egy új dezaktiváló szubsztituens bevitele sokkal nagyobb hatást fejt ki, összhangba hozva azt, a furánnak a benzol-rendszerre való aktiváló hatásával. A benzofuránnál az orientációs hatás algebrailag jól kiszámítható. Az aktiváló és dezaktiváló hatás összegeként: a 2-es helyzet sokkal negativabbnak adódik, mint a 3-as helyzet. Következésképpen, a 2-es helyzet kedvezményezett az elektrofil szubsztitúciók számára.

A thionaphténnél a 3-as helyzet nem annyira dezaktivált, s ezért csökkent mértékű a 2-es helyzetben történő szubsztitúció. A furánnak a thiophénhez viszonyított nagyobb dezaktiváló hatását tekintve lehetséges, hogy a benzofurán aktívabb a thionaphténnél, az oxigén nagyobb kezdeti aktivitásának /+ E / megfelelően.

A selenonaphténnél az orientációs hatást még nem tanulmányozták. A 3-as helyzetben feltehetően igen kismértvű a dezaktiválódás, s ezért 3-as helyzetű szubsztitúciót kell elfogadnunk.

A hatodik csoport elemei képesek pozitív ient koordinatív megkötni, a következő mértékben: O>S>Se.



Ez a hajlam a kondenzált gyűrűs rendszernél nagyobb, mivel a heteroatomok kötetlen elektronjai inkább képesek pozitív iont koordinatív megkötni, mint a nem-kondenzált rendszereknél. Ez a tulajdonság hasonló értékű, a thiophéngyűrűs rendszerek sulphonképzési hajlamával.

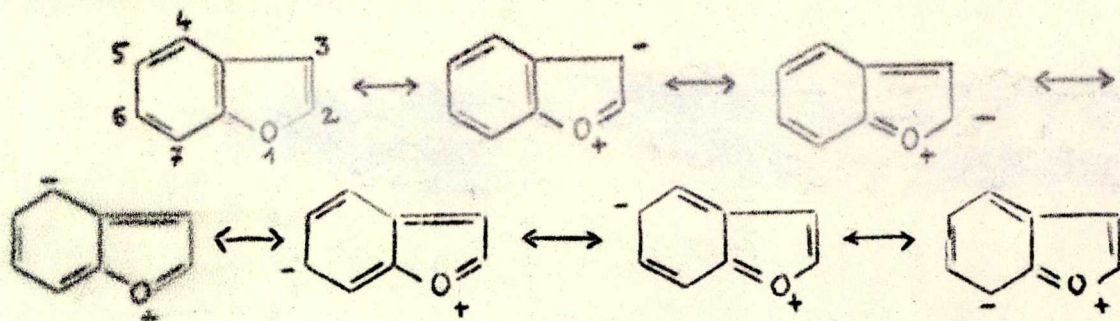
Az általános szerkezeti összefüggések megismerése után, ráterek a sorozat egyes tagjainak tárgyalására.

Cumaron.

Cumarint megbrómozva/ 47 / a nyert cumarondibromidot bomlékonysága miatt azonnal feldolgoztam cumarilsavvá/ 48 /. Hidegen káliumhidroxidos oldatban először intermedierként α -brom-cumarin keletkezik, majd melegítve a lacton felhasad és további bromhidrogén-kilépéssel cumarilsavat nyertem.

A cumarilsav dekarboxilezésére régi mészsódás módszereket találtam/ 48 /, mely rossz kitermeléssel tisztátalan anyagot szolgáltatott és nagymennyiségű pyrogén-kátrányos anyag maradt hátra. Sikeresen alkalmaztam kinolin-bázisos rézkarbonát decarboxilezési módszert. A cumarilsavat feloldottam kinolinban, a kevés bázisos rézkarbonátot adagolva, az elegyet forraltam. Intenzív gázfejlődés indult meg, majd a reakció lejátszódása után kisavanyítva, vízgőzzel desztilláltam.

A cumaron szerkezete a következő rezonáns hybrid határalakok alapján írható fel:



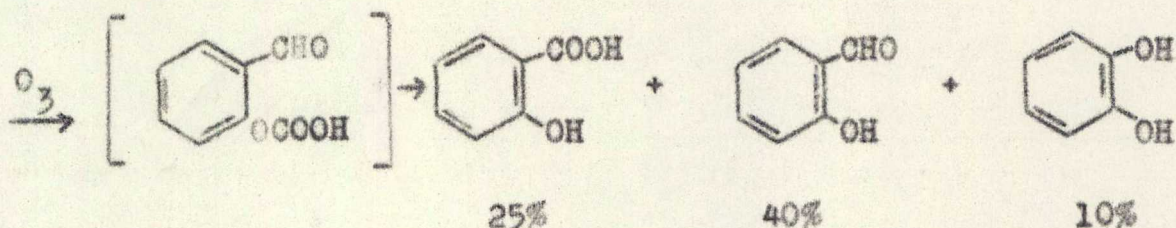
Reakcióit egyik vagy másik rezonáns formulával adhatjuk meg, noha a vegyület kémiája gyakran nem általánosítható a felvázolt szerkezettel. A tapasztalat szerint csaknem kizárólagosan a 2-es hely-

zetben történik elektrofil szubsztitúció.

Savas behatásra stabilabb mint a furán: a polimerizáció lassabban játszódik le. A furán gyűrű vinyl-aether jellegét a benzolgyűrű részben kiegyenlíti és így stabilizálja. A molekulában a reaktív vinyl-aether jelleg dominál. Ugyanakkor a furánnál mégis nagyobb stabilitást mutat.

Alkáliák hatására a gyűrű a szén-oxigén kötés között, az 1,2, helyzetben nyílik fel/ 49 /.

Ózonizációkor, feltehetően egy intermedieren át háromféle termék keletkezhet/ 50 /:



A cumaren fizikai állandói: F.p.: 173-174 C°. Törésmutató: 1,078¹⁵.

Kísérletek thionaphtén és selenonaphtén előállítására -

β-/2-chlor-phenyl/-acrylsavból.

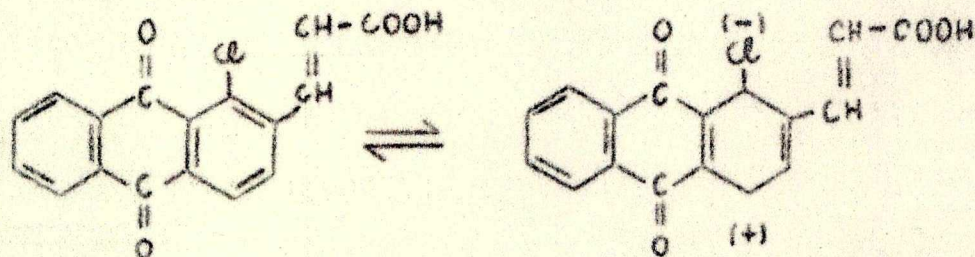
A fenti kulcsanyagból megkíséréltem a kén és szeléntartalmu alapvegyületek előállítását.

E.B.Herschberg és L.F.Fieser/ 51 /által közölt, 1-chlór-anthrachinon-2-acrylsavból kiinduló szintézisének analógiájára megpróbáltam β-/2-chlorphenyl/-acrylsavból natriumpolisulphiddal, ill. natriumpoliszeleniddel thionaphten-2-carbonsavat, illetve selenonaphtén-2-carbonsavat, majd a vegyületeket dekarboxilezve, thionaphtént illetve selenonaphtént előállítani.

Fahéjsavat nitrálás előtt észteresítettem. Az orthó izomért a parától elválasztva, ferrósulfáttal redukáltam, majd az amint diazotálva, sósavval megkaptam a kiindulási anyagot. A gyűrűzési kísérletek azonban sikertelenek voltak.

A gyűrűzárási készség hiánya elméletileg megmagyarázható. A β -/2-chlorphenyl/-acrylsavnál az olefin kötésnek a benzolgyűrű felé irányuló elektronjai elszívja a hozzákapcsolódó carboxyl csoport. A benzolgyűrű orthó és para állásu helyeit az oldallánc dezaktiválja. Az orthó-helyzetű chlóratom reakciókészsége hasonló a chlórbenzoléhoz. F.G.Bordwell és K.Rohde/ 52 / analóg esetet ír le a nitrovinil-származékok tárgyalásánál. A β -/2-chlorphenyl/-acrylsavban lévő chlóratom erősen rezisztens, s a rendszer gyűrűzárási készséget nem mutat.

Összehasonlítva az 1-chlór-anthrachinon-2-acrylsavban lévő chlóratom reakciókészségével, megállapítottam, hogy ott a molekula chinoidálási szerkezete biztosítja a fokozott reakciókészséget, a következő mezomér határalakok szerint:

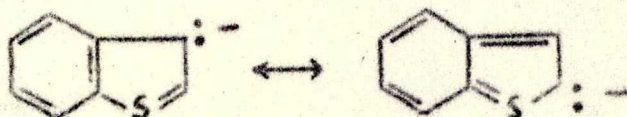


Thionaphtén.

Dithiosalicylsavat vasperral redukálva, s monochlórecetsavval kapcsolva, a nyert o-carboxyphenylmercaptóecetsavat több ízben megpróbáltam gyűrűzární. A várt 3-oxy-thionaphten - melynek redukciójával thionaphtént akartam előállítani - csak igen csekély mennyiségben keletkezett, s így is részben thioindigóvá oxidálódott, rózsaszín volt. Végül is sikerült megállapítanom a rendkívül alacsony nyeredék okát: a kiindulásul használt o-carboxyphenylmercaptóecetsav a redukcióra felhasznált vas miatt nyomokban vasszennyezést tartalmazott, mely katalizálta a közben keletkezett 3-oxy-thionaphten oxidációját thioindigóvá. A redukciót dithionittal elvégezve/ 36 / jó kitermeléssel, tiszta állapotban nyertem 3-oxy-thionaphtént, illetve annak cinkperral történő redukciójával thionaphtént.

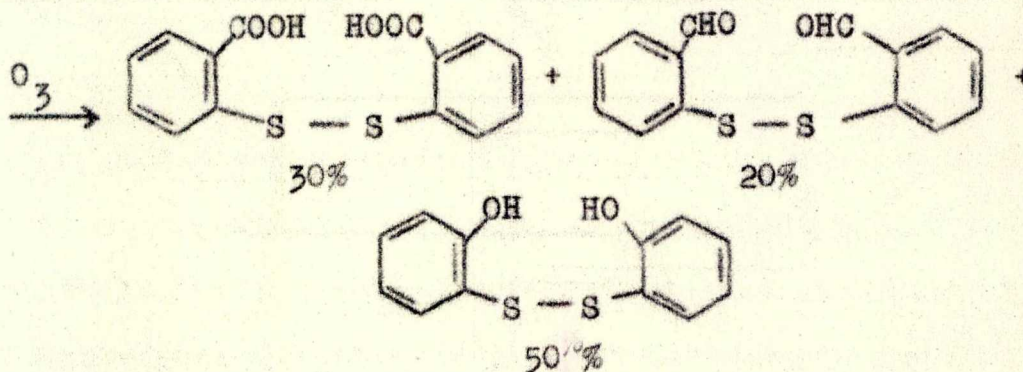
Tisztítása, illetve az esetleges dihidrothionaphten -szenny-
nyezés dehidrogénezése képporral való melegítéssel sikerült.

A thionaphtén rezonáns szerkezete a következő:



Az első a Kekule-féle stabilabb szerkezet. A szokásos, aro-
más szubsztitúciós reakciók is eszerint folynak le. Eltérően a
thiophen tulajdonságaitól - ahol főleg a 2-es helyzetben - tör-
ténik a szubsztitúció, itt különösen a 3-as helyzetben játszódik
le a folyamat.

Ozonides lebontással a benzofuránnál tapasztaltakhoz hason-
lóan a bomlástermékeken -COOH, -CHO és -OH csoportok épülnek ki
az aromás gyűrűn/ 50 /. Természetesen a mercapto csoport tovább
oxidálódik és disulphid kötés létesül:



A thionaphten 300 C°-on káliumhidroxiddal ömlesztve, ala-
acsony nyeredékkal o-methylthiophenollá bomlik le/ 53 /.

Naftalinra emlékeztető szagu anyag. Lemezes, fénylő, szin-
telen kristályok. O.p.: 30,5-32 C°.

A thionaphtén szintézisének legfőbb probléma a 3-oxy-thio-
naphtén megfelelő mennyiségben és tisztaságban való előállítása
volt. Ennek sikere érdekében szükséges volt az anyag tulajdonsá-
gait megismernem.

3-oxy-thionaphten.

Mind keto-, mind enol-, formában lép reakcióba, s így mindkét határalak létezése igazolt./ 54 /. A keto-enol tautomeria gyakorlatilag nem reverzibilis. Kristályosan, semleges és savas oldatban a keto-forma van jelen, lúgos közegben enolizáció lép fel, mely nem stabil forma, mivel oxidáció következtében két molekula, thioindigóvá alakul át. A reakciót káliumferricianid-oldat hozzáadásával tehetjük teljessé.

Fehér, levegőn rózsaszínesedő, tús kristályok. O.p.: 71 C°.

Thioindigo.

Szintén a keto-forma dominál. A thioindigónak cis és trans izomérje létezik, azonban az energiában szegényebb trans módosulat keletkezik csaknem kizárólagosan.

Vörösbarna, bronzfényű, tús kristályok. Megolvadása előtt szublimál. Oldatai vörös és sárgáspiros intenzív fluoreszcenciát mutatnak. Konz. kénsavban kékeszöld színnel oldódik. O.p.: 280 C°.

α -methyl-thionaphten.

A thionaphten α -alkilat származékát is előállítottam, hogy összehasonlíthassuk a megfelelő eddig ismeretlen szelén analógokkal.

Elvileg/C.Hansch és W.Blonden/ 55 / módszerét követtem azaz a különbséggel, hogy a 2-methyl-3-acetoxythionaphtént izoláltam és az ebből nyert ketont Clemensen redukciónak vetettem alá. A nyert 2,3-dihidró-2-methyl-thionaphtént kénnel főzve dihidrogéneztem. Az így,éltérő uton nyert termék azonos volt az irodalmival. Az eljárást és a vele kapcsolatos ultraibolya szinképi vizsgálatokat publikáltuk/ 8 /.

Selenonaphten.

Phenylselenoglycol-o-carbonsavat gyűrűzártam R.Lesser, R. Weiss/ 37 / szerint. A nyert 3-oxy-selenonaphtént natriumamalgámmal redukáltam G.Komppa és G.A.Nymann/ 56 / módszerével selenonaphténné.

Thionaphtenra emlékeztető, de annál édeskésebb szagu anyag. Fénylő, szintelen lemezes kristályok. O.p.: 50 C°.

A selenonaphtén előállításánál is főfeladat a 3-oxy-selenonaphten tulajdonságainak megismerése.

3-oxy-selenonaphten.

A 3-oxy-thionaphten tulajdonságait tekintetbe véve, analógia alapján szintén adva volt a tautoméria jelensége. Keto-formában nagyszámu kondenzációs terméke ismeretes/ 37 /. Oxidációval szemben a kén-analógnál nagyobb stabilitást mutat. A levegő oxigénjének hatására nem változik, míg a 3-oxy-thionaphten pár nap mulva megrózsaszinesedik hasonló körülmények között. Ultraibolya abszorpciós szinképi vizsgálat azt mutatta/ 5 /, hogy a keto-forma dominál semleges közegben. A keto-enol tautoméria gyakorlatilag itt sem reverzibilis. Lugos közegben enolizáció lép fel, azonban az enol-formán keresztül részben szelénindigóvá oxidálódhat. E reakciót káliumferricianid-oldat hozzáadásával tehetjük teljessé.

Fehér, selymesfényű tús kristályok. O.p.: 70 C°.

Selenindigo.

Az előző fejezetben tárgyalt uton állítottam elő.

Az energiában szegényebb trans-módosulat és a szines keto-forma dominál.

Vöröses, ibolyaszínű kristálypor. Konz. kénsavban sötétzöld szinnel oldódik. O.p.: 330-335 C°.

α -methyl-selenonaphten.

A selenonaphtén α -alkylált származékaival nem találkoztam az irodalomban. Ezért a legegyszerűbb képviselőjét az α -methyl-selenonaphtént előállítottam / 8 /. E vegyület eddig ismeretlen volt. Először a szintén ismeretlen α - / o-carboxyphenylseleno / -propionsavat szintetizáltam, majd a gyűrűzárás után nyert ketont nátriumamalgámmal redukáltam. A vegyület szerkezetét CH- analízise és ultraibolya szinképe igazolja, amely szerint igen hasonlít alapvázának, a selenonaphténnek spektrumához, mivel az alkyl-gyöknek nincs önálló gerjesztése.

Telluronaphten.

Ismeretlen vegyület. F.P.Mazza és E.Melchionna / 38 / az előállítottak vélt 3-oxy-telluronaphten redukcióját is megkísérelték, azonban sikertelenül.

Előállíthatóságának problémájához a következő kérdéseket kell tisztázni:

- a./ A bis-o-carboxyphenyltellurid előállításának van-e megbízható módja;
- b./ A termék redukálható-e tellurosalicylsavvá / ill. annak nátriumsójává /; Megjegyzem azonban, hogy e vegyület csak intermedierként képzelhető el.
- c./ Elég stabil-e ahhoz, hogy monochloreccetsavval kapcsolni lehessen;
- d./ Ha ez a vonal nem megy, akkor egy ditelluridot, nevezetesen diphenyl-ditellurid-di-o-carbonsavat kell szintetizálni, s vele a redukciós kísérleteket elvégezni;
- e./ Főkérdés, hogy a telluronaphten molekulában az ötös gyűrűben levő telluratom elhelyezése elképzelhető-e szterikus okoknál fogva. A tellur nagy atomrádiusza miatt /Se-1,16 Å, Te-1,43 Å/, atomdeformáció, a gyűrűben feszülések léphetnek fel. Erre ve-

natkozólag számításokat végeztem, s modellkísérleteket alapján is arra a feltevésre jutottam, hogy az aszimmetrikus felépítésű telluronaphten stabilitása kétséges. Lehetséges, hogy a dibenzotellurophen molekulában a tellur atom szimmetrikus elhelyezése miatt stabilabb.

Tellurophen szintén ismeretlen. Megpróbálkoztam előállítani, hogy a kísérleti tapasztalatok alapján következtetni tudjak a telluronaphtén molekula várható stabilitási viszonyaira. Cyclo-telluribután-dijodidot állítottam elő W.V.Farrar és J.Masson, Gulland / 56 / szerint, hogy abból tetrahidrotellurophenet nyerjek. A vegyületet dehidrogénezni akartam tellurophénné, de kísérleteim ezideig nem jártak sikerrel.

A szimmetria viszonyokat tekintve, a tellurophen molekula mindkét oldalán / α, β és α', β' helyeken / történő orthokondenzáció szükséges az aromás ötös gyűrűben szereplő tellur atom stabilitásához. Ennélfogva az aszimmetrikus felépítésű telluronaphtén molekula létezése nem valószínű.

2./ Szimmetrikus felépítésű, ötös gyűrűvel orthokondenzált aromás heterociklusok.

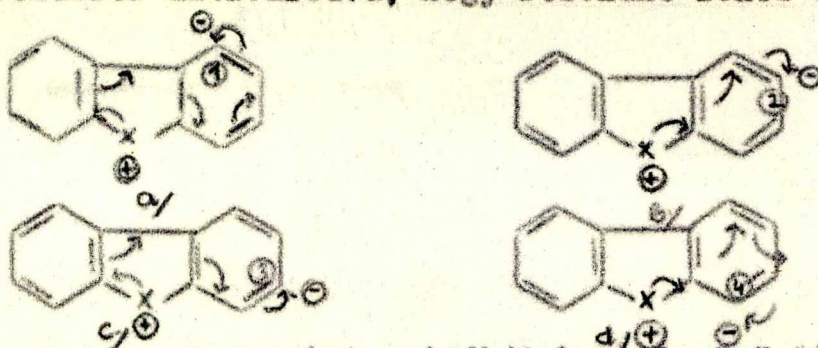
A tellur atomnak az öttagu aromás gyűrűben való stabilitási viszonyainak megvizsgálásához, a dibenzotellurophen előállíthatósági lehetőségeit kellett tanulmányoznom. Összehasonlítási alapul és kiindulási anyagul dibenzothiophént, illetve annak sulphonját is előállítottam.

A sorozat kiegészítéseként a dibenzofurán és dibenzoselenophen kémiaját is ismertetem.

E vegyülettípusok szerkezeti összefüggéseit, elektrofil szubsztitúciós reakcióra való készségük alapján értjük meg leginkább.

A dibenzofurán és dibenzothiophen elektrofil szubsztitúciós reakcióit megfigyelve, megállapítható, hogy azok közül leginkább a 2-es helyzet a kedvezményezett.

A gyűrűrendszer aktiválódva, négy rezonáns ionos szerkezetet vehet fel:



Az a., és c., szerkezet szerint, mindkét benzolgyűrű között rezonáns kölcsönhatás van, míg a b., és d., szerint az egyik benzolgyűrű megőrzi Kekulé-féle szerkezetét. Ezen az alapon érthető a 2-es vagy 4-es helyzetű szubsztitúció lehetősége, melyből következtetni lehet egyes ionos szerkezetekre is.

Dibenzofurán.

A kőszénkátrányban mint a diphenylaether pirogén termék fordul elő. Laboratóriumban diphenylaether ólomoxiddal történő hevítésével állítható elő Graebe / 57 / szerint.

Aromás jellegű vegyület, olefin-reakcióra nem képes.

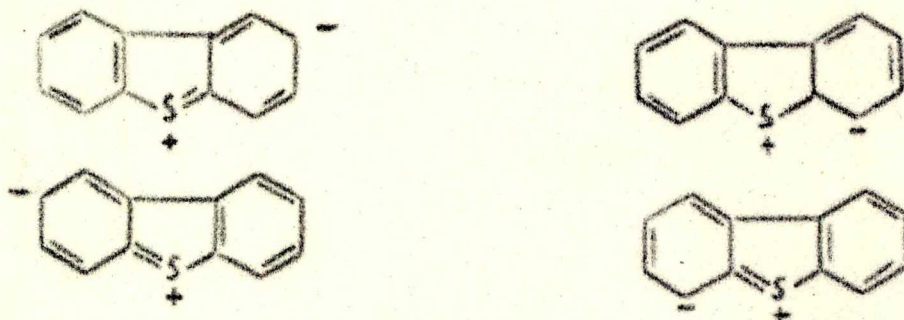
Phenolaether tulajdonságú, luggal történő hasíthatóságában nyilvánul meg.

Szintelen, kéken fluoreszkáló lemezkék. O.p.: 87°C.

Dibenzothiophen.

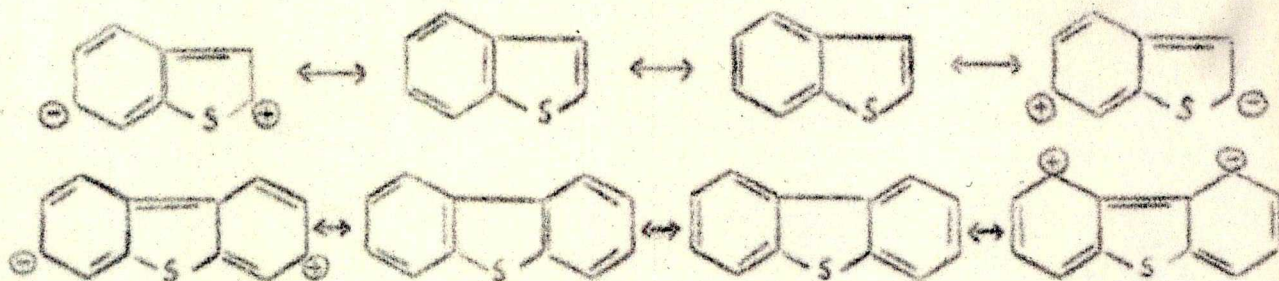
H.Gilman és A.L.Jacoby / 58 / szerint állítottam elő diphenyliből kénnel, aluminiumchlorid katalizátor alkalmazásával.

A gyűrű elektronrendszerének megfelelően négy rezonáns háttéralakot írhatunk fel:



A kén mint heteroatom kötetlen elektrojai a gyűrű orthó, para-helyei felé áramlanak és ott a belépő új szubsztituens jellegének megfelelő elektrofil szubsztitúciót hajthatunk végre.

Charles és Freissz/ 59 / összehasonlították a thionaphten / $D:0,62$ / és dibenzothiophen / $D:0,83$ / dipolmomentum adataival. Az értékek megközelítőleg arányosak a kénatom körüli elektronsűrűséggel és indikálják a kötetlen elektronoknak a gyűrűben való rezonanciáját. Leírják a thionaphten és dibenzothiophen dipolmomentum értékeinek növekedését a thiophénhez viszonyítva a következő rezonáns határszerkezetek alapján:



Az alapvegyületekből indulnak ki, ahol a kénatom kötetlen elektronjai még nem vesznek részt a rezonanciában. Ezen dipolmomentum értékek qualitative jó egyezést mutatnak a kísérleti tényekkel, mely megmutatja a sulphonképzési hajlamot is, a következő sorrendben:

Sulphid > dibenzothiophen > thionaphten > thiophen.

A dibenzothiophen reakciói különböznek a thionaphténnél megfigyelt folyamatoktól, mivel a molekula a thiophen-gyűrűre nézve szimmetrikus felépítésű és a thionaphten α, β telítetlen kettős-kötése belép egy újabb orthókondenzált hatos-cyclus aromás rendszerébe.

Szintelen, tús kristályok. O.p.: 99 C° .

Dibenzothiophen-5-diöld.

A dibenzothiophen-5-diöldöt Gilman és Nobis/ 60 / szerint készítettem el dibenzothiophent hidrogénperoxiddal oxidálva.

Fehér, tús kristályok. O.p.: 234 C° .

Dibenzoselenophen.

Selenophenolt o-chlór-nitrobenzollal reagáltatva, o-nitro-diphenyl-selenid keletkezik. A nitrocsoportot stannochloriddal redukálva, a nyert o-amino-diphenylselenid diazotálása után, Ullmann-féle rézbrenzzal bentva, nitrogéngáz fejlődése mellett a gyűrű bezárul. A reakciót O.Behaghel és K.Hofmann/ 61 / irták le. Eljárásukat E.Sawicki és F.E.Ray/ 62 / is követték és teljes szintképét közölték.

A vegyület rendkívül állandó. A gyűrű sem oxidáció, sem halogének hatására nem nyitható fel.

Fehér, tús kristályok. O.p.: 76-78 C°.

Dibenzotellurophen.

C.Courtot és M.Gheli Bastani/ 63 / dibenzothiophen-5-diocydot tellurral hevítve, nem tudtak dibenzotellurophent előállítani. A sulphon-csoportot nem sikerült telluratommal kicserélniök. Xenylmercurichloridból kiindulva, tellurhalogeniden keresztül, gyűrűzárási kísérletük szintén eredménytelen maradt. A sulphonból történő előállítási módszer újabb referálása alapján / 64 / is megpróbáltam a reakciót végrehajtani, azonban változatlan sulphont nyertem vissza.

A dibenzoselenophen új módszerrel történő előállításának analógiájára J.D. McCullough, T.W.Campbell és E.S.Gould/ 65 / orthó-tellurocyanodiphenylt kellene nyerni, o-amino-diphenylből kiindulva, káliumtellurocyaniddal. Az utóbbi vegyületet azonban tellurból káliumcyaniddal nem állithatjuk elő, mivel oldáskor egy levegőn igen instabil intermediert, káliumtelluridot kapunk.

Szerintem a di-/o-diphenyl/-ditellurid előállításával új lehetőség nyílna a probléma megoldására. Erre a diaryl-tellurhalogenidek kapcsolása által volna mód, mely vegyületet o-diphenylmercurichloridból /xenylmercurichloridból/ kiindulva állithatnánk elő. E vegyületet orthó-amino-diphenylből kiindulva, diazo-

tálás és merkurálás által előállítottan A.N.Neszejnow/ 44 / szerint. Az így előállított xenylmercurichloridból kiindulva a megoldás ujszerű lenne az irodalomban, s megszüntetné a vegyület mestani előállítására vonatkozó hiányosságokat.

3./ Hattagu, polycyclusos vegyületek egy oxigén, kén vagy szelén
atommal.

Xanthen-sor.

Az előzőek folyamán levezettem a phenol, diphenylæther, dibenzofurán, majd a thiophenol, diphenylsulphid, dibenzothiophen, s végül a selenophenol, diphenylselenid, dibenzoselenophen rendszerét. Képünk akkor lesz teljes, ha a furan, thiophen, selenophen α, β illetve α', β' helyein orthókondenzált aromás gyűrűk közé mest:



γ vagy 1,4-pyran

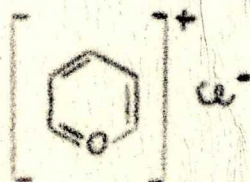
γ vagy 1,4-thiopyran

γ / 1,4-selenopyrán/

gyűrűket zárunk. Ezen alap-gyűrűrendszerek két telítetlen kettőskötést tartalmaznak hattagu gyűrűben, egy O, S, vagy Se atomot heteroatomként tartalmazva. A két kettőskötést eltolódhat, s felírhatjuk az α vagy 1,2-pyran formulát is:

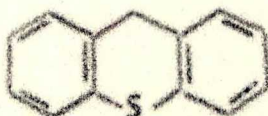
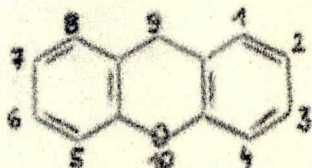


Mindhárom analógnál azonban megjegyezzük, hogy γ irányu a stabilizálódás. Ferri ion hatására, egy proton és két elektron elvesztésével, a pyran-gyűrű aromizálódási készséget mutat és halogénnel a pozitíven töltött pyrylium kation, színes phenylpyrylium sókat képez:



A legegyszerűbb kation jellegű aromás oxonium ionok. A pyrylium-sók alkáliák hatására, a hydroxyl anion a 2-es vagy a 4-es szén-atomon kötődik meg. A pyryliumsók tehát nem oxoniumbázisokká alakulnak, ahol a pozitív töltésű oxigént a negatív töltésű oxigén egyenlitené ki, hanem az aromás rendszer megváltozásával viselkedésük a megfelelő pyronok.

A pyran, illetve kén vagy szelén analógjaik α, β illetve α', β' helyeit gondolatban egy egy benzolgyűrűvel orthókondenzáljuk, olyan módon, hogy a pyran gyűrű kötései π elektronjai egyben a két hatos cyclus aromás rendszerének π elektronrendszerében is résztvesznek, eljutunk a xanthen, thioxanthen és selenoxanthen sorhoz:



A sor utolsó tagját a selenoxanthen sikerült elsőnek előállítanom, mely vegyület a világirodalomban napjainkig ismeretlen. Ezzel sikerült a xanthenek sorát kiegészítenem.

A pyranek methylen-csoportját gondolatban carbonyl-csoporttal helyettesítve, a γ -pyronokhoz jutunk el:



γ -pyron

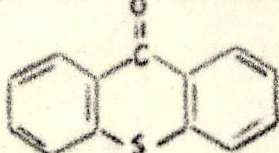
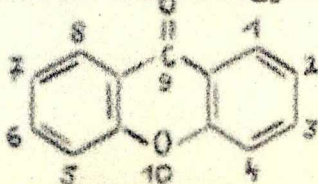


γ -thiopyron

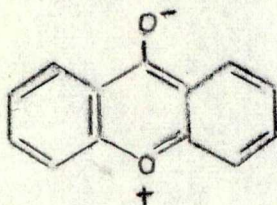


γ -selenopyron/

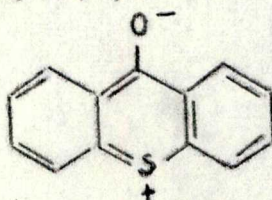
A gyűrűket α, β illetve α', β' helyzetben egy-egy hattagú aromás gyűrűvel orthókondenzálva úgy, hogy a pyronok két-két elektronja az újonnan kialakuló aromás gyűrű elektronrendszerében résztvegyen, eljutunk a xanthen-sorhoz.



A xanthon fizikai vizsgálatai: ugymint az ultraibolya abszorpciós spektruma és dipolmomentum értéke / D:3,11 / kb. 3% ikerion rezonáns hybrid alak jelenlétét engedi következtetni / 66 /.



A thioxanthon conc. kénsavas oldata erősen fluoreszkál. Dipolmomentum értéke / D:5,4 / a számítottnál / D:1,5/sokkal magasabb értéket mutat, mint az, a benzophenon és diphenyl-sulphid dipolmomentum értékeibőlvektoriális addíciója útján adódik, s e vegyületnél ennél fogva szintén ikerion rezonáns hybrid állapotot kell feltételeznünk / 67 /.



A selenoxanthon conc. kénsavas oldata fluoreszcenciát nem mutat, noha a szelén atomnak a kénhez viszonyított csökkent elektronegativitása miatt hasonló ikerion létezését tételezhetnénk fel.

A tárgyalt vegyületek oxidációs fokozatait illetően, a xanthonok - mint heterociklusos ketonok - a második, a xanthenek a nulladik oxidációs fokon vannak. Közben, az első oxidációs fokon lévő xanthidrok - mint szekundér alkohokok és a xanthylum sók bázisai - szerepelnek.

Az illető ciklusos ketonok ultraibolya szinképvizsgálata számomra azért volt fontos, hogy azzal az egy heteroatomot tartalmazó hattagú polycyclusek, mint alapvázak abszolút tisztasági fokát megbízhatóan ellenőrizhessem. A xantheneket a megfelelő xanthonokból állítottam elő, tehát a redukált termékeknek nem volt szabad ketonsávet mutatniuk.

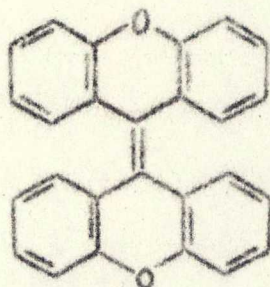
Xanthen.

Phenyl-szalicylát pyrolizisével állítottam elő/ 68 /. A hőbomlás mechanizmusa nem tisztázódott.

Elvileg kémiája a diphenyloxyd és a benzophenon tulajdonságait egyesíti magában, azonban némi eltérést tapasztalunk.

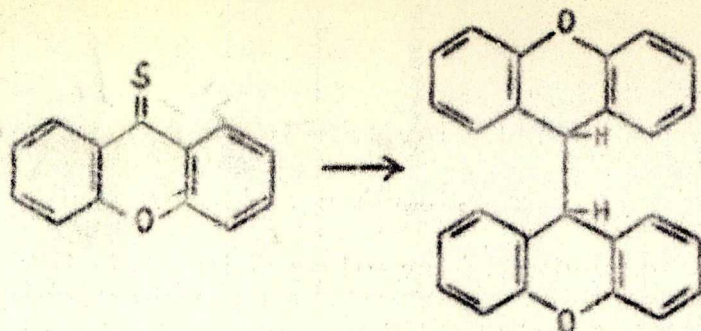
A keton-csoport reakcióit vizsgálva, megállapítható, hogy hidrazinnal - a reagens mennyiségétől függően - hidrazon, illetve ketazin keletkezik. A ketazint a hidrazon mercuri-oxiddal történő hevítése által is megkaphatjuk. A xanthen középső gyűrűjénél csak igen kismérvű polarizáció áll fenn és a benzophenon elektron rendszeréhez hasonló aromás sextett jön létre. A xanthen keton reakciói ennek megfelelően értelmezhetőek. A legegyszerűbb aromás aminnal kondenzációs reakcióba lép, azonban Schiff bázisai általában kerülő uton nyerhetőek.

Alkálikus redukáló ágensekkel, mint nátriumamalgam és aethyl alkohol, aluminium-isopropylat, vagy cink és alkáliák hatására xanthidrollá redukálható. Fémnatrium és abs. alkohol alkalmazásával a redukció tovább megy és xanthent nyerünk. Savas redukív behatásra, pl. cink és sósav alkalmazásával dixanthylénné redukálható/ 69 /:



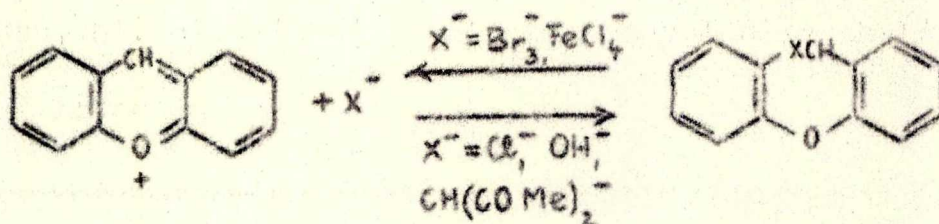
Jódhidrogénsav és vörös phosphor alkalmazásával xanthent nyerünk/ 70 /.

A dixanthylene két quaterner szénatomja közötti telítetlen kötést tovább nem redukálhatjuk dixanthyllá, hanem e vegyületet kerülő uton a xanthion cink, sósav és jégecettel történt redukciója által állíthatjuk elő/ 71 /.



A xanthonból aliphás és aromás Grignard reagensekkel 9-es szénatomon szubsztituált xanthydrolok keletkeznek. Ellentétben a dimethyl-pyronnal, gyenge bázis és izolálható, de könnyen hidrelizáló addíciós vegyületeket képez, pl. aluminiumbromiddal. A sók észlelhető változást szenvednek kénsav, sósav hatására, amely a szín, oldékonyságváltozás és szinképi vizsgálatokban / 72 / is megnyilvánul.

A xanthydrool pseudo-bázis rendszerét is meg kell vizsgálnunk. Ionos xanthylum-tribromidot, kevalensen kötött pseudosót ad. Maga a carbinol egy kevalens pseudo-bázis, mely a pseudo-bázisek szokásos anionoid reakcióit, pl. keto-anol tautomériára képes vegyületekkel, ugymint acetyl-acetonnal, s különféle pseudo-savakkal játszhatja le / 73 /.



A xanthon kémiai reakcióiban inkábbemlékeztet a chromonra, mint a γ -pyronra. A chromon, a legtöbb keton-reagenssel igen lassan reagál, azonban semleges oldatban hydroxilaminnal lereagál és oxymott ad.

Diphenylaeterhez hasonló módon pyrogén uton dibenzofurán képződik, jelen esetben: gyűrűszűkülés közben. A reakció 860 $^{\circ}$ C-on játszódik le, ami a gyűrű nagy stabilitására mutat.

Alkáli-ömlesztéssel a heterogyűrű felhasítható és pedig nem a carbonyl, hanem a szén-oxigén kötésnél. A luggal történő hasi-

tásnak, katalitikus redukciónak és oxidatív - pl. ózonnal történő - lebontásnak származékainál, különösen a flavonok és iso-flavonok szerkezetkutatása szempontjából értékes.

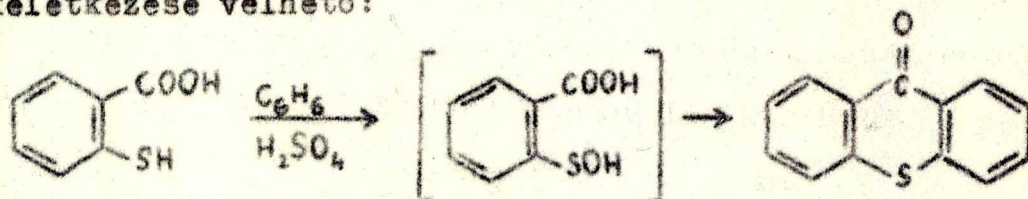
Fehér, tűs kristályok. O.p.: 174 C°.

Thioxanthon.

Graebe és Schultess/ 74 / thiophenol és diazotált anthranilsav kapcsolása által phenylthioszalicylsavat állított elő, majd conc. kénsavval történő melegítéssel zárták a gyűrűt a cyc-lusos ketonná.

W.G.Prescott és S.Smile/ 75 / di-o-thiol-benzooesavból benzol oldatban conc. kénsavval állította elő. A nyeredék azonban csak 25 %-os volt.

Mindkét módszernél alkalmasabb/ 76 / a thioszalicylsav és benzol kapcsolása conc. kénsav segítségével. E módszert követve, több, mint 80 %-os nyeredéssel állítottam elő a thioxanthon, jól szűrhető formában. A reakciónál intermediereként a sulphensav keletkezése vélhető:



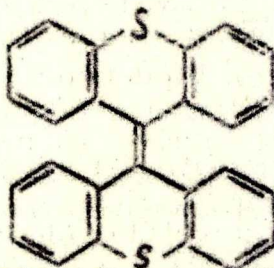
A módszer meglehetősen általánosan alkalmazott thioxanthon származékok előállítására/ 75 /, sőt naphtalin-származékok egy, v. két molekula thioszalicylsav reagáltatásával mono, vagy bis-benzo származékokhoz juthatunk el.

Phenylthioszalicylsav termikus bontásakor alacsony nyeredéssel képződik a thioxanthon, ellentétben a phenylsalicylat termikus bontásánál tapasztalt kísérleti eredménnyel, mikor jó nyeredéssel előállítható oxigén analógja, a xanthon.

Keton-jellegét vizsgálva/ 74 /, a carbonyl-reagensekkel történő reakciók sebessége az ikerion rezonáns hybrid határ-

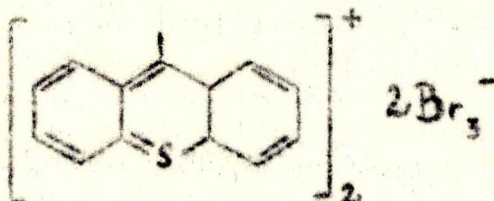
alak létezésének függvénye.

Savas, redukív behatásra, cinkkel és jégecettel kondenzálódik bis-thio-xanthylénné/ 77 /.

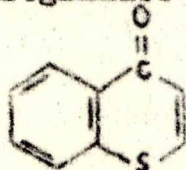


Vörös foszfor és jódhidrogénsav thioxanthenné redukálja/ 74 / .

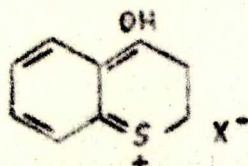
A bis-thioxanthilen 9-es szénatomjai közötti kettős kötés nem olefin-karakterű. Brommal nem telíthető, hanem színes perbromidot ad:



A thioxanthon kémiaja leginkább a thiochromonra emlékeztet:



A vegyület sokat képez, melyek szerkezetére Arndt/ 78 / megállapította, hogy a színes forma az o-chinoid strukturának felel meg.



Hasonló strukturát figyelhetünk meg a thioxanthylum sóknál is. A thiochromonok conc. kénsavban oldva, a thioxanthenhez hasonlóan fluoreszkálnak.

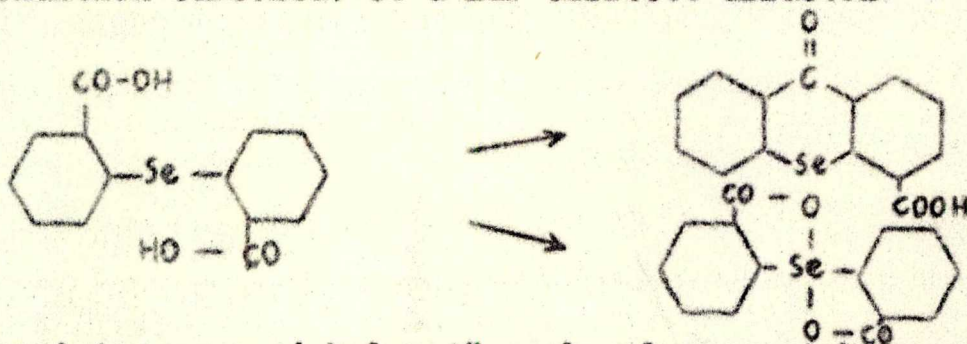
Thioaether jellegét összehasonlítva a xanthon diphenylaether jellegével, érdekes különbség, hogy a thioxanthen káliumhidroxiddal 230 C°-on hevítve, a heterocycclus a gyűrűnél hasad fel és o-carboxy-diphenylsulphid keletkezik, míg a xanthonnál hasonló körülmények között az oxigén-szén kötés nyílik fel.

Anorganikus savakkal vízmentes körülmények között: vízben instabilis sók képződnek/ 79 /.

A thiexanthon conc. kénsavas oldata zöld színben erősen fluoreszkál. Hosszu, tűs, sárga kristályok. Könnyen szublimál, világossárga, tűs kristályok formájában. O.p.: 269 C°.

Selenoxanthon.

A selenoxanthon-carbonsavval a diphenyl-selenid-o,o'-dicarbonsavval kapcsolatban már találkoztunk. E selenidsav közvetlen előállítására o-jódbenzooesav és frissen redukált diselenosalicylsav natriumsójának reagáltatásával állítható elő autoclávban, rézpor katalizátor jelenlétében/ 25 /. A reakció 85 %-os nyereséggel játszódik le. Megjegyzendő, hogy o-chlór-benzooesav chlór-atomja nem eléggé aktív a kapcsolás végrehajtására. A selenidsavat conc. kénsavval melegítve kétféle termék keletkezik, a selenoxanthon-carbonsav és a már említett dilacton:



Szerintem az o,o'-helyzetű carboxyl csoportok nagy térkitöltése miatt, a gyűrűk a szelénatomnál egymáshoz képest elfordulnak. Magasabb hőmérsékleten a kénsav oxidáló hatása érvényesül és főleg dilacton keletkezik, míg alacsonyabb hőmérsékleten a kondenzáló hatás következtében a selenoxanthon-carbonsav képződik nagyobb mennyiségben. Mézszódás eljárással 45 %-ban decarboxyleződik. A carbonsavszármazék előállítása hosszadalmas, s így nem szolgál kiindulási anyagként.

A selenoxanthon előállítását diphenylselenid-o-carbonsavból gyűrűzárás által végeztem el. A kiindulási anyagot elvileg selenophenol és diazetált anthranilsav kondenzációjával állítottam elő. A módszer eddig ismert/ 25 /, azonban a selenophenol reduk-tív közegben való előállítására szolgáló diphenyl-diselenidet nem

a diphenylselenid és szelén két napon át való hevítése által készíttettem el, mivel ez hosszadalmas és rossz kitermeléssel történik, hanem előzőleg selenophenolt szintetizáltam. A selenophenol fényre és a levegő oxigénjére rendkívül érzékeny, gyorsan sárgul és diphenyl-diseleniddé oxidálódik. Így a selenophenol nem tudtam eredményesen lereagáltatni diazotált anthranilsavval. A selenophenol hagytam oxidálódni és az így nyert diphenyl-diselenidet lugos közegben, levegő és fény kizárásával frissen redukáltam selenophenollá, majd azt így vittem kondenzációs reakcióba diazotált anthranilsavval. R.Lesser és R.Weiss/ 25 / módszerét ily módon sikerült leegyszerűsíteni és az eljárást lényegesen lerövidíteném.

A diphenyl-selenid-o-carbonsav gyűrűzárása conc. kénsavval simán lejátszódott, s azonos volt a nyert selenoxanthon az irodalmival.

A selenoxanthon oxidálószerekkel szemben meglehetősen rezisztens. Salétromsavval melegítve piros színnel oldatba megy, de változatlanul visszanyerhető. Acetenes oldatban káliumpermanganáttal hosszas főzés után sem változik. Chromsavval egy bizonytalan összetételű anyag képződik.

Alkáliákban oldhatatlan. Conc. kénsavban piros színnel oldódik. Enyhén sárgás színű selyemfényű tűs kristályok. Igen könnyen szublimál. O.p.: 191-192 °C.

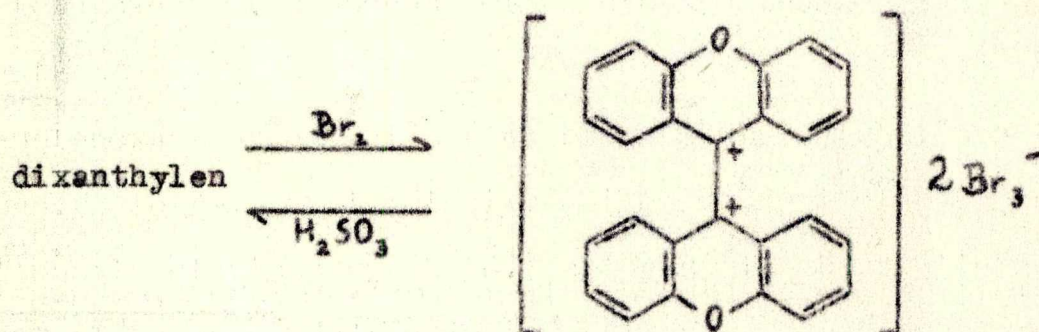
Xanthen.

Ahmed Mustafa és Mustafa Kamal Hilmy/ 80 / a xanthon redukcióját lithiumaluminiumhydriddel 90 %-os nyeredékkal érték el. A redukciót sikerült reprodukálni, azonban a nyert xanthen mindig tartalmazott 0,6-6 %-ig ketont, melytől átkristályosítással nem sikerült megtisztítani.

Teljesen tiszta, ketonmentes xanthen sikerült azonban elő-

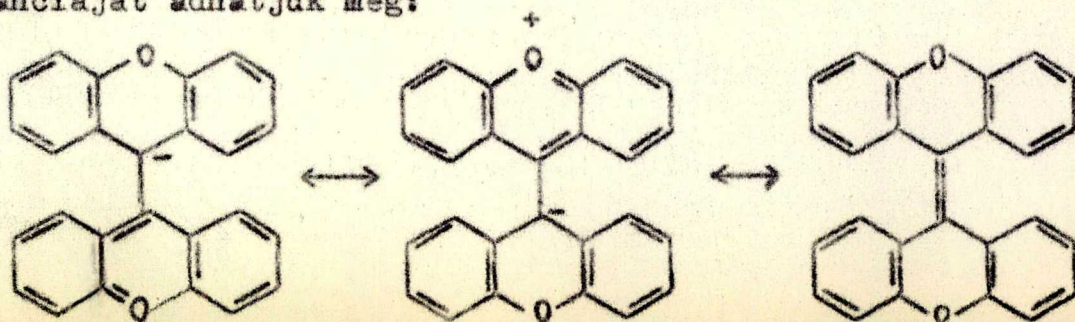
állítanom, fémnátriummal és alkohollal kétszer redukálva/ 81 /. Szerkezetileg a diphenylmethánra és a diphenyläetherre emlékeztet. Ez reakcióiban is megnyilvánul. 9-es helyzetü szénatomjának mozgékony, két aromás gyürü közé zárt methylenecsoport hidrogén atomjai könnyen kondenzációs reakcióba lépnek. Oxidálószerrel különféle oxidációs fokú termékek keletkeznek, továbbá ezen hidrogénatomok halogénekkal kicserélhetők.

A xanthen, xanthonnal napfény hatására fotokatalitikus úton 9-xanthy-l-xanthydrolon keresztül, - amely terciér carbinol lévén - könnyen dehidratálódik és dixanthylné alakul át. / 82 /
 A dixanthylné 9-es szénatomjai közötti kettőskötés az egyszerű olefin-kötéstől eltérő tulajdonságokat mutat. Brómmal pl. nem telítődik, hanem reverzibilisen komplex képződik:

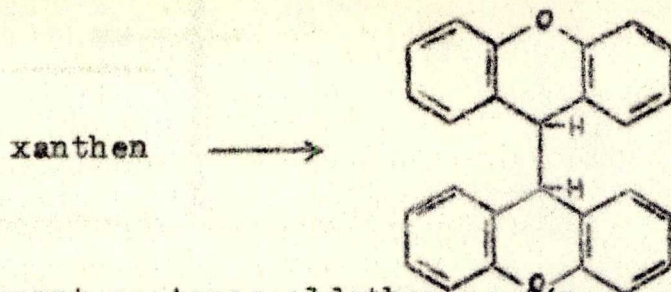


Chlórral és ferrichloriddal hasonló komplex keletkezik.

Hő, illetve nyomás behatására, a kettőskötésnek az aromás gyürürendszerhez való töltéseltolódásának megváltozása, két fizikai jelenségben nyilvánul meg. A termochromizmus jelensége abban áll, hogy hőhatásra a dixanthylen ömledéke világos zöldről kékre változik. A piezochromizmus jelensége viszont nyomásra, ill. dörzsölésre lép fel/ 83 /, mikor az anyag színe sárgászöldről sötétzöldre változik. A színváltozás okául a betain szerkezetek rezonanciáját adhatjuk meg:



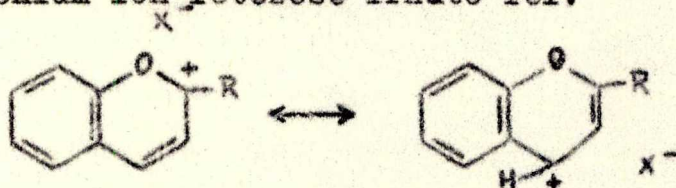
A xanthen gyenge oxidáló ágensek / pl. benzochinon vagy acetophenon / hatására, napfényen dixanthyllá alakul:



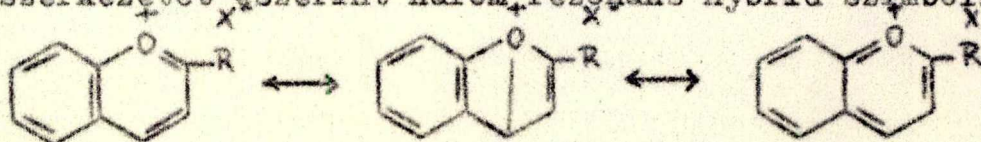
Amely viszont acetones oldatban napfényen xanthonná oxidálódik tovább, neha maga az aceton hatástalan a xanthenra / 82 /. Erős oxidáló ágensek / pl. híg salétromsav vagy chromsav ecetsavas oldatban / természetesen a xanthent simán xanthonná oxidálják.

A xanthen 9-es szénatomjának mozgékony hidrogénje által két konjugációban lévő aromás gyűrűrendszerközé zárt methylen csoport a xanthidrol formán keresztül színes xanthylum sókat képez. Ez azonban spontán nem függ össze a pyranokanna pyrylium-só képzési hajlamával, mikor azok aromás strukturát igyekeznek felvenni.

A xanthen szerkezetét vizsgálva, a δ -chroménnal, pontosabban az 1,4-benzopyrénnel tehetünk szerkezeti összehasonlítást. A benzopyrylium-sók levezethetők a Grignard reakció útján keresztül chromenolból ásványi savval, vagy a chromének oxidációjával ásványi sav jelenlétében. Rezonáns benzopyrylium sókat képeznek. Kétféle carbónium ion létezése írható fel:



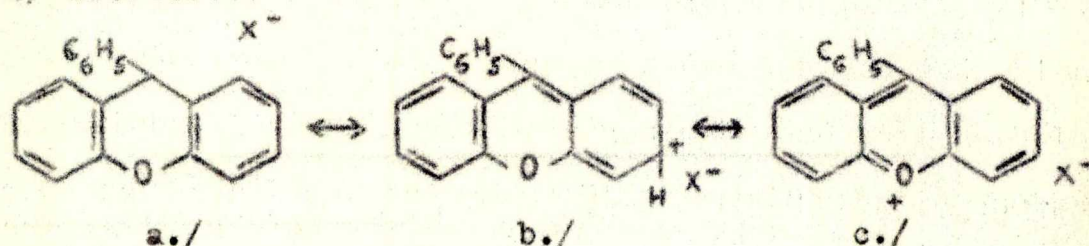
Ezzel szemben az oxonium elmélet szerint a pozitív töltés nem a szénatomon, hanem az oxigén atomon lokalizálódik. A benzopyrylium-só szerkezetét eszerint három rezonáns hybrid szimbolizálja:



Lehetséges, hogy mind az öt formula magában foglalja a tényle-

ges szerkezetet. A carbónium-ion mellett szól, hogy léteznek az ionnak közvetlen szubsztituált termékei, ugyanakkor az oxonium ion, mint semleges tetraavalens oxigén atomot tartalmazó intermedier is elképzelhető, melyből ugyanazon termék nyerhető stabilizáció útján, mint a carbónium ionból.

A benzopyrylium sók szerkezetének ismerete után most már ráterhetünk a xanthylum sók szerkezetének bemutatására. Reakciók bizonyítják, hogy többféle rezonáns szerkezet létezik, ugymint carbonium ionos /a/, chinoid-carbonium ionos /b/ és oxoniumionos /c/ szerkezet:



Általában a carbonium ionos szerkezetet használjuk egyszerű szubsztitúciós reakcióknál.

A benzopyrylium és xanthylum sók szerkezete rekon tulajdonságainak bemutatásával a xanthen és az 1,4-benzopyrén genetikus kapcsolatára kívántam rámutatni.

A xanthen gyűrűrendszere jóhidrogénsavval szemben 180-190 C°-on stabil. Szilárd káliumhidroxiddal viszont 260 C°-on, o, o'-dihydroxy-diphenylmethánná bomlik fel/ 81 /.

Conc. kénsavban sárga színnel oldódik és zöld színnel fluoreszkál. Megolvadás előtt lassan szublimál. Vizgőzzel desztillálható. Hófehér lemezkék. O.p.: 100,5 C°.

Thioxanthen.

Thioxanthenet vörös phosphorral és jóhidrogénsavval redukálva, bombacsőben állítottam elő/ 74 / . A redukció csaknem quantitative lejátszódott és a termék szinképe szerint teljesen ketonmentes volt.

A litiumaluminiumhidriddel való redukciót / 80 / nem al-

kalmaztam, mivel az a termék tisztasága szempontjából a xanthen előállításánál sem vált be.

A thioxanthen elvileg a diphenylsulphiddal és diphenylmethannal hasonlíthatjuk össze. A 9-es szénatom hidrogénjei a diphenylmethan aromás gyűrűk közé zárt methylen csoportjának hidrogénjeihez hasonlóan mozgékonyak. Fémekkel helyettesíthető, pl. lithiummal, n-buthyllithium segítségével.

Másrészről a thioxanthen a thiochromenhez hasonlíthatjuk. Alkyl-származékát thiochromanolból vizelvonással nyerik. A megfelelő alkoholt pedig a thiochromanonból Grignard reakcióval készítik el / 84 /. A thiochromének conc. kénsavban sötétkék színnel oldódnak, azonban levegővel érintkezve, gyorsan polimerizálódnak. Krollpfeiffer az α -thiochromen alkyl-származékát készítette el, de thio-benzo-pyrylium sók keletkezését nem említi. Így a várható rezonáns alakokat nem lehet a thio-xanthyium-sók rezonanciájával összehasonlítani és megtalálni a szerkezeti kapcsolatot a thiochromen és a thioxanthen között.

Conc. kénsavban narancssárga színnel oldódik és enyhén fluoreszkál. Megolvadás előtt szublimál. Fehér tűs kristályok. O.p.: 128 C°.

Selenoxanthen.

Irodalomban a Chem.Rev. / 85 / utal Francois cikkére / 86 /. A szerző azonban a selenoxanthenet natriumamalgámmal alkoholos közegben csak selenoxanthidrollá redukálta és nem tesz említést, hogy a nyert bázikus jellegű alkoholt redukálta-e tovább selenoxanthené

A selenoxanthenet lítiumaluminiumhidriddel nem kíséreltem meg redukálni, mivel megfigyelve az oxigén, kén analógiát, még szerényebb nyeredékre számíthattam volna.

A redukciót vörös phosphorral és jódhidrogénsavval, bombacsőben sikerült jó nyeredékkal eredményesen lejátszanom.

Szerkezetére nézve nemcsak CH- analízise meggyőző, hanem a

vegyület ultraibolya abszorpciós szinképi vizsgálata is. Ez rekonszágot mutat a xanthen spektrumával. Az exigén, kén, szelén tartalmú analógok szinképei szabályszerűen eltolódnak a hosszabb hullámok felé és hasonló rezgési szerkezetet mutatnak./7/ Ezen megállapításunkról alkalmazható a selenoxanthen szinképi vizsgálatánál. A xanthénhez viszonyítva a selenoxanthen görbéje eltolódik a hosszabb hullámok felé és hasonló rezgési szerkezete van. Ezzel a selenoxanthen szerkezetét igazoltnak tekinthetjük.

A thioxanthennél állandóbb vegyületnek tűnik. Míg a tioxanthen alkoholos oldatát ultraibolya szinképvizsgálatnak alávetve valószínűleg fotókatalitikus reakció játszódott le, a selenoxanthen alkoholos oldata az ultraibolya szinképvizsgálat során állandónak bizonyult.

A selenoxanthen az irodalomban eddig ismeretlen. Fontos volt hogy a xanthenek szerkezetét az utolsó tag előállításával kiegészítsem. Jelentőségét az mutatja, hogy nem már meglevő vegyület származékát készítettem el, hanem egy új heterociklusos alapvizet építettem fel, az alábbiak szerint:

1 gr. selenoxanthen, 0,5 gr. vörös phosphorral elkeverve bombacsőbe szórtam. 5 ml. 1,78-as füstölő, friss jóddihidrogénsavat / amely még szintelen / adtam hozzá. A bombacsövet leferrasztva olajfürdőn 160 C°-ra melegítettem, majd másfél óra időtartam alatt a hőfokot 180 C°-ra emeltem. Tapasztalataim szerint amennyiben a jóddihidrogénsav beletett volt, a bombacső felrobbant. A bombacsövet lehülés után, fülke alatt kinyitottam. A cső tartalmát a falára szublimált selenoxanthennel együtt hig lugoldatba öntöttem. A szilárd részt eldörzsöltem, majd leszűrtem és vízzel lugmentesre mostam. A szilárd maradékot exsiccatorban kiszáritottam, majd kloroform-alkohol elegyből átkristályosítottam. Kloroformban jól, alkoholban kevésbé oldódik. Kellemes, a xanthenre emlékeztető, de annál kissé édeskésebb szagú vegyület. Hőfehér,

tűs kristályok. Igen könnyen szublimál. Inert gázzal töltött, fekete papírba csomagolt fiolában tartható el. O.p.: 145 C°.

Analízis:

Számított C 63,68 %, H 4,113 %.

Talált C 63,70 %, H 4,120 %.

Disszertációmban külön kísérleti részt nem közlök, mivel azt részben az egyes vegyületek tárgyalásába foglaltam, - részben pedig a csatolt publikációkban / 1-8 / megtalálható.

Kitermelési adatakat azért nem adtam meg, mert munkám során a preparátumok abszolút tisztasága volt döntő fontosságú és ezért sokszor a kitermelés revására kellett az anyagokat spektroszkópiái tisztaságban előállítanom.

ÖSSZEFOGLALÁS.

A szerves szelénvegyületek fizikai állandóival keveset foglalkozik az irodalom. Ultraibolya abszorpciós szinképek alig vannak, és a legtöbb esetben ezek sem teljesek. Ezért foglalkoztam ezen vegyületek előállításával, hogy azok szinképei és finom szerkezete között összefüggéseket lehessen találni. / 1-8 / Tanulmányunk azonban csak azáltal vált hiánytalanná, hogy a megfelelő oxigén és kén analógokat is előállítottam. A teljesség kedvéért közöltem az organikus tellur-vegyületekre vonatkozó ismereteimet is.

Disszertációm anyagát rendszereznem kellett, hogy a legegyszerűbb vegyületektől lépésről-lépésre, - a molekula szisztematikus továbbépítése által, - eljuthassak a bonyolultabb szerkezetű xanthenek soráig. Az első részben felsorolt vegyületek előállítása és kémiai jellegének ismerete, szükséges a második részben részletesen tárgyalt heterociklusos vegyületek karakterizálására. Ezért röviden összefoglalom az első rész hét csoportjába tartozó vegyületek tulajdonságait.

A phenoleknál - mint ismert, - maga a phenol teljesen állandó. Ezzel szemben a thiophenol már könnyen oxidálódik és disulphidkötés létesül. A selenophenelnál az oxidáció rendkívül gyorsan lejátszódik, - különösen fény hatására.

A diphenyläether oxigén atomjának szabad elektronjai résztvesznek a gyürü mezomérijában. Ezáltal elmarad az oxonium sóképzés, mivel az aromás gyürük felé való elektronáramlás miatt az oxigén atom elveszítette nukleofil jellegét. A diphenylsulphidnál a halogénaddíció már közvetlenül végbemegy, s könnyen készíthetünk belőle sulphoxidet illetve sulphent, melyből szelénnel történő cserebentás által diphenylselenidet állítottam elő. Sikerült a diphenylsulphidot és a diphenylselenidet olyan spektroszkopiai tisztaságban előállítanom, hogy egy új sáv jelenlétét mutattuk ki.

A diphenyl-disulphidot és diphenyl-diselenidet előállítva, tanulmányoztam a reverzibilis szimmetrikus disszociáció jelenségét, mely mint thermochrom hatás lépett fel.

A szalicylsavaknál csak arra a szembetűnő különbségre akarek rámutatni, miszerint a thieszalicylsav - noha oxidábilis - mégis jól kipreparálható, míg a seleneszalicylsav redukív közegben csak mint nátriumsó létezik.

Az eddig tárgyalt vegyületek közül, ahol a mercapto, illetve selenomercapto csoport az aromás gyürühöz kapcsolva szabadon volt, protenja rendkívüli reakciókészséget biztosított számukra. Ezt a hatást fokozta az ortho-helyzetű carboxylcsoport elektronszívó hatása a kevésbé elektronegatív szelén atomra olyannyira, hogy pl. míg a selenophenol - noha rendkívül érzékeny - mégis előállítottam, ugyanakkor o-carboxy-származéka létképtelen. Állandó vegyületté alakíthatjuk viszont azáltal, ha mozgékony protenját carboxymethyl-csoporttal cseréljük ki.

Az oldalláncban heteroatomot tartalmazó aromás dicarbonsavak már állandó, de reakcióképes vegyületek. Methylen-csoportjuk

hidrogénjei lazítottak és könnyen kondenzációs reakcióba lépnek az ortho-helyzetű carboxyl-csoporttal. Ennek alapján készítettem el a ciklusos 3-oxy-thienaphtent, illetve a 3-oxy-selenenaphtent.

A methylen-csoport helyett phenylen-gyököt építve ki, szintén állandó, de reakcióképes vegyületeket kaptam. A diphenyl-selenid-o,e'-dicarbonsavnál kénsav hatására oxidációs és kondenzációs reakciók játszódhatnak le: dilacten, illetve selenoxanthen-carbonsav keletkezik, amelyről a későbbiek folyamán a selenoxanthen szerkezetkutatásánál tettem említést.

Érdekes jelenség, hogy a diphenyl-disulphid-o,e'-dicarbonsav, valamint szelénanalógja már nem mutatja a diphenyl-disulphidnál, illetve diphenyl-diselenidnél tapasztalt thermochrom szabadgyök disszociációt. Ennek oka a carboxyl-csoportok elektronszívó hatásában keresendő. Redukciójuk által a szalicylsav típusu vegyületekhez jutottam el, majd monochlórecetsavval kapcsolva, a megfelelő "glycol-carbonsavakat" nyertem, melyekből a már említett gyűrűs "naphten"-vázakat építettem fel.

Mint láttuk, az első rész vegyületei genetikusán a második részhez kapcsolódnak. Azenkívül, tekintetbevéve kémiai jellegüket, pl. diphenyl-oxyd, -sulphid, -selenid és diphenyl-methan esetén, tudunk összehasonlítást tenni a xanthen, thioxanthen és a selenoxanthen várható tulajdonságai között. A dicarbonsavak pedig preparative hidat képeztek a heterociklusos szénvegyületek előállításánál.

A második részben, ahol a heteroatom egy ciklus tagja, - mint láttuk - a heteroatom kötetlen elektronjai résztvesznek az aromás sextett kialakításában és elektromos jellegének megfelelően befolyásolják az elektrofil szubsztitúció lehetőségét. Ebből következtetni lehetett a lehető rezonáns mezomér hibridek határalakjaira.

Cumarent a kinolin-bázisos-rézkarbonát dekarboxilezési mód-

szer új alkalmazásával tudtam spektroszkópiai tisztaságban előállítani.

A thionaphten szintézisének főprobléma a 3-oxy-thionaphten érzékenysége volt. Sikerült megállapítanom, hogy nehézfém nyomek katalizálják az oxidatív folyamatot. A 3-oxy-thionaphten redukciós termékéként a thionaphtent, míg oxidatív thioindigót állítottam elő. Hasonló módon jártam el a selénanalógnál is. Elkészítettem új módszerrel az α -methyl-thionaphtent és az eddig ismeretlen α -methyl-selenonaphtent. / 8 /.

Elkészítettem a dibenzothiophent, majd annak sulphonját, hogy tellurral való cserébontás útján dibenzotellurophent kíséreljek előállítani. A telluratomnak a ciklusban való stabilitására vonatkozóan megállapítottam, hogy az aromás rendszernek szimmetrikusnak kell lennie, ahhoz, hogy létezhesen.

Végezetül eljutottam a xanthenek sorozatához. Érdekes tulajdonságaikkal részletesebben foglalkoztam. Megismerkedtem photokatalitikus reakciójukkal, a piezo- és thermochromizmus jelenségével. Szerkezetük megértése végett, összefüggésbe hoztam a benzopyrylium-sókat a xanthylum sókkal. A sor nem volt teljes. Hiányzott az eddig ismeretlen selenoxanthen. Előállításával sikerült egy új heterociklusos szeléntartalmu alapvázat nyernem és ezzel a xanthenek sorát kiegészítenem.

Disszertációmban összefoglaltam több éves munkámat, tapasztalataimat és közöltem legújabb kísérleti eredményeimet. A szerves kémiának egy speciális területén dolgoztam olyan alapfeltétel mellett, hogy preparátumaim spektroszkópiai, - azaz abszolút tisztaságuk legyenek. Erről a mellékelt ultraibelya szinképek tanuskodnak.



ELŐÁLLITOTT VEGYÜLETEIM SZINKÉPEI.

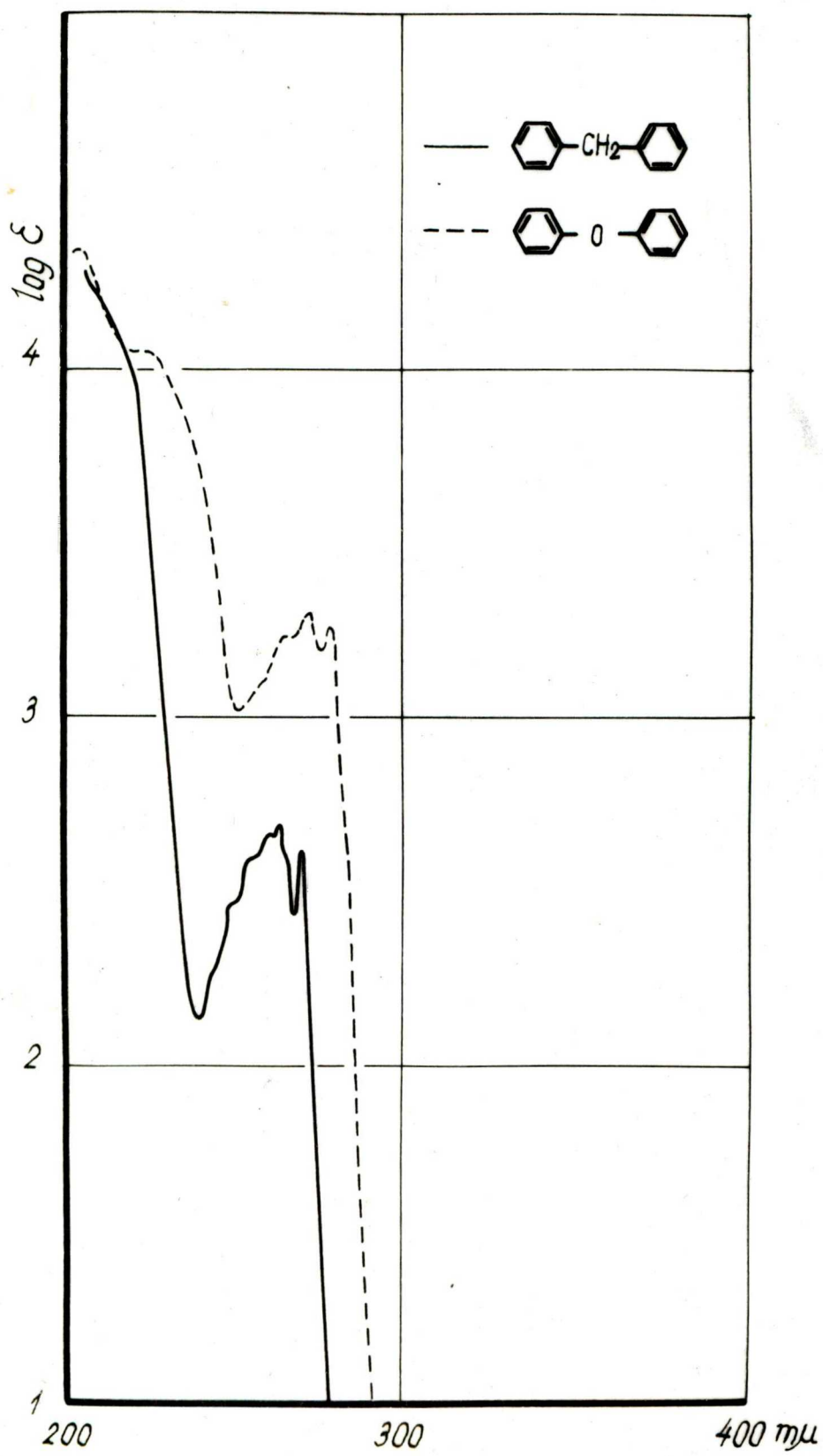
Az első részhez tartozó és általam előállított, ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatokra alkalmas tisztaságu anyagok szinképeit, mint a preparátumok fizikai állandóját közlöm. Az elméleti részben az O, S, Se, Te sorrendet követve, rámutattam az előállításmódok és a vegyületek kémiai tulajdonságai közötti analógiára. A szinképek rendszerezése nem eszerint történt, mivel az szerves kémiai szempontból nem sokat mondana. Sokkal szembe-tűnőbb különbséget látunk, ha az egyes aromás szénhidrogéneket a heteroatomok szerint osztályozom a közölt csoportosításban.

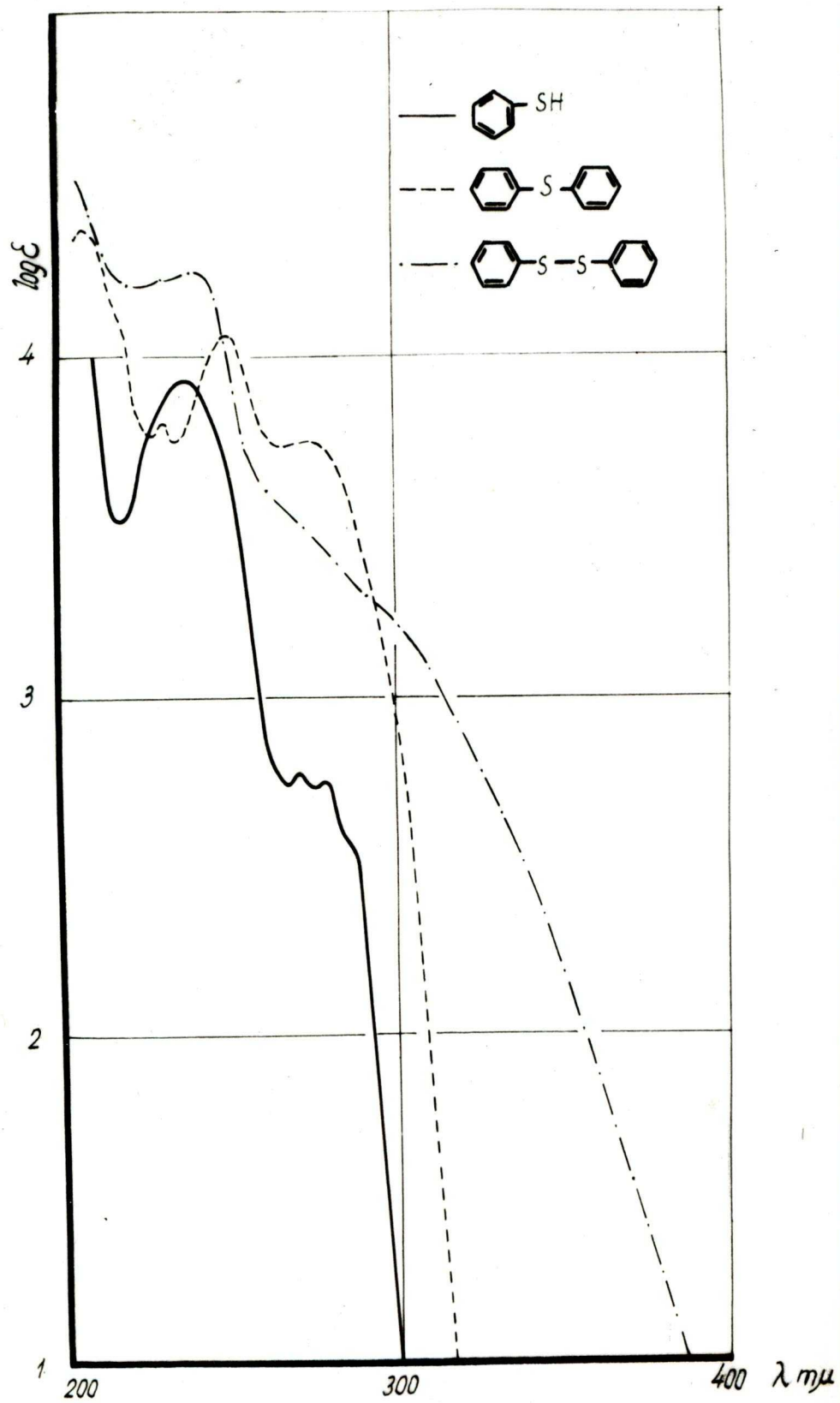
A ciklusos vegyületsorozatok tagjait előállítva, spektrumait mindkét rendszerezési módnak megfelelően közlöm.

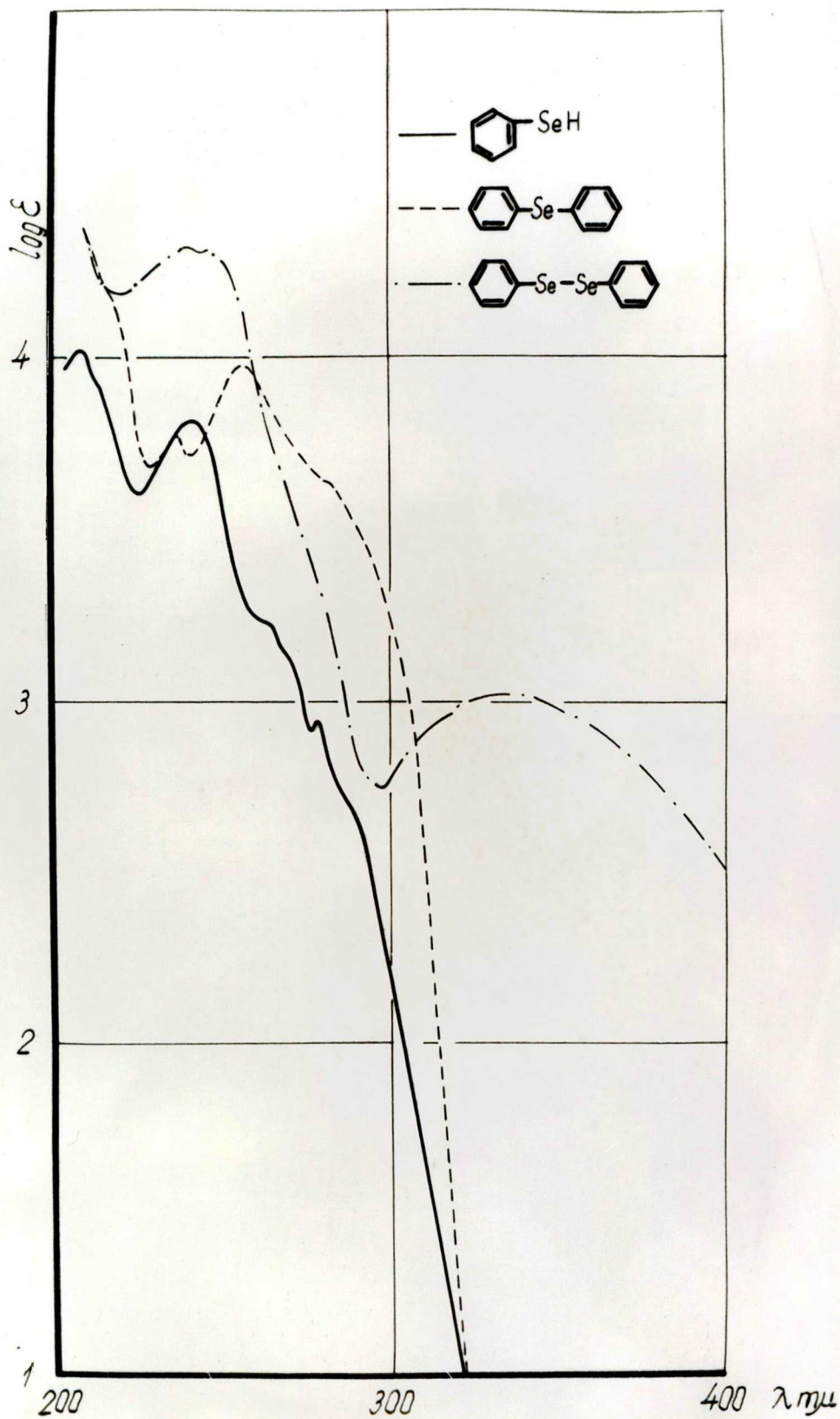
A görbék kiértékelése, nem feladatom. Közlésükkel csupán arra a szembe-tűnő különbségre kívántam rámutatni, amely a molekulaszervezet szisztematikus felépítése során nyert új vegyületek, új kémiai és ezzel új fizikai tulajdonságait tükrözi vissza.

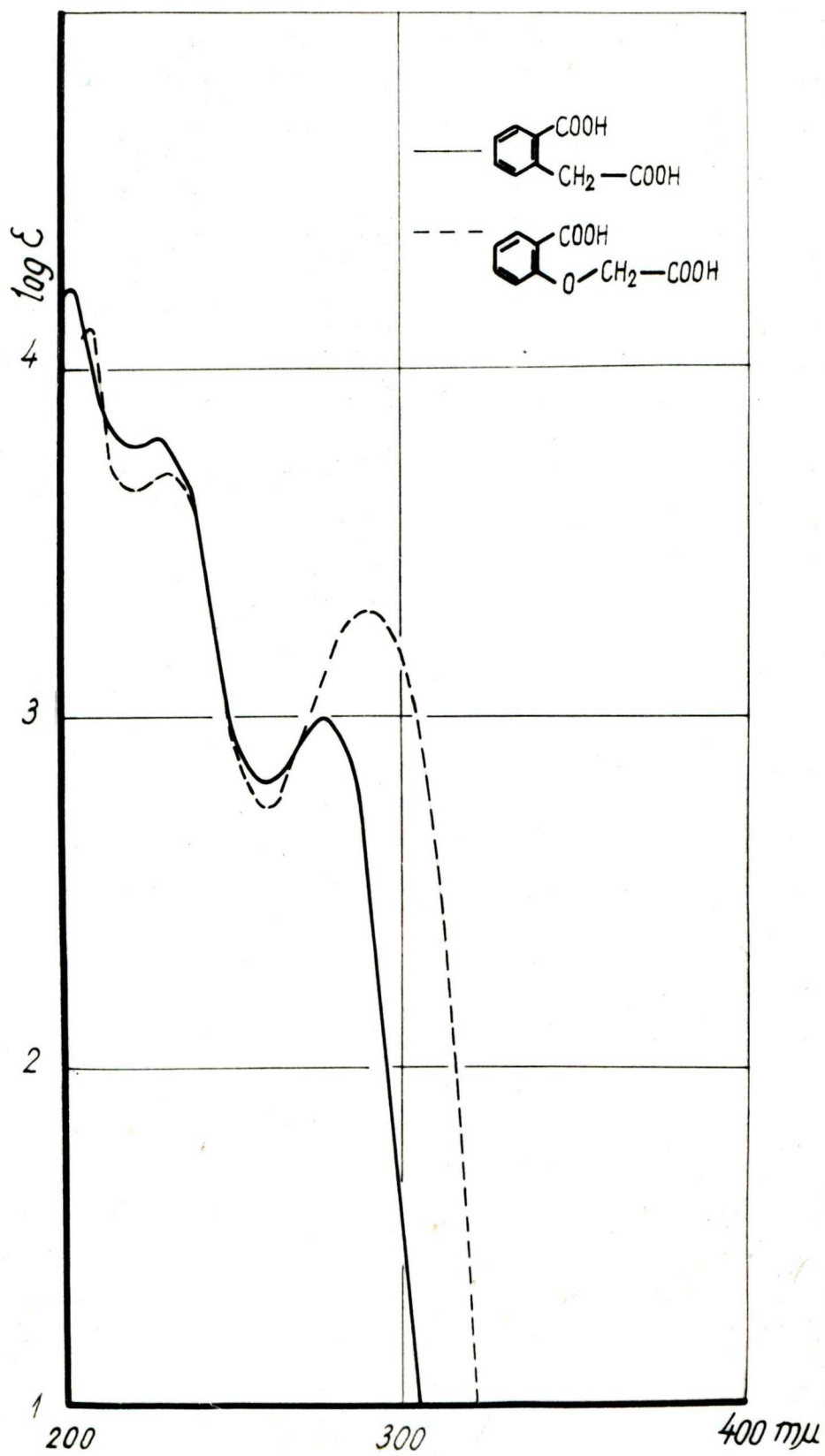
Munkám végeztével, ezúton mondok köszönetet dr. LÁNG LÁSZLÓ osztályvezetőnek, hogy témám kísérleti munkáinak elvégzését lehetővé tette.

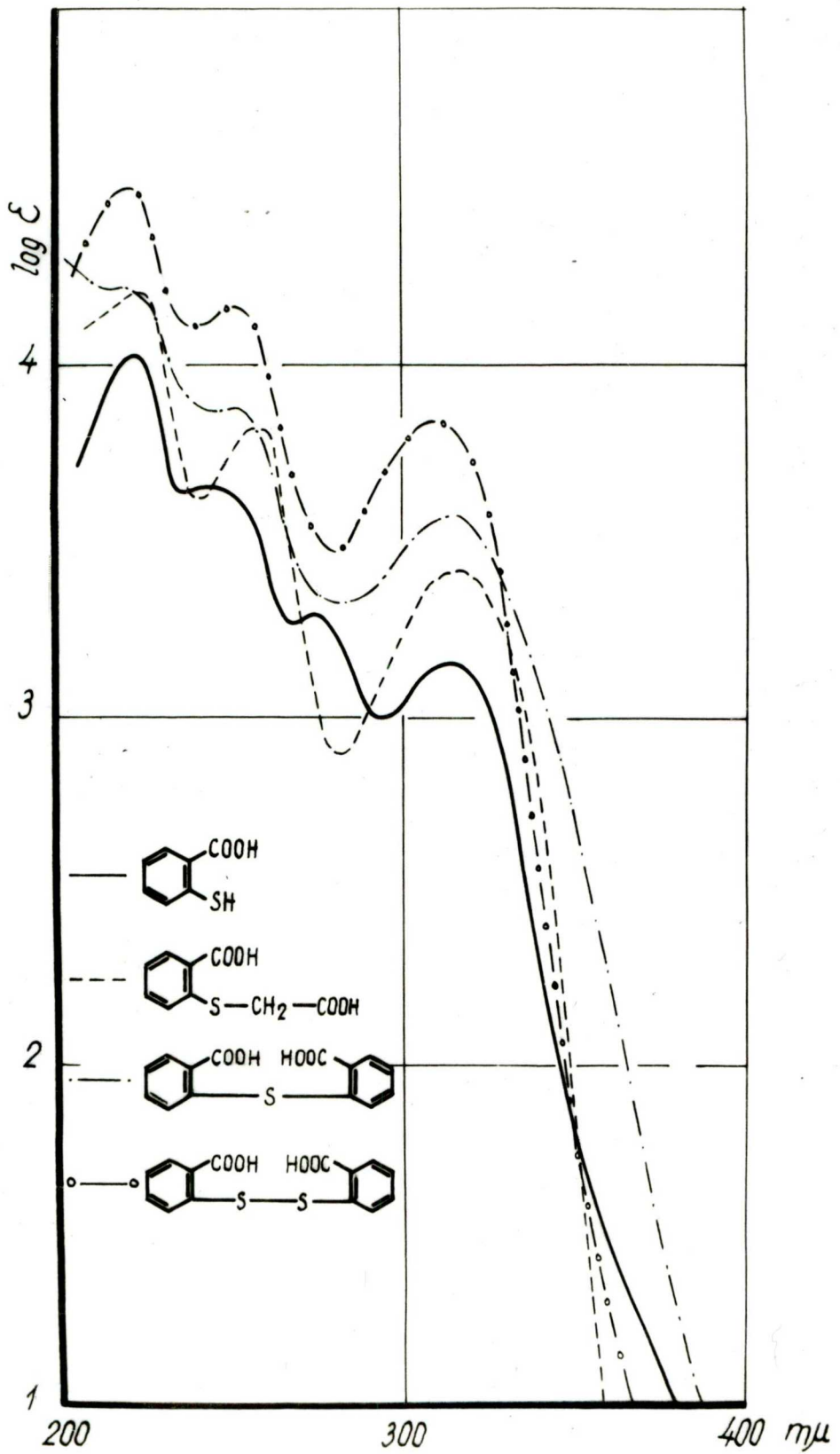
KISS ÁRPÁD ISTVÁN munkatársannak, előállított vegyületeim ultraibolya abszorpciós szinképeinek elkészítéséért.

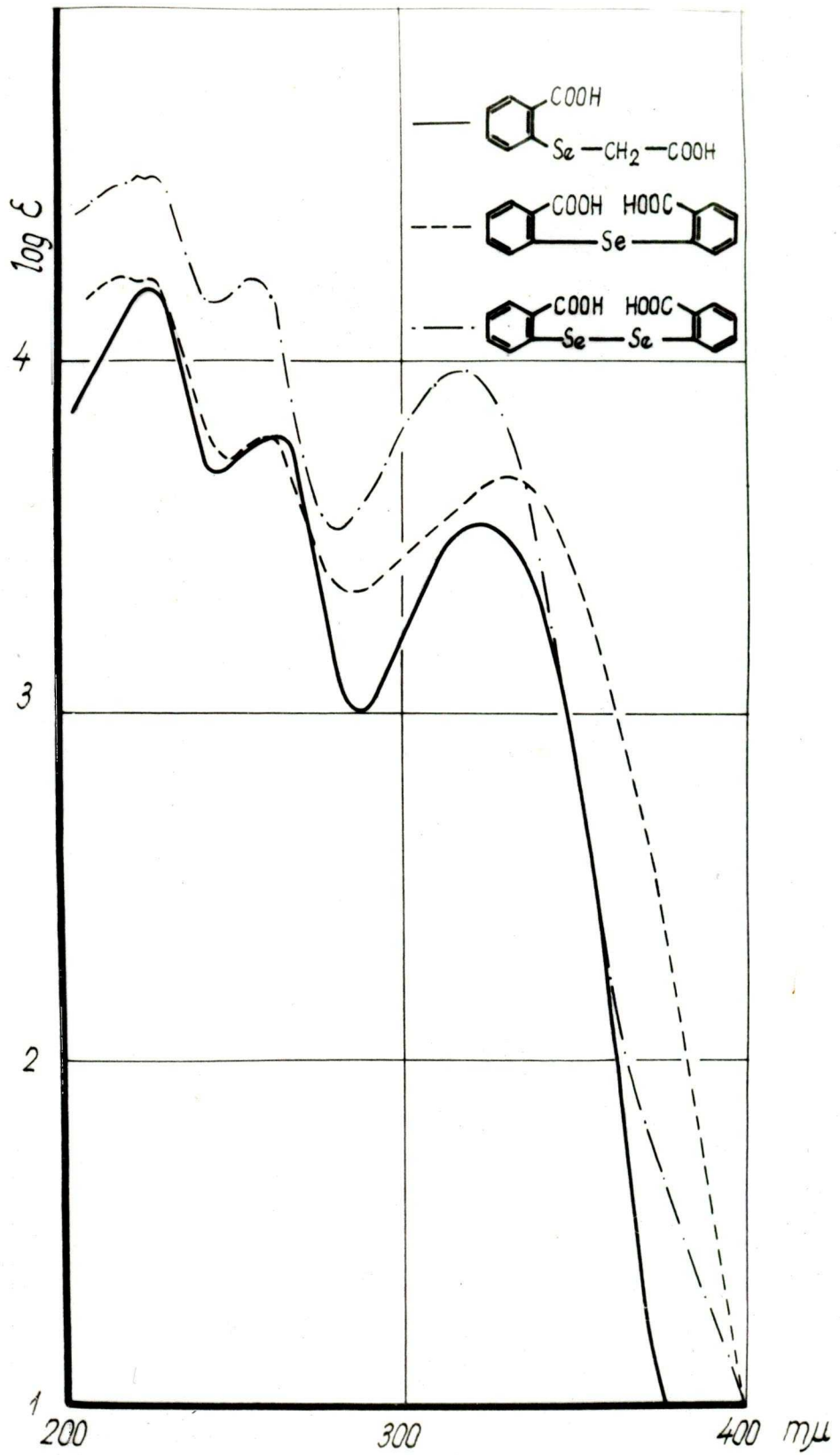


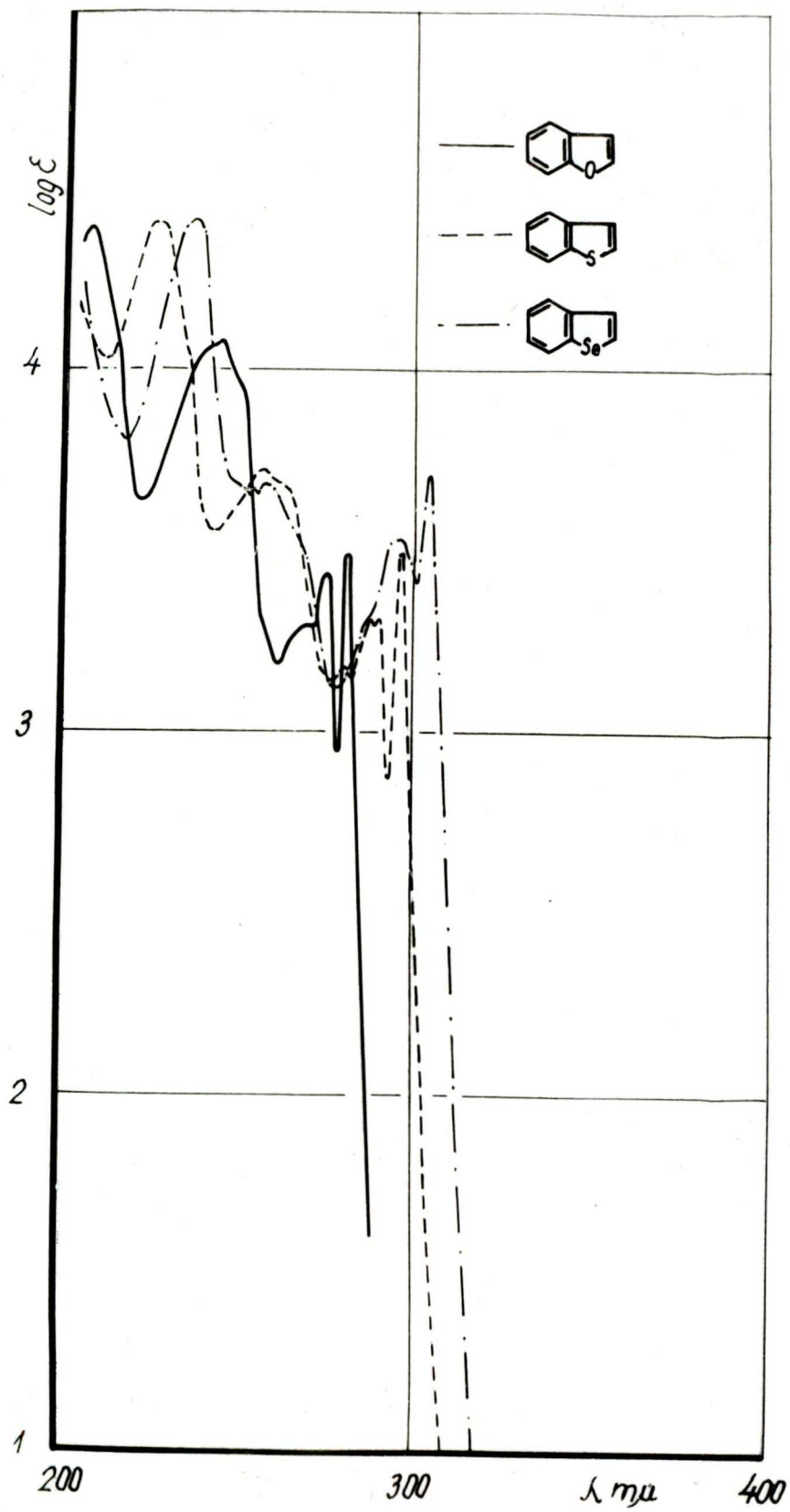


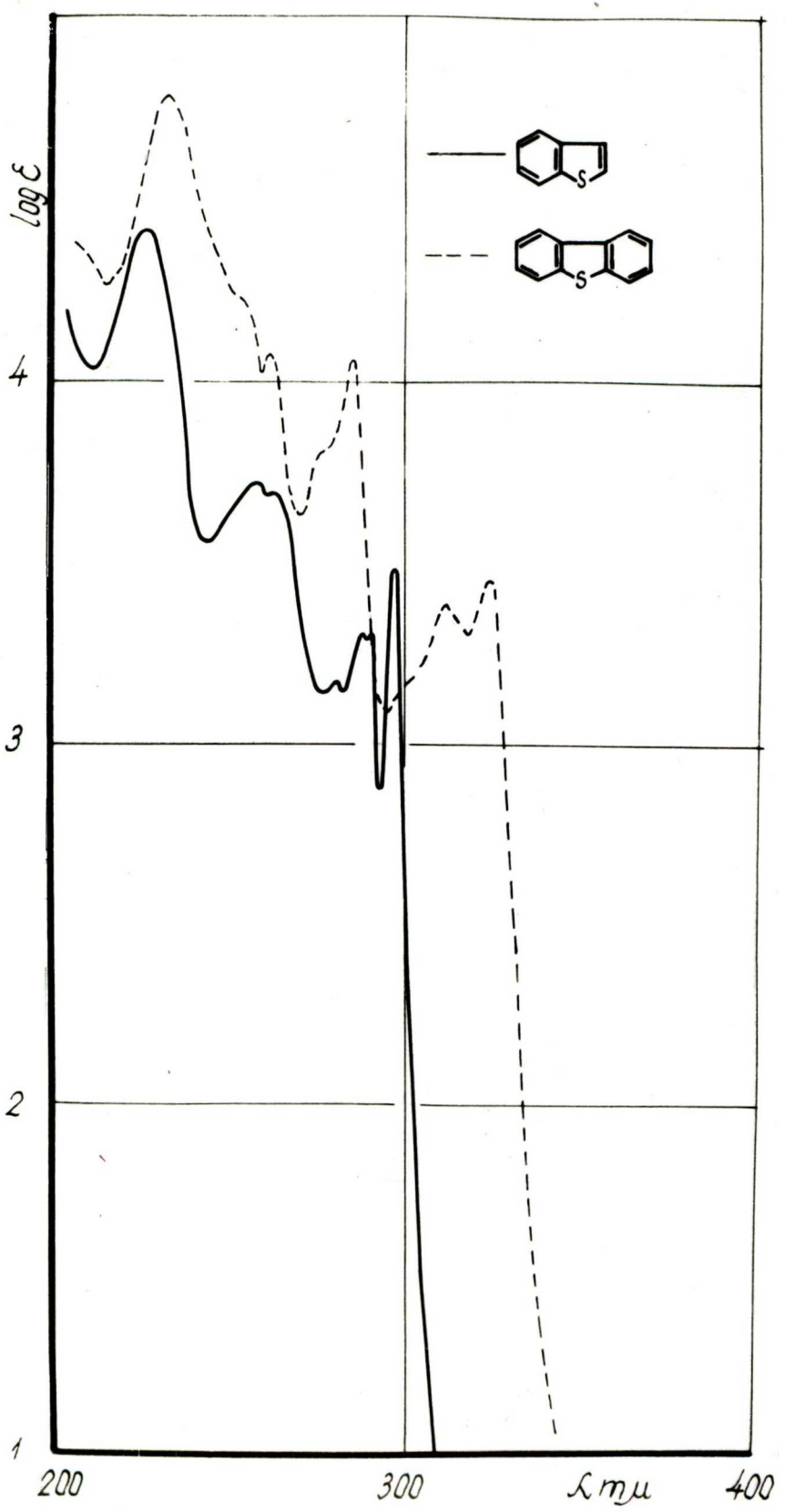


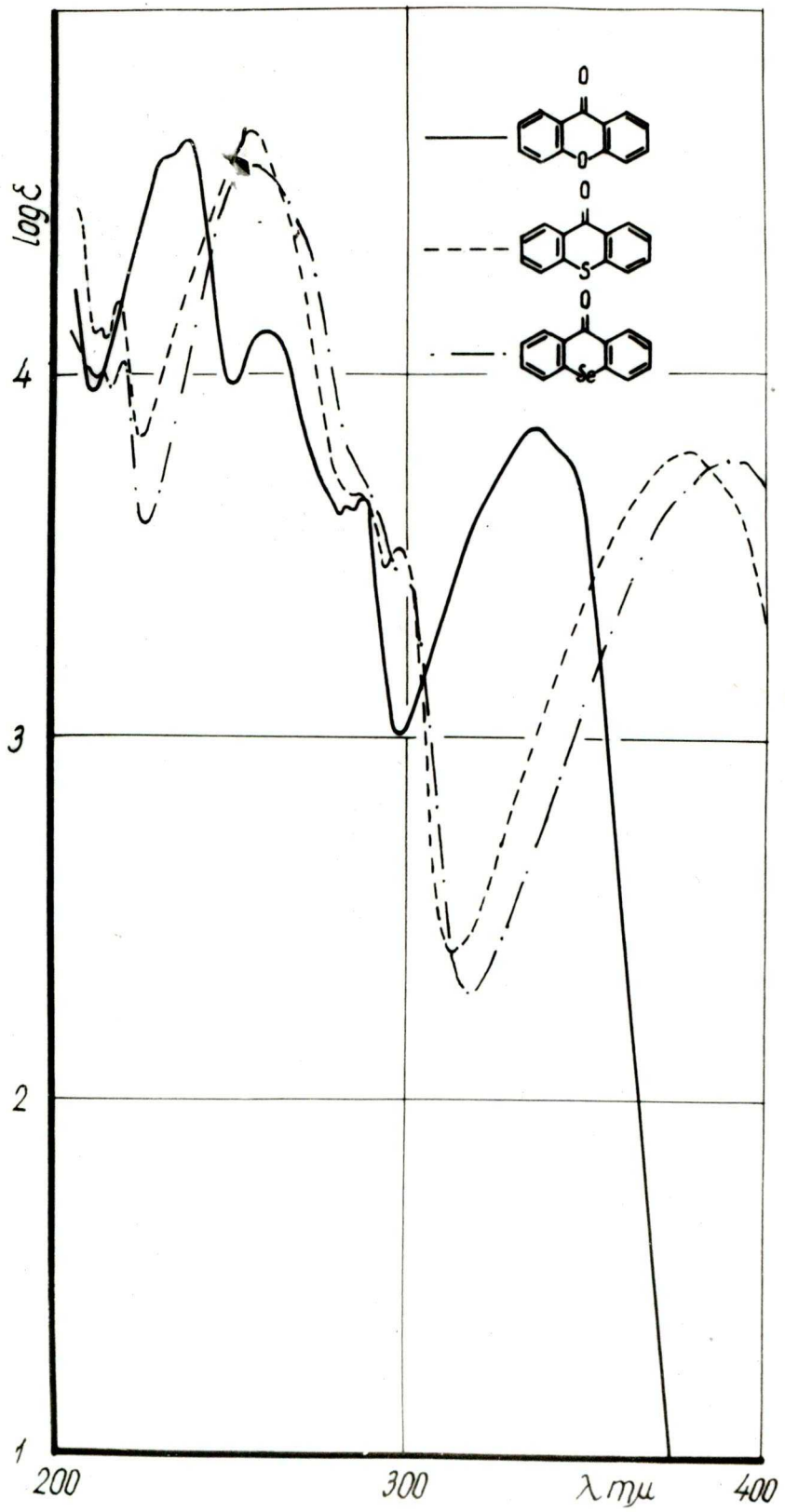


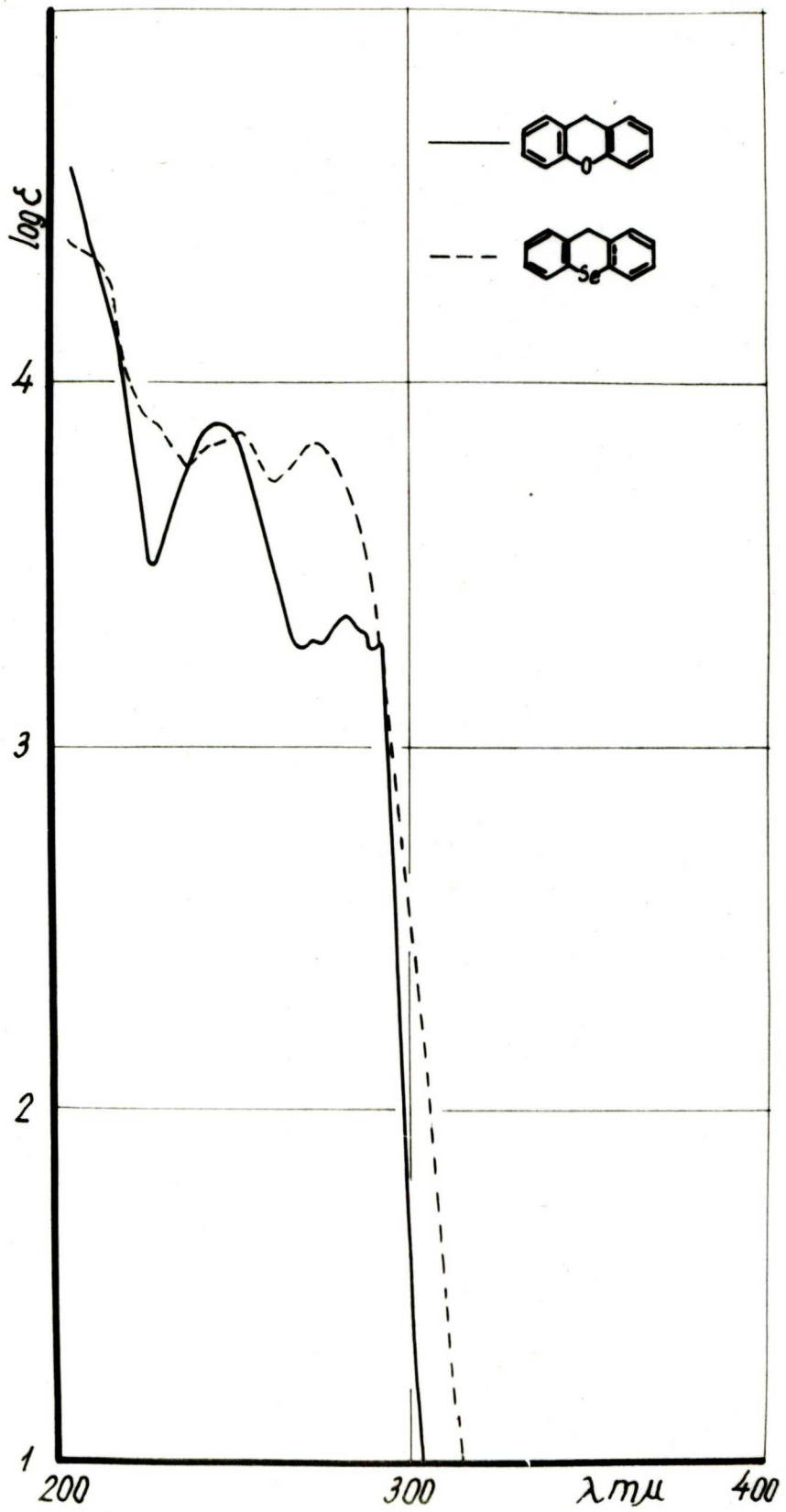












IRODALOM.

1. KISS Á.I., B.R. MUTH: Acta Chim.Hung.2,373/1955/.
2. KISS Á.I., B.R. MUTH: Acta Chim.Hung.2,385/1955/.
3. KISS Á.I., B.R. MUTH: J.Chem.Phys.23,2187/1955/.
4. KISS Á.I., B.R. MUTH: J.Chem.Phys.23,2189/1955/.
5. KISS Á.I., B.R.MUTH: Acta Chim.Hung.11,57/1957/.
6. KISS Á.I., B.R. MUTH: Acta Chim.Hung.11,356/1957/.
7. KISS Á.I., B.R. MUTH: Kémiai Tud.Öszt.Közl.8,357/1957/.
8. KISS Á.I., B.R. MUTH: J.Org.Chem.21,576/1956/.
9. VOGEL A.I.:Pract.Org.Chem.3rd Ed.827/1956/.
10. FOSTER G.:Org.Synth.24,89/1944/.
11. ULLMANN F., P.SPONAGEL:Ber.38,2211/1905/.
12. COOK A.N.:Amer.chem.J.36,543/1906/.
13. VAN DUZEE E.M., H.ADKINS:J. Am.Chem.Soc.57,147/1935/.
14. SUTER D.M., F.O.GREEN:J. Am.Chem.Soc.59,2578/1937/.
15. ULLMANN F., P.SPONAGEL:Ann.350,83/1906/.
16. UNGNADE H.E., E.P.ORWOLL:Org.Synth.26,50/1946/.
17. ROYALS E.E.:Adv.Org.Chem.2nd Ed.70/1956/.
18. FRIEDEL C., J.M.CRAFTS:Ann.chim./2/14,437/1888/.
19. BOESEKEN J.:Rec.trav.chim.24,221/1905/.
20. DOUGHERTY G., P.D.HAMMOND:J. Am.Chem.Soc.57,117/1935/.
21. KRAFFT F., W.VORSTER:Ber.26,2813/1893/.
22. MANGINI A., R.PASSERINI:J.Chem.Soc.1956,4954.
23. GRAEBE C., W.MANN:Ber.15,1683/1882/.
24. LEICESTER H.M., F.W.BERGSTROM:J. Am.Chem.Soc.51,3587/1929/.
25. LESSER R., R.WEISS:Ber.47,2510/1914/.
26. KRAFFT F., R.E.LYONS:Ber.27,1761/1894/.
27. LEDERER K.:Ber.48,1345/1915/.
28. VOGEL A.I.:Pract.Org.Chem.3rd Ed.513/1956/.
29. KOCH H.P.:J.Chem.Soc.1949,387.
30. SCHÖNBERG A., E.RUPP:Ber.668,1932/1933/.

31. MORGAN G.T., R.E. KELLETT: *J. Chem. Soc.* 1926, 1080.
32. FARRAR W.V.: *Research.* / London / 4, 177-80/1951/.
33. FIERZ D.: *Farbenchemie*, 8. Aufl. 323/1952/.
34. ALLEN C.F., D.D. MAC KAY: *Org. Synth. C.V.* 2.580/1943/.
35. MEYER R., C. DUCZMEL: *Ber.* 46, 3366/1913/.
36. HANSCH C., H.G. LINDWALL: *J. Org. Chem.* 10, 383/1945/.
37. LESSER R., R. WEISS: *Ber.* 45, 1833/1912/.
38. MAZZA F.P., E. MELCHIONNA: *Rend. Accad. Sci. Napoli* 34, 54/1928/.
39. VOGEL A.I.: *Pract. Org. Chem.* 2nd Ed. 731/1954/.
40. MAYER F.: *Ber.* 43, 588/1910/.
41. WEYGAND C.: *Org. -chem. Exp.* 2. Aufl. 277/1948/.
42. DOUGHTY H.W., F.R. ELDER: *8th. Intern. Congr. Appl. Chem.* 6, 93/1912/.
43. REICHEL L., E. KIRSCHBAUM: *Ber.* 76, 1105/1943/.
44. NESMEJANOW A.N.: *Ber.* 62, 1010/1929/.
45. FARRAR M.W., R. LEVINE: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4433/1950/.
46. REMICK A.E.: *Electronic Interpr. of Org. Chem.* 2nd Ed., V./1949/.
47. FUSON R.C., E.W. KAISER: *ORG. Synth.* 24, 33/1944/.
48. FITTIG R., G. EBERT: *Liebigs-Annalen* 216, 168/1883/.
49. STOERMER R., B. KAHLERT : *Ber.* 35, 1633/1902/.
50. WACEK A., H.O. EPPINGER: *Ber.* 73, 521/1940/.
51. HERSCHBERG B., L.F. FIESER: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2561/1941/.
52. BORDWELL F.G., K. ROHDE: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1191/1948/.
53. WEISSGERBER R., CHR. SEIDLER: *Ber.* 60, 2088/1927/.
54. KARRER P.: *Lehrbuch der org Chem.* 10/11 Aufl. 831/1950/.
55. HANSCH C., W. BLONDON: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1561/1948/.
56. FARRAR W.V., J. MASSON GULLAND: *J. Chem. Soc.* 1945, 11.
57. GRAEBE C.: *Ber.* 7, 396/1874/.
58. GILMAN H., A.L. JACOBY: *J. Org. Chem.* 3, 108/1938/.
59. CHARLES R.G., H. FREISER: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2233/1950/.
60. GILMAN H., J.F. NOBIS: *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1479/1945/.

61. BETHACHEL O., K. HOFMANN: Ber. 72, 582/1939/.
62. SAWICKI E., F. E. RAY: J. Am. Chem. Soc. 74, 4120/1952/.
63. COURTOT C., M. GHOLI BASTANI: Compt. rend. 203, 197/1936/.
64. CULLINANE N. M., A. G. REES: J. Chem. Soc. 1939, 151.
65. MAC CULLOUGH, TOD W. CAMPBELL: J. Am. Chem. Soc. 72, 5753/1950/.
66. LE FEVRE-LE FEVRE: J. Chem. Soc. 1937, 196.
67. WEIZMANN A.: Trans. Faraday Soc. 36, 978/1940/.
68. VOGEL A. I.: Pract. Org. Chem. 839/1951/.
69. GURGENJANZ G., ST. KOSTANECKI: Ber. 28, 2310/1895/.
70. GRAEBE C.: Ann. 254, 265/1889/.
71. SCHÖNBERG A.: Ber. 58, 1793/1925/.
72. ANDERSON L. C.: J. Am. Chem. Soc. 55, 2094/1933/.
73. FOSSE R.: Bull. soc. chim. France. 35, 1005/1906/.
74. GRAEBE C.: Ann. 283, 4/1891/.
75. PRESCOTT W. G., S. SMILE: J. Chem. Soc. 99, 640/1911/.
76. DAVIS E. G., S. SMILES: J. Chem. Soc. 97, 1290/1910/.
77. MAYER F.: Ber. 42, 1132, 3046/1909/.
78. ARNDT F., J. PUSCH: Ber. 58, 1648/1925/.
79. SIMONIS H., A. ELIAS: Ber. 49, 768/1916/.
80. AHMED MUSTAFA, MUSTAFA KAMAL HYLMI: J. Chem. Soc. 1952, 1343.
81. KRUBER O., H. LAUENSTEIN: Ber. 74, LL. 1693/1941/.
82. SCHÖNBERG A., A. MUSTAFA: J. Chem. Soc. 1944, 67.
83. SCHÖNBERG A., A. F. A. ISMAIL: J. Chem. Soc. 1946, 442.
84. KROLLPFIBIFFER F.: Ber. 58, 1654/1925/.
85. CAMPBELL TOD W., H. G. WALKER: Chem. Rev. 50, 279/1952/.
86. FRANCOIS M. F.: Compt. rend. 190, 191/1930/.



BEVEZETÉS.....	1.
OXYGÉN, KÉN, SZELÉN VAGY TELLUR TARTALMU AROMÁS SZÉNHIDROGÉNEK.---	3.
1./ Phenolok.....	3.
2./ Diphenylaetherek.....	4.
3./ Phenolok oxidációs termékei.....	9.
4./ Szalicylsavak.....	11.
5./ Oldalláncban heteroatomot tartalmazó aromás dicarbonsavak.--	12.
6./ Aromás gyűrűk között egy heteroatomot tartalmazó " -----	14.
7./ Aromás gyűrűk között két heteroatomot tartalmazó " -----	16.
OXYGÉN, KÉN, SZELÉN VAGY TELLUR TARTALMU AROMÁS HETEROCIKLUSOK	18.
1./ Öt és hattagu orthokondenzált aromás heterociklusok.-----	18.
2./ Szimmetrikus felépítésű, öttagu gyűrűvel orthokondenzált aromás heterociklusok.-----	28.
3./ Hattagu policiklusos vegyületek egy O, S vagy Se atommal.--	32.
ÖSSZEFOGLALÁS.....	46.
ELŐÁLLITOTT VEGYÜLETEIM SZINKÉPEI.....	50.
IRODALOM.....	61.

MELLÉKLETEK.

- 1./ KISS Á.I., B.R.MUTH: Acta Chim. Hung. 7, 373/1955/.
- 2./ KISS Á.I., B.R.MUTH: Acta Chim. Hung. 7, 385/1955/.
- 3./ KISS Á.I., B.R.MUTH: J.Chem.Phys. 23, 2187/1955/.
- 4./ KISS Á.I., B.R.MUTH: J.Chem.Phys. 23, 2189/1955/.
- 5./ KISS Á.I., B.R.MUTH: Acta Chim. Hung. 11, 57/1957/.
- 6./ KISS Á.I., B.R.MUTH: Acta Chim. Hung. 11, 365/1957/.
- 7./ KISS Á.I., B.R.MUTH: MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl. 8, 357/1957/.
- 8./ KISS Á.I., B.R.MUTH: J.Org.Chem. 21, 576/1956/.