

Diss. B 778

VIZSGÁLATOK A KALKONKÉPZŐDÉSSSEL KAPCSOLATBAN

D O K T O R I É R T E K E Z É S

Készítette:

KALMÁR ANDRÁS

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEMEN ALKALMAZOTT

KÉMIAI TANSZÉK SZEGED

TECHNIKAI FŐISKOLA SZABADKA

1971.



Diss. B 778



TARTALOMJEGYZÉK

OLDALSZÁM

I. BEVEZETÉS.....	1
II. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	7
III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉ- KELÉSÜK.....	23
IV. KISÉRLETI RÉSZ.....	51
V. ÖSSZEFOGLALÁS.....	93
VI. IRODALOMJEGYZÉK.....	97

I.

B E V E Z E T É S
=====

Általában az 1,3-difenil-propán vázzal rendelkező, különböző oxidációs fokon lévő vegyületeket és helyettesített származékaikat szokták szűkebb értelemben vett flavonoidoknak tekinteni. A kalkonok a flavonoidok vegyület-csoportjába tartoznak, ugyanis a k a l k o n elnevezés alatt az 1,3-difenil-propén-/1/-on-/3/-at és ennek helyettesített származékait értjük. /1/

Az irodalomban más elnevezésekkel is találkozhatunk, ugymint: alfa-fenil-beta-benzoil-etilen, fenil-stiril-keton, benziliden-acetofenon, benzal-acetofenon stb.

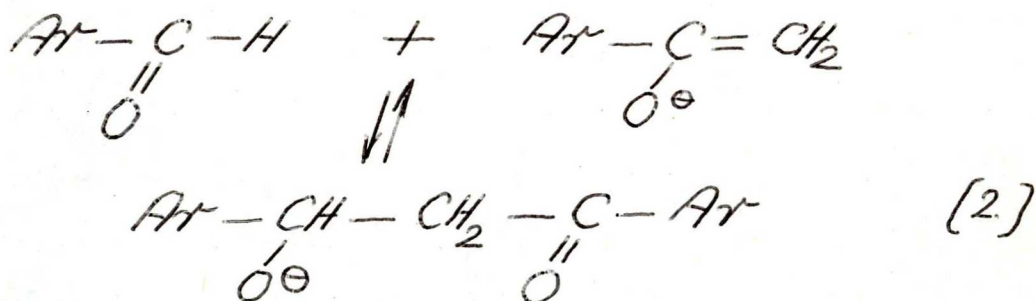
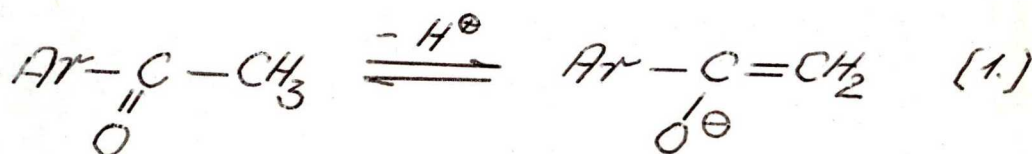
A kalkon k é p z ő d é s a kondenzációs reakciók közé tartozik. Kondenzációs reakcióknak nevezzük azokat a folyamatokat, amelyeknek során két molekula egyesülésével egy viszonylag nagyobb molekula jön létre, egy kisebb molekula lehasadása közben. /2/

Ennek a meghatározásnak az alapján tehát a kondenzációs reakciók esetében két molekula addícióját egy kisebb molekula eliminációja követi,

amikor az elimináció a kondenzációs reakciónak nem feltétele, hanem következménye.

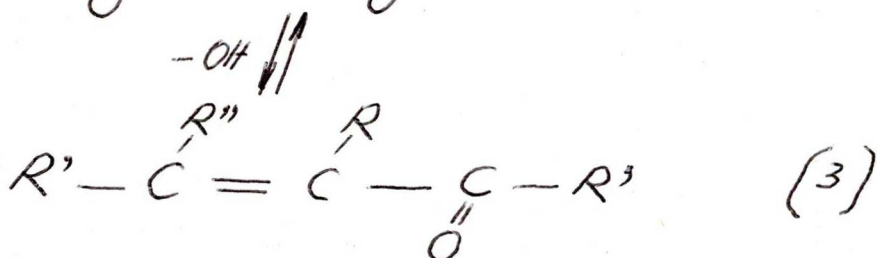
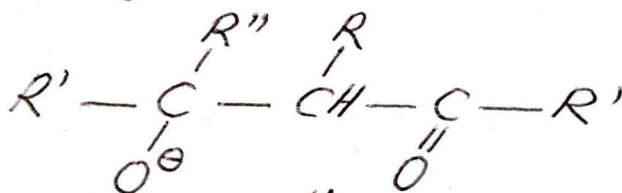
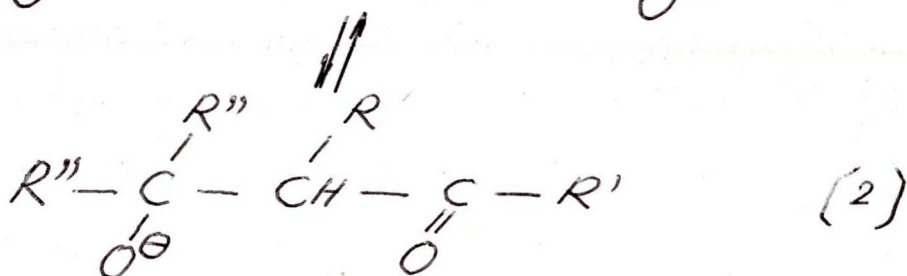
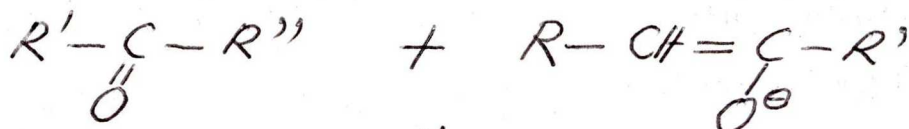
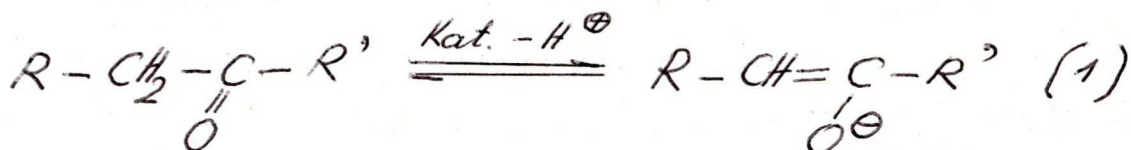
Mivel a kalkonképződés csak katalizátor jelenlétében megy végbe, azért az addíciót egy aktiválási lépés előzi meg, amelyben karbanion keletkezik. Így a kalkonképződés három fő lépése az ionizáció, az addíció és az elimináció.

A reakció általánosságban a következő egyenletekkel írható le:



Látható, hogy a kalkonképződésnél egy új szén-szén kovalens kötés alakul ki, ezért a kalkonképződés a szén-szén kondenzációk közé tartozik, mégpedig ezen kondenzációk jelentős csoportjába, az aldolkondenzációkhoz sorolható.

Az aldolkondenzáció fő reakciólépései a következők:



ahol az R és R' hidrogént illetve alkil vagy aril gyököt jelent, az R'' pedig alkohol vagy aril gyököt.

A fenti reakciómechanizmus alapján az aldolkondenzáció karbonilvegyületek és aktív metilénvegyületek reakciója. A karbonilvegyület aldehid vagy keton és az aktív metilénvegyület is aldehid vagy keton.

Megjegyzem, hogy az aldolkondenzáció esetében

a karbonilvegyület karbonil-komponensnek, az aktív metilént pedig metilen-komponensnek nevezzük. /4/

Ezek a vegyületek azért aktív metilén vegyületek, mert a szomszédos karbonil-csoport elektron-szívó hatása következtében lazított hidrogént tartalmaznak, melyet egy katalizátor - heterolitikus hasítással - proton formájában lehasíthat, s így karbanion marad vissza. Ez lesz tehát az elektron-donor és a reakció első lépése, melyet az aldolkondenzációk esetében ionizációnak hívunk.

A karbonil-komponens szénatomja elektronszegénységét a karbonilcsoport alapállapotú polározottsága okozza, a karbonilcsoport oxigénatomjának a szénatomhoz viszonyított nagyobb elektronnaffinitása miatt, így a komponensben a π -kötés heterolizise a szénatomtól az oxigén felé tartó elektron-áramlásban nyilvánul meg.

A reakció második lépése a keletkezett karbanion és az elektrofil karbonilvegyület addíciója. Az addíció a tulajdonképpeni aldolkondenzáció, ezért az **a l d o l i z á c i ó** nevet kapta. /4/ Az aldolizációban tehát a kötő elektronszám - az ionizációs lépésben keletkezett karbanion szolgáltatja.

Az aldolizáció eredményeként egy beta-hidroxi-oxo-vegyület, egy ugynevezett aldol vagy ketol jön létre. Bizonyos esetekben a ketolképződés a záró lépés.

Az intermediér aldol vagy ketol, illetőleg aldolátja vagy ketolátja a reakció harmadik, eliminációs lépésében $\alpha\beta$ hidrátálódik, illetve hidroxil csoport hasad le. Végtermékként egy alfa-beta telítetlen karbonilvegyület keletkezik.

Mivel a kalkonképződés is a fent említett módon játszódik le, ezért az aldolkondenzáció egyik eseteként tárgyalja az irodalom. /5/

A kalkonképződés, mint már említettem, katalizátor jelenlétében hajtható végre. A kondenzáció lúgos vagy savas katalizátor hatására játszódik le.

A kalkonképződéssel kapcsolatban, a savval katalizált kalkonképződés esetében a karbonil-komponens helyettesítőinek hatását vizsgáltam.

A vizsgálatokat az indokolta, hogy a savkatalízisnél ez a probléma még nem tisztázott.

Kísérleteimben para-helyettesítésű acetofenonok és benzaldehidek kalkonképzését hajtottam végre. Ezen kondenzációs reakciók katalizátoraként 30 %-os, sósavas etanolat használtam.

Ugyancsak a savkatalizált kalkonképződésre gyakorolt helyettesítő hatás további tisztázására vonatkozólag - a szintén 30 %-os sósavas etanolban, mint katalizátor oldatban - nitro-hidroxil és nitro-metoxi acetofenonok és benzaldehid, valamint para-helyettesítésű benzaldehidek kalkonképzési reakcióinak végrehajtása volt a célom.

Végül a luggal katalizált kalkonképződés - nitro-metoxi acetofenonok és benzaldehid, valamint para-helyettesítésű benzaldehid közötti reakcióit vizsgáltam, összehasonlítva az ugyanilyen komponensekkel, ám sósavas katalizátorral végrehajtott reakciók termelési eredményeit.

A kísérletsorozat termelési eredményeiből következtetések levonása egyrészt a két ketonon levő helyettesítő együttes hatására, valamint az aldehid helyettesítők, - továbbá az alkalmazott nitro-hidroxiketonok hidrogén-hidjának befolyására vonatkozó megállapítások és kiértékelések képezték a további feladatokat.

A nitro-metoxi helyettesítésű acetofenonok esetében a lug által katalizált kondenzációs reakciókat, illetve a kondenzációt befolyásoló helyettesítők hatását is vizsgáltam, egyrészt a már említett összehasonlítások végett, másrészt mivel ilyen kísérleteket az irodalom szerint még nem végeztek.

II.

I R O D A L M I E L Ő Z M É N Y E K
=====

1. A KALKONKÉPZŐDÉS

A kalkonképződési kondenzáció aldehid és keton között megy végbe. Az első ilyen komponensekkel végrehajtott aldolkondenzációt Claisen és Schmidt hajtották végre, s így általában az irodalom C l a i s e n - S c h m i d t kondenzációnak nevezi. /1,6/

A kalkonképződés katalizátor jelenlétében hajtható végre. Mivel a katalizátort általában ekvimoláris mennyiségben kell alkalmazni, kondenzálószernek is nevezik.

Az irodalomból kitűnik, hogy elterjedtebb és jobban tanulmányozott reakciók az a l k a l i - k u s katalizátorok jelenlétében végrehajtott aldolkondenzációk.

Különböző szerzők, sokféle lúgot alkalmaztak katalizátorként. A számos alkalmazott lúgos katalizátor közül a leghasznosabbaknak tűntek az alkálifém és alkáli-földfém hidroxidok, különösen a nátrium és kálium hidroxid vízben, vagy vizes alkoholos oldatban. Kiterjedten használják még az alkali és

kaliföldfémek alkoxidjait, főképpen a nátrium-etilátot. Használatosak továbbá a különböző alkalisók, úgymint a karbonátok, foszfátok, cianamidok, amidok, hidridek stb., valamint ioncserélő gyanták /bázikus típusnak/, amino-magnézium-halogenidek, Grignard-reagensek, első és másodrendű aminok stb.

A s a v a s kondenzáló ágens hatására bekövetkező kalkonképződés kevésbé tanulmányozott és tisztázott területe a kondenzációknak.

A sav-katalizátorok általában nem olyan előnyösek a kondenzáció szempontjából, mint a bázisok. Ezért a sav katalizátorokat ritkábban alkalmazzák. Az irodalomban fellelhető adatok szerint leggyakrabban a sósavat használják. Ezenkívül alkalmaznak még kénsavat, cink-kloridot, bór-trifluoridot, alumínium-kloridot stb.

A katalizátorok kiválasztása és koncentrációja igen fontos tényező a kalkonképződés sikeres, illetve jó termelésű végrehajtása szempontjából. Ezen kiválasztás és koncentráció megállapítás, bizonyos mértékig összefüggésben áll a reaktánsok aromás gyűrűinek helyettesítőivel is.

A kondenzációnál használt oldószerek kiválasztása elsősorban a reaktánsok és katalizátor oldhatóságától függ. Lugkatalizátor esetében az etanol, vizes etanol vagy víz - a leghasználatosabb oldó-

szerek. Ezenkívül több esetben éter, benzol, toluol vagy dioxan is alkalmazható.

Sósav katalizátor esetében etanolban, vagy ecetsavas oldószerben hajtható végre a kondenzáció a leg-sikeresebben.

A reakció legkedvezőbb hőmérséklete az oldószer, a katalizátor és a reaktánsok természetétől függően 0° - 60° C között van. Bázissal katalizált reakciók esetében általában 25° - 60° C a kondenzációk számára kedvező hőmérséklet. Sav katalizátorok használatánál többnyire a szobahőmérséklet a legkedvezőbb.

Magas hőmérséklet a mellékreakciók miatt általában kerülendő.

A r e a k c i ó - i d ő a többi reakció-körülménytől függően néhány perc, vagy több óra is lehet.

A reaktánsok aránya általában stöchiometrikus. A benzaldehid felesleg néha jó hatású, különösen a kevésbé reaktív ketonokkal való reakciókban.

2. A LUG ÉS SAV-KATALIZÁLT KALKONKÉPZŐDÉS REAKCIÓMECHANIZMUSA

A lug által katalizált kalkonképződést kinetikailag először C o o m b s vizsgálta. /7/ A 90 %-os etanolban, nátrium-etilát katalizátor jelenlé-

szi, hogy az enolát-anion bázis hatására könnyen képződik a ketonból. A továbbiak során a már két reaktívabb vegyület reakcióját tételezi fel.

A ketonok kisebb reaktivitásuk következtében aldehid és keton között végbemenő aldolkondenzációban mindig mint *m e t i l é n* - komponens hatnak.

A kinetikai vizsgálatok eredménye alapján Coombs kimutatta, hogy a reakció bimolekuláris és a reakciósebesség arányos a reakciókomponensek, valamint az alkalmazott katalizátor koncentrációjával:

$$v = k/\text{acetofenon}/ \cdot / \text{benzaldehyd}/ \cdot / \text{bázis}/$$

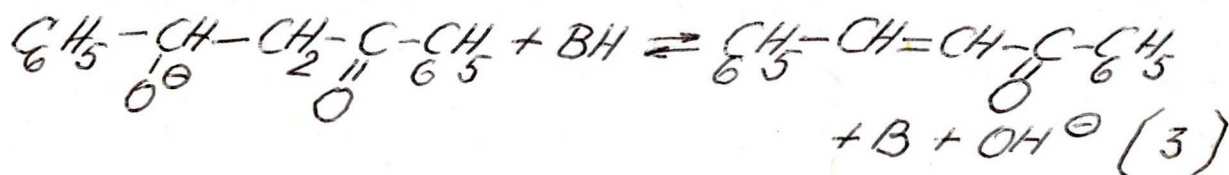
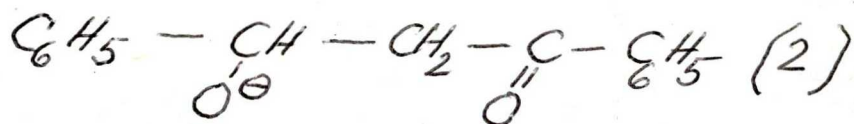
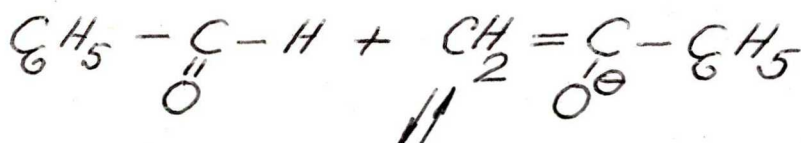
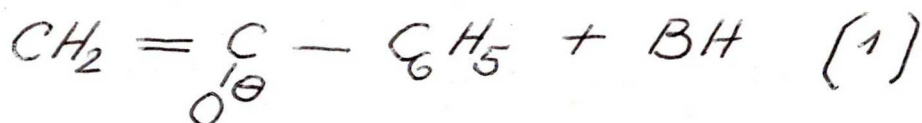
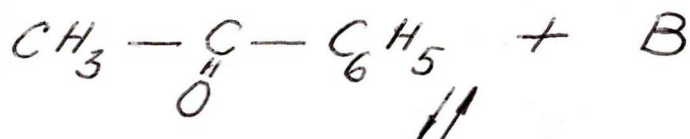
A sebességi egyenlet azt jelenti, hogy a karbanion az acetofenonból gyorsan képződik és vagy a karbanion reakciója az aldehiddel, vagy a dehidratizáció a lassu lépés.

Később Noyce és munkatársai igazolták, hogy a rendmeghatározó az addíciós lépés, a karbanion és az aldehid addíciója. /8/

Gy. Sipos és munkatársai vizsgálataik során - az 5-nitro-2-hidroxil acetofenonnak benzaldehyddel és 4-nitro-benzaldehyddel végbemenő kondenzációjára vonatkozólag - megerősítették Coombs és Noyce előző megállapításait. A fent választott keton kinetikai vizsgálatok céljaira kiválóan alkalmas,

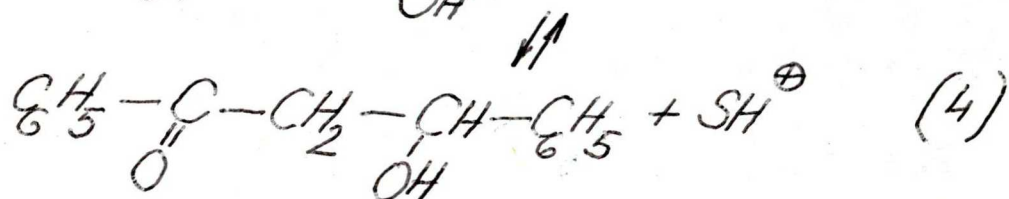
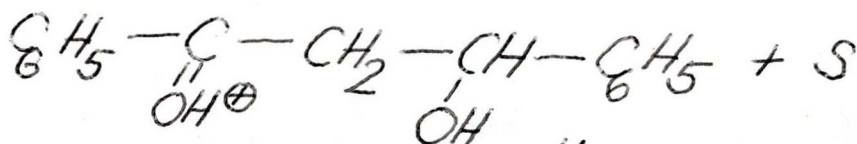
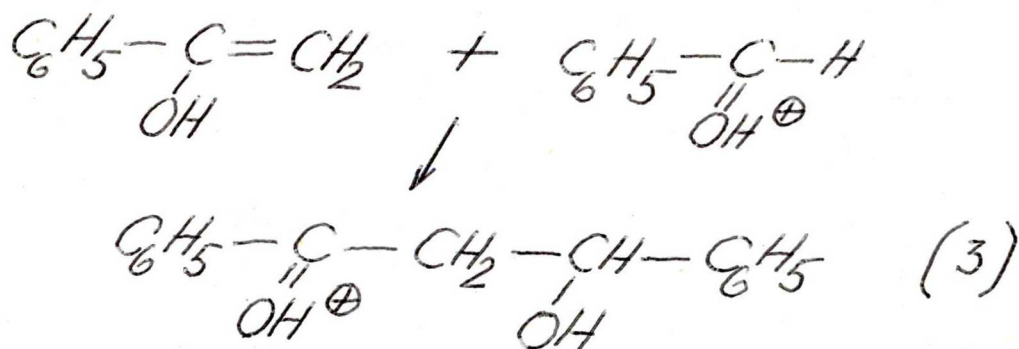
mert kondenzációjánál könnyen lehet olyan körülményeket biztosítani, melyek között a változatlan aldehid és keton oldatban marad és csak a képződött kalkon válik ki, tehát a kondenzáció lefolyása egyszerű súlyméréssel nyomon követhető. /9/

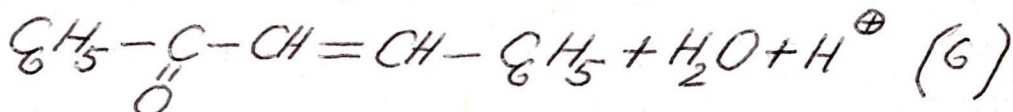
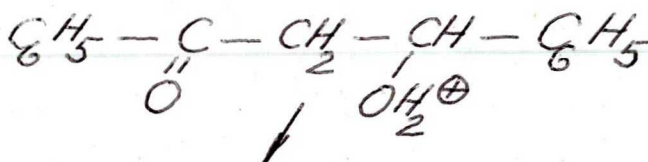
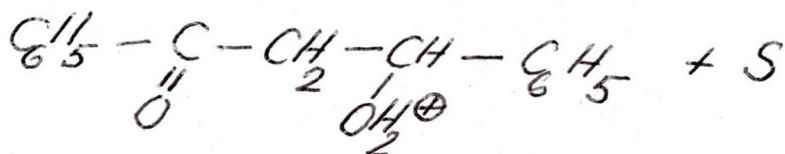
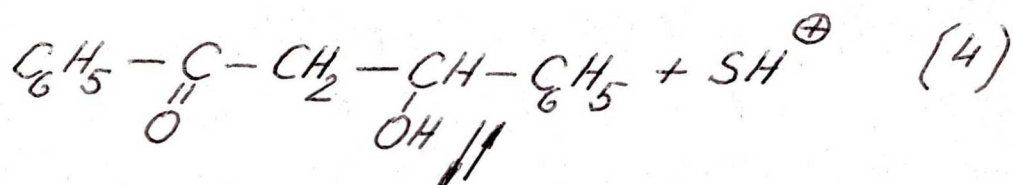
Coombs reakciómechanizmus javaslatának fő hibája, hogy a második és harmadik lépést irreverzibilisnek tünteti fel, jóllehet több kutató kimutatta a reakciók reverzibilitását olyan oldószerekben mint a víz vagy az etanol, melyek szintén szolgáltatnak protont. Ezeket a tényeket figyelembe véve, az aldolkondenzáció általánosan elfogadott mechanizmusának mintájára, Walker és Noyce munkája alapján /8,10/, a lúg által katalizált kalkonképződés mechanizmusa a következő lehet.



A sav-katalizált kalkonképződés kinetikai vizsgálataival N o y c e /11/ foglalkozott. Vizsgálatait jégecetben, kénsav kondenzálószer jelenlétében, acetofenon és benzaldehid kalkonképzése kapcsán végezte.

A vizsgálati eredményekkel összhangba hozható reakciómechanizmus feltételezése, mellyel a kondenzáció belső mechanizmusát igyekeztek tisztázni és amely szerint a reakció lefolyása az aldolkondenzációval analóg folyamat, a következő:





Noyce megállapította, hogy a reakció sebessége arányos a reaktánsok koncentrációjával és a Hammett féle /11/ savassági funkcióval /H₀/ . A reakció kinetikailag elsőrendű mindkét reaktásra vonatkozólag. A bruttó reakció bimolekuláris, mert a rendmeghatározó lépés az acetofenon enol formájának és a protonált benzaldehidnek az addíciója.

3. A HELYETTESÍTŐK KONDENZÁCIÓT BEPOLYÁSOLÓ HATÁSA

A helyettesítők jelenléte a reaktánsokban elektroneltolódást okoz. A szubsztituensek hatása

azonban igen összetett, jellegüktől és helyüktől főggően különböző hatást gyakorolnak a reakciók lefolyására, elősegítik vagy hátráltatják a kondenzációt.

2./ A helyettesítők hatásával kapcsolatban, a l u g katalizált kondenzáció esetében Coombs k i n e t i k a i vizsgálatai kimutatták, hogy úgy a benzaldehid, mint az acetofenon para-metoxi helyettesítője csökkenti, a para-klór helyettesítő pedig növeli a reakció sebességét a helyettesítetlen acetofenon és benzaldehid reakciójának sebességéhez viszonyítva. /7/ Megjegyzendő azonban, hogy az aldehid komponens helyettesítői számottevően befolyásolták a reakciót mint a keton helyettesítői, miáltal úgy tűnik, hogy a benzaldehid komponens helyettesítőinek van döntő befolyása a reakció sebességére. /7/

Gy. Sipos és munkatársai vizsgálataik során ugyancsak megállapították, hogy a benzaldehid 4-klór, valamint 4-nitro helyettesítője is növelte a reakció sebességet /9/. Ezen megismételt vizsgálatokat azért végezték, mert Coombs csak közelítő és becsült reakció konstanst és aktiválási energia-értékeket adott meg az ace-

tofenonok és a 4-klór benzaldehid reakciójára vonatkozólag.

A helyettesítők kondenzációt befolyásoló hatására vonatkozólag a kinetikai vizsgálatok szerint, úgy látszik, hogy az elektronvonzó helyettesítők növelik, az elektron-küldő csoportok pedig csökkentik a reakció sebességét. Ez a jelenség érvényes a lug katalizált kondenzációban mind az aldehid, mind a keton komponensre vonatkozólag.

Schraufstatter /12/ a kalkonképződés kinetikai vizsgálatából azt a következtetést vonta le, hogy az acetofenon-komponens **j e l l e - g e** döntő a kondenzációs reakciók sebessége szempontjából. Megállapítja, hogy az aldehid komponens halogénezése és különösen nitrálása jelentősen növeli a reakció sebességét, valamint a termelést, de a hatás sokkal kisebb, mintha az acetofenon-komponensben történik meg a halogén-atom, illetőleg a nitro csoport bevezetése.

Ingold /13/ a helyettesítők reakcióra gyakorolt hatásával kapcsolatban megállapítja, hogy nem sok szisztematikus munka található a szerkezetváltozásnak az aldolizáció sebességére és egyensúlyára gyakorolt befolyásával kapcsolat-

ban. A szubsztituenek poláris hatása az ad-
 duk molekulában valószínűen nagyon komplikál-
 tak, mivel azok a helyettesítők, amelyek az ad-
 duk antionjának keletkezésére kedvezők, csak-
 konzik az antion reaktivitását, amikor már az
 antion létrejött. Ingold szerint tehát a helyet-
 tesítők hatása a reakció különböző szakaszaiban
 nem azonos.

T. Széll /14/ nitro-hidroxil-acetofenonok és
 benzaldehid kondenzációját vizsgálva megállá-
 pítja, hogy a vizsgált nitro-hidroxil-ketonek
 esetében a jó formálás oka az acetofenon-kompo-
 nens elektronvonzó nitro csoportja.

Az aldehid komponens elektronkiváló helyet-
 tesítők közül - elméleti megfontolások szerint -
 a m e t a helyzeti elektronkiváló helyette-
 sítők találják a kondenzációt a l e g k ö -
 v e b b e , mivel elektronvonzó hatásuk,
 helyzetükkel fogva kevésbé érvényesülhetnek,
 mint az orto és para helyzetben. Erre vonatko-
 zólag kiterjesztett adatok bizonyították /15/, hogy
 még a szubsztituált benzaldehid bizonyos
 körülmények között reakcióba lép, ugyanilyen
 körülmények között nem sikerült reakcióra kés-
 tetni a 2-, 3- és 4-hidroxil benzaldehideket.
 Készült a hidroxil helyettesítés, a benzalde-

hid komponensnél gátolja a kalkonképződést. A benzaldehid komponens hidroxil helyettesítőjének - mint elektronküldő helyettesítőnek - reakciót gátló hatása, legkevésbé érvényesül a 3-hidroxi-benzaldehiddel végrehajtott kondenzációknál, míg a 2- és 4-hidroxi benzaldehid erősen gátolja, több esetben meg is gátolja, illetve akadályozza a kondenzációt. Az aldehid komponens 4-es helyére bevitt elektronvonzó szubsztituensek a kalkonképződés sebességét növelik, amit már Coombs és Evans vizsgálatai is igazoltak.

A rendelkezésre álló kinetikai kísérleti adatok azonban nem elegendők ilyen általános érvényű következtetések levonásához, ezért fontosak azok a preparatív kísérletek is, amelyek célja a helyettesítők reakciót befolyásoló hatásának tisztázása.

A nagyszámu preparatív vizsgálat alapján már biztonsággal megállapítható, hogy elektronvonzó helyettesítők valóban elősegítik, elektronküldők pedig gátolják a reakciót. /16/

Dhar /17/ végzett először termelésen alapuló vizsgálatot úgy az acetofenon, mint a benzaldehid-komponens hidroxil-helyettesítőjének befolyásoló szerepére vonatkozólag. Vizsgálatai

szerint akár az egyik, akár a másik reagáló molekulában lévő hidroxil-csoport akadályozza leginkább a kalkonképződést, ezért a csak hidroxil, illetőleg elektronküldő csoportot tartalmazó kalkonok előállításához rendkívüli erő-lyes körülményekre van szükség.

Klinke /18/ kísérleteiből lényegében ugyan-ez állapítható meg. Az említett szerzők 50-60 %-os lug koncentrációval tudták csak sikeresen végrehajtani a reakciókat.

T. Széll /16/ különböző nitro, nitro-hidroxi-acetofenonok és helyettesített benzaldehyde-k közötti kondenzációs reakciók termelési adatai, valamint irodalmi adatok alapján megállapította, hogy az a c e t o f e n o n helyettesítői a következő sorrendben segítik elő a kondenzációt:

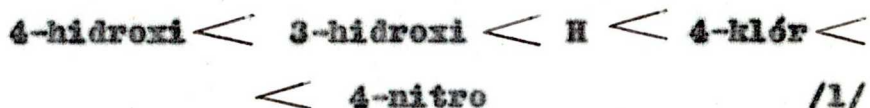
3-nitro < 4-nitro < 2-nitro	/1/
2- és 4-hidroxi < 3-hidroxi	/2/
3-nitro-4-hidroxi < 3-hidroxi < 5-nitro-2-hidroxi < 4-nitro-2-hidroxi < 6-nitro-3-hidroxi	/3/

A fenti sorrendet azt az elméletileg is elvárható eredmény igazolja, hogy az orto és para-helyzetű nitro-csoportot tartalmazó acetofenonok előnyösebbek a kondenzáció számára,

mint a meta-nitro acetofenonok.

A sorrend egyben rámutat arra is, hogy a ketonok reaktivitását a karbonil és a hidroxil csoport közötti erősebb hidrogén-kötés kedvezőtlenebbül befolyásolja mint a nitro és a hidroxil-csoport közötti gyengébb hidrogén-híd kötés. /19/

Az aldehid-komponens helyettesítőinek hatására vonatkozó vizsgálatok alapján a következő - kondenzációt elősegítő - sorrendet lehet felállítani: /16/



3.1 A sav által katalizált kondenzációs reakciók acetofenon - komponensének helyettesítési hatásával foglalkozó egyetlen közleményben Lyle és Paradis /20/ megállapították, hogy a kondenzáció legsikeresebb abban az esetben, ha az acetofenon komponens elektronvonzó csoportot tartalmaz.

Eszerint az acetofenon-komponens helyettesítőinek reakciót befolyásoló hatása - sav katalizátor alkalmazása esetén - a z o n o s a helyettesítők lug katalizátorok jelenlétében megállapított hatásával.

A savval és luggal katalizált kondenzációk eredményei azt mutatják, hogy a benzaldehid legelőnytelenebb - para - helyzetű hidroxil helyettesítője n e m ugyanolyan hatással befolyásolja a reakciókat a sav és a lug katalizálta kondenzációkban. Ugyanis a sav katalizátorral végrehajtott kondenzációk során a benzaldehid para-helyzetű hidroxil csoportja e l ő n y ő s helyettesítőnek bizonyult.

Noyce kinetikai vizsgálatok alapján megállapította, hogy a benzaldehid helyettesítők közül az elektron küldők, nevezetesen a para-metoxi helyettesítő növeli leginkább a kondenzáció sebességét. Kisebb a para-klór szubsztituens reakciósebességet növelő hatása és legkisebb a para-nitro helyettesítő. /21/

Eszerint a sav katalizált kalkonképződés esetében ezen megállapítások, valamint az előzőekben említett irodalmi tények alapján a benzaldehid elektron küldő helyettesítői k e d - v e z ő e n befolyásolják a kondenzációt.

Az acetofenon helyettesítőivel kapcsolatban Sipos és Széll /22, 16./ adatai alapján a következő kondenzációt elősegítő helyettesítő sorrend adható meg:

4-nitro < 4-nitro-2-hidroxi < 3-nitro-4-hidroxi

Az eddig végzett preparatív és kinetikai vizsgálatok eredményeit összesítve, T. Széll /16/ a benzaldehid-komponens helyettesítőinek kondenzációt elősegítő hatására vonatkozólag a következő sorrendet adta meg:

4-nitro < halogen < 4-H <
< 4-metoxi és 4-hidroxi

III.

KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS
=====

ÉRTÉKELÉSÜK
=====

A különböző szubsztituenseknek a kalkonképződésre gyakorolt hatása az irodalmi adatok alapján, a lug által katalizált kalkonképződéssel kapcsolatban ismert.

A sav katalizátorok esetében az aldehid helyettesítők hatása ismert. Az acetofenon komponens helyettesítőinek reakciót befolyásoló hatása sokkal kevésbé ismert. Erre vonatkozólag végeztem vizsgálatokat. /22/

A savval katalizált kalkonképződésben szereplő komponensek helyettesítőinek hatásáról szóló, az irodalmi előzményekben tett megállapítások képezik az alapját, a sokkal átfogóbb és részletesebb vizsgálatokat igénylő probléma megoldásának, amely e munka főtárgyát képezik, mintán kétségtelenül fennáll a további vizsgálatok elvégzésének szükségessége.

Kalkonképzési kísérleteinket a következő benz-

aldehidekkel és acetofenonokkal hajtottuk végre:

Benzaldehidek:

Benzaldehid

4-nitro-benzaldehid

4-klór-benzaldehid

4-metoxi-benzaldehid

4-hidroxi-benzaldehid

4-metil-benzaldehid

Acetofenonok:

4-nitro-acetofenon

4-klór-acetofenon

4-metoxi-acetofenon

4-hidroxi-acetofenon

4-metil-acetofenon

Acetofenon

Kísérleteinkben a reakcióidőt - két reakció-sorozatban - öt, illetve két órának választottuk.

Összehasonlítva a termelési eredményeket látható /I. TÁBLÁZAT/, hogy a két órás reakciók általában kisebb termelést eredményeztek. Természetesen fennáll annak a lehetősége, hogy a jó termeléssel lejártszódó két-órás reakciók is maximális átalakulást adjanak; azonban a kis termeléssel lejártszódó reakciók miatt rövidebb reakcióidőt nem volt célszerű választani. Ezek szerint a két-órás reakció idők alatt végbement kondenzációk termelési

eredményeinek összehasonlítása adja a legreálisabb alapot a helyettesítők hatására vonatkozólag.

A termelési eredmények alapján a benzaldehid helyettesítők közül a para-nitro szubsztituens adta a legalacsonyabb termeléseket. A többi aldehid helyettesítő minden esetben jobb termelést adott.

Ennek alapján megállapítható, hogy az aldehid helyettesítők közül a para-nitro helyettesítő bizonyult a legkedvezőtlenebbnek.

A többi aldehid helyettesítő közül a para-nitro benzaldehidet a para-klór-benzaldehid követi.

Jóval nagyobbak a termelési eredmények, ha aldehid komponensként para-metoxi, para-hidroxi és para-metil benzaldehidet alkalmazunk. Ebből már következtethető, hogy az elektron - v o n z ó para-nitro és parakloró helyettesítők kedvezőtlenek, az elektron - k ü l d ő helyettesítők pedig kedvezőek a kondenzációra.

Az elektron-küldő helyettesítők közül a para-metoxi, para-hidroxi és para-metil csoportok, a termelések alapján, közel azonos hatásúak. Megállapítható, hogy a para-hidroxi helyettesítő - egy eset kivételével /para-nitro-acetofenonnal/ - minden kísérletnél jobb termelést adott, mint a para-metil szubsztituens. Így az elektron-küldő helyettesítők között a para-hidroxi helyettesítő a legkedvezőbb, mivel csak egy esetben jobb - a para-

I. T Á B L Á Z A T

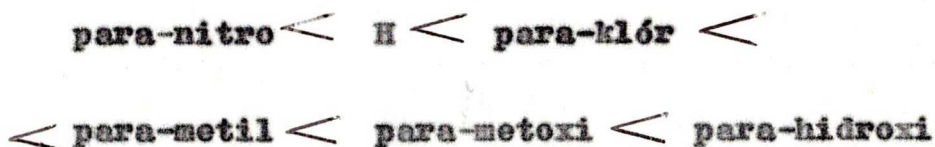
%-ban kifejezett termelési eredmények

- Benzaldehyd

Reakció komponensek		4-nitro		4-klór		4-metoxi		4-hidroxi		4-metil		benz- aldehid	
- acetofenon	reakcióidő (óra)	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2
	para-nitro	20	13	71	55	80	76	68	45	86	75	60	40
	para-klór	12	10	67	33	66	50	84	83	82	74	41	20
	para-metoxi	-	-	26	23	43	36	72	71	46	60	29	11
	para-hidroxi	-	-	40	30	78	72	82	78	78	58	43	19
	para-metil	13	9	57	34	48	33	55	41	53	24	38	29
	acetofenon	12	4	21	8	39	28	81	51	46	10	36	26

nitro-acetofenonnal képzett kalkonban - a para-metoxi-benzaldehid termelése.

Végeredményben tehát a benzaldehid para-helyettesítői a következő sorrendben segítik elő a kondenzációt:



A fenti sorrendben meglepő, hogy a para-klór-benzaldehid jobb termelési eredményeket ad, mint a szubsztituálatlan benzaldehid. Ennek a jelenségnek egyik magyarázata az lehet, hogy a benzaldehiddel alkotott kalkonok hajlamosak - sósavas közegben - sósav addícióra és így az addíciós vegyületek olaj jellege miatt az anyalugban maradnak, kalkon veszteséget okozva.

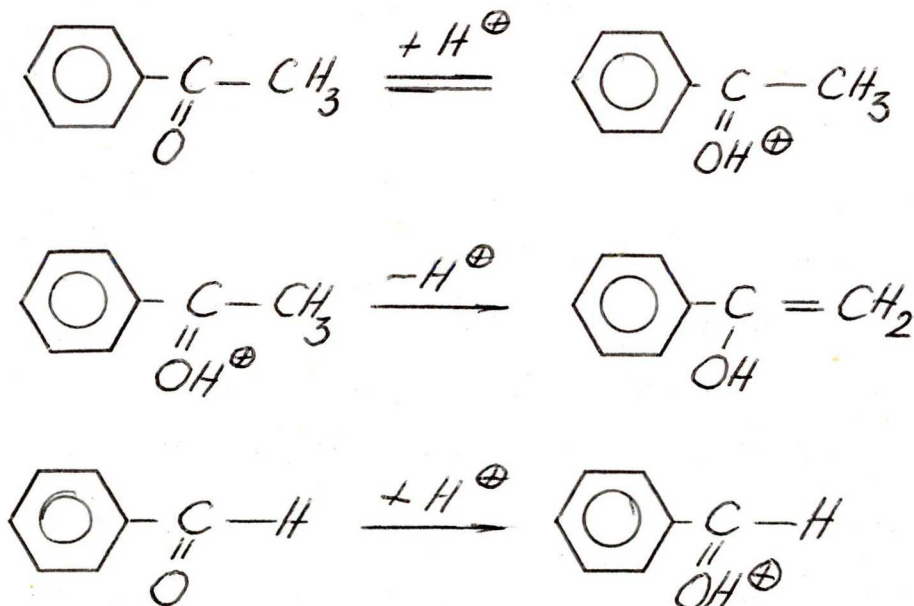
Másik lehetséges magyarázata a para-klór benzaldehiddel előállított kalkonok n a g y o b b termelési százalékot adó reakciónak - viszonyítva a szubsztituálatlan benzaldehiddel elért eredményekhez - az, hogy a para-klór-benzaldehid kalkonképzési reakcióiban a klór helyettesítő + M-hatása érvényesül az alkalmazott reakciókörülmények között.

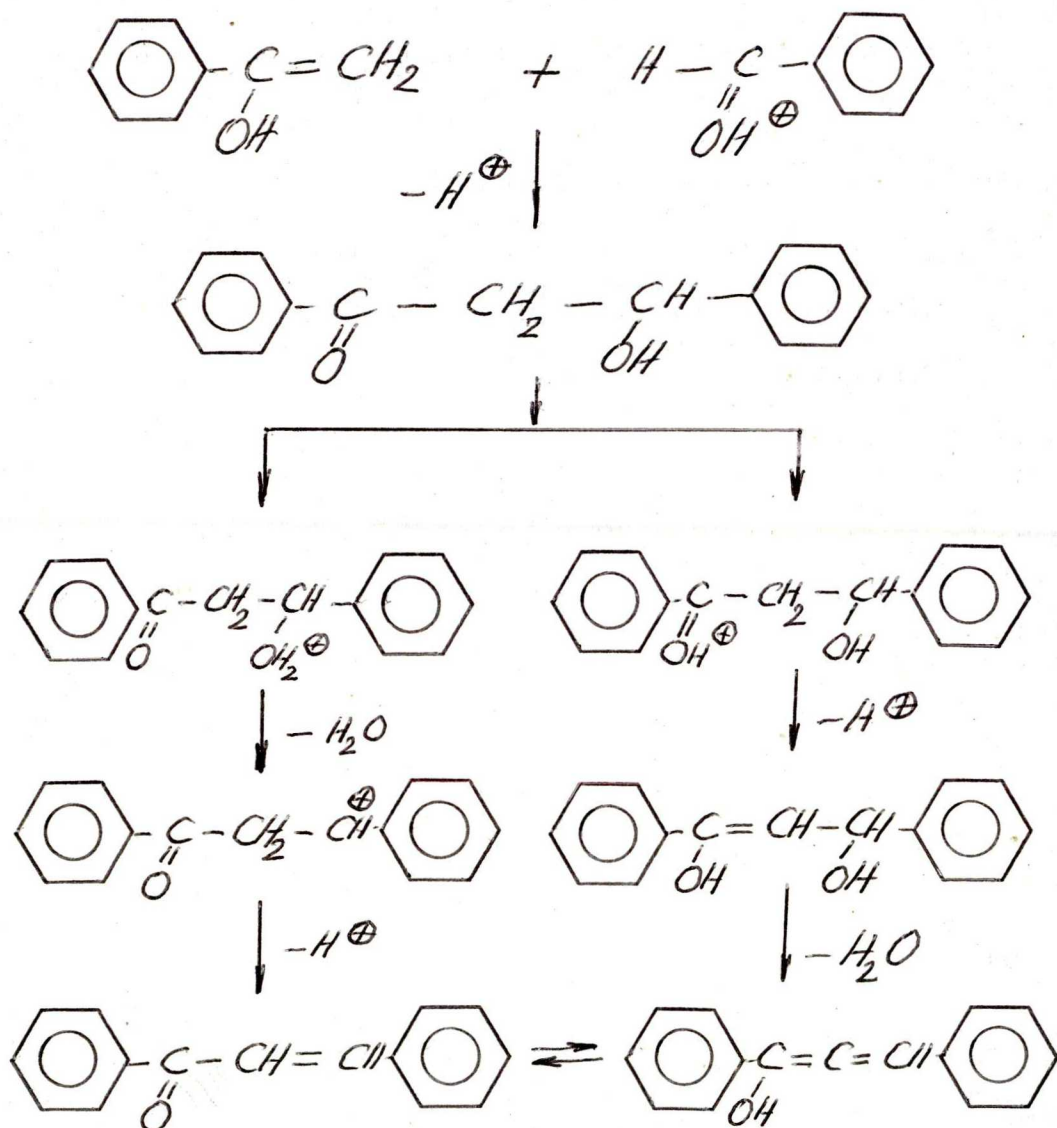
A benzaldehid helyettesítők hatása tehát, sósavas közegben ellentétes a lugos kondenzációban tapasztalt helyettesítő hatással. Ennek az ellenté-

tes hatásnak a magyarázatára Noyce feltételezi, hogy az elektron-küldő helyettesítők növelik a benzaldehid bázicitását az aldolizációs lépésben. A bázicitás növekedése következtében növekszik az aldehid protonált sójának a koncentrációja, ami eltolja az egyensúlyt az intermedier ketol képződésének irányába és így nő az aldolizációs lépés sebessége.

A fent említett magyarázatokon kívül még abban is látom az elektron-küldő helyettesítők kedvező hatását, hogy ezek megkönnyítik a hidroxil-ion leszakadását a kondenzáció utolsó lépésében.

A helyettesítők hatásának indokaihoz a következő reakció mechanizmus adott alapot:





Az acetofenon komponens helyettesítőinek hatására vonatkozólag, ugyancsak az I. Táblázatban foglalt termelési eredmények alapján következtethetünk.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a para-nitro-acetofenon két kivételtől eltekintve /a para-metoxi-acetofenon, para-metoxi-benzaldehiddel

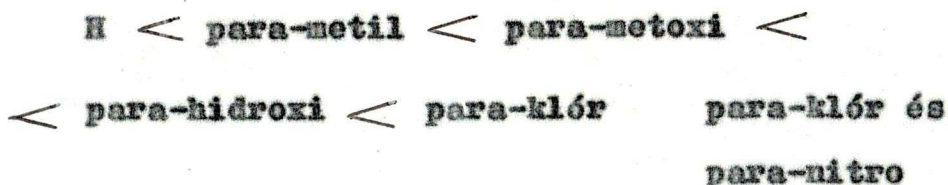
és a para-hidroxi-acetofenon para-hidroxi-benzaldehiddel/ a legjobb termelést adja.

A para-nitro-acetofenon után a para-klór-acetofenonnal végrehajtott kondenzációk termelési eredményei a legjobbak egy kivétellel /para-hidroxi-acetofenon és a para-metoxi-benzaldehid reakciója/.

Ezek szerint megállapítható, hogy az acetofenon elektron-vonzó helyettesítői befolyásolják kedvezően a kalkonképződést.

Az elektron-küldő helyettesítőkkel ellátott acetofenonok között a para-hidroxi-acetofenon adja a legjobb termeléseket, utána a para-metoxi-acetofenon következik, majd a para-metil-acetofenon.

Meglepő, hogy a helyettesítetlen acetofenonokkal megy végbe a kalkonképződés a legrosszabb kitermeléssel. Ennek magyarázata megint csak az acetofenonnal képződött kalkonok sósavas-addíciójával magyarázható. A kitermelési eredmények alapján megállapítható, hogy az acetofenon komponens szubsztituensei a következő sorrendben segítik elő a kalkonképződést:



A II. TÁBLÁZAT foglalja össze a fenti kompo-

nensekkel képzett kalkonokat, megadva a számított
illetve talált analitikai adatokat, valamint az
irodalomban található és kísérletünkben kapott ol-
vadásponthoz.

II. T Á B L Á Z A T

Savval katalizált kalkon képződmények

K a l k o n	mol. súly	Szén		hidrogén		nitrogén		Olvadáspont	
		szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	tal.	irodalmi
4'-4 dinitro	298,2	-	-	-	-	9,3	9,5	209	209
4'-nitro-4-klór	287,7	-	-	-	-	4,8	5,0	165	164
4'-nitro-4-metil	267,2	-	-	-	-	5,2	5,3	166	168
4'-nitro-4-hidroxi	269,2	-	-	-	-	5,3	5,3	202	202
4'-nitro-4-metoxi	283,2	-	-	-	-	4,9	4,8	180	179
4'-klór-4-nitro	287,6	-	-	-	-	4,8	5,0	163	164
4'-4-diklór	277,0	65,0	65,2	3,6	3,7	-	-	157	157
4'-klór	242,6	72,2	72,2	4,5	4,6	-	-	98	98
4'-klór-4-metil	256,7	74,8	74,6	5,1	5,3	-	-	161	165
4'-klór-4-hidroxi	258,6	69,6	69,6	4,2	4,4	-	-	178	174
4'-klór-4-metoxi	272,7	70,4	70,4	4,8	4,9	-	-	125	128
4-nitro	253,2	-	-	-	-	5,5	5,7	164	162
4-klór	242,6	72,2	72,4	4,5	4,8	-	-	116	116
4-metil	222,2	86,4	86,3	6,3	6,1	-	-	85	90-101
4-hidroxi	224,2	80,3	80,4	5,2	5,4	-	-	185	183
4'-metil-4-nitro	267,2	-	-	-	-	5,2	5,5	160	163
4'-metil-4-klór	256,7	74,8	74,6	5,1	5,2	-	-	124	122
4'-metil	268,1	86,4	86,6	6,3	6,5	-	-	96	96
4'-dimetil	254,2	86,4	86,6	6,8	6,7	-	-	123	129
4'-metil-4-hidroxi	252,1	80,6	80,7	5,9	5,7	-	-	160	-
4'-metil-4-metoxi	238,2	76,1	80,6	6,3	6,4	-	-	98	91-126
4'-hidroxi-4-klór	272,7	75,5	69,8	4,2	4,4	-	-	190	190
4'-hidroxi	254,2	80,9	80,4	6,0	6,1	-	-	176	177
4'-hidroxi-4-metil	240,2	80,6	80,6	5,5	5,6	-	-	193	143
4'-4-dihidroxi	238,2	70,4	70,3	6,3	6,4	-	-	203	203
4'-hidroxi-4-metoxi	224,2	75,5	75,8	5,9	5,7	-	-	189	187
4'-metoxi-4-klór	272,7	70,4	70,3	4,8	4,9	-	-	129	131
4'-metoxi	238,2	80,6	80,8	5,9	5,7	-	-	106	108
4'-metoxi-4-metil	257,1	80,9	80,7	6,3	6,4	-	-	117	126
4'-metoxi-4-hidroxi	254,2	75,5	75,8	5,5	5,6	-	-	184	188
4'-4-dimetoxi	268,1	76,1	76,3	6,0	6,1	-	-	107	97-103

1. S A V - KATALIZÁLT KONDENZÁCIÓK

a/ NITRO-HIDROXI ACETOFENONOK ÉS PARA HELYETTESÍTÉSŰ BENZALDEHIDEK KONDENZÁCIÓJA

A savval katalizált kalkonképződést elősegítő, illetve kondenzációt gátló helyettesítők hatását jobban megvilágítandó vizsgálatok érdekében - különböző nitro-hidroxi-acetofenonokkal és para helyettesítésű benzaldehidekkel végeztünk kísérleteket. /23/

Ezen kísérletek eredményeként több, az irodalomban le nem irt, vagy sósavas katalizátorral elsősí izben előállított kalkont sikerült készíteni.

A kísérleteket a következő benzaldehidekkel és acetofenonokkal hajtottuk végre:

Benzaldehidek:

Benzaldehyd

4-nitro-benzaldehyd

4-klór-benzaldehyd

4-hidroxi-benzaldehyd

4-metoxi-benzaldehyd

4-metil-benzaldehyd

Acetofenonok:

3-nitro-4-hidroxi-acetofenon

5-nitro-2-hidroxi-acetofenon

4-nitro-2-hidroxi-acetofenon

2-nitro-3-hidroxi-acetofenon

4-nitro-3-hidroxi-acetofenon

6-nitro-3-hidroxi-acetofenon

A fenti komponensekkel alkotott kalkonok termelési adataiból / III. TÁBLÁZAT / megállapítható, hogy a b e n z a l d e h i d helyettesítői közül a para-nitro csoporttal szubsztituált benzaldehid adta a legalacsonyabb termelési százalékokat.

A többi aldehid helyettesítő, majd minden esetben - kivéve a para-hidroxi-benzaldehid, 5-nitro-2-hidroxi és 2-nitro-3-hidroxi-acetofenonnal alkotott kalkonokat - n a g y o b b termelést adott, mint a para nitro helyettesítő.

Megállapítható tehát, hogy ezen kísérleteknél is a benzaldehid helyettesítők közül a para-nitro helyettesítő a legkedvezőtlenebb. Analóg megállapítást tettem a para-helyettesítésű acetofenonok és para helyettesítésű benzaldehidek kondenzációjával kapcsolatban is.

A többi aldehid szubsztituens közül a parametil, para-klór, para-hidroxi helyettesítő, valamint a helyettesítetlen benzaldehid, megközelítőleg azonos termelési eredményeket adtak.

Meglepő, hogy az elektron-vonzó para-klór he-

III. T Á B L Á Z A T

Savval katalizált kalkonképződés %-ban kifejezett termelési eredményei

- Benzaldehyd

Reakció komponensek		benz- aldehid	4-nitro	4-klór	4-hidroxi	4-metil	4-metoxi
- acetofenon	3-nitro-4-hidroxi	56	11	62	81	58	77
	5-nitro-2-hidroxi	6	10	10	-	-	32
	4-nitro-2-hidroxi	29	-	13	10	37	56
	2-nitro-3-hidroxi	48	6	56	-	56	45
	4-nitro-3-hidroxi	82*	19*	60*	11*	71*	81
	6-nitro-3-hidroxi	11	-	-	44	-	48

A * jelölt vegyületek eddig nem ismert, először általunk előállított kalkonok

lyettesítő, jóval nagyobb termelési eredményt adott mint az elvárható volt, egy esetben pedig /a 2-nitro-3-hidroxi-acetofenonnal/ megelőzte a többi elektronküldő helyettesítőkkel elért eredményeket is.

A legjobb kitermelést a para-metoxi helyettesítővel érték el. Következésképpen a fenti megállapítások alapján, a benzaldehid komponens para helyettesítői a következő sorrendben segítik elő a kondenzációt:

para-nitro < para-metil, para-klór, para-hidroxi,

benzaldehyd < para-metoxi

A keton komponens helyettesítőinek hatásáról szintén a III. Táblázat szolgáltat adatokat.

Az 5-nitro-2-hidroxi és a 6-nitro-3-hidroxi-acetofenonok, két kivétellel a 6-nitro-3-hidroxi esetében /a 4-hidroxi és a 4-metoxi benzaldehiddel/ és egy kivétellel az 5-nitro-2-hidroxi esetében /a 4-metoxi benzaldehiddel/ - a legkisebb termelési eredményeket adták.

A határozottan nagyobb eredményeket a 4-nitro-2-hidroxi-acetofenon, egy kivétellel, a 4-nitro-benzaldehiddel alkotott kalkonnál.

A legjobb eredményeket a 3-nitro-4-hidroxi és a 4-nitro-3-hidroxi-acetofenonnal kaptuk. Ez utóbbi

egy kivétellel /a 4-OH-benzaldehiddel/, a termelés szempontjából a legkedvezőbbnek bizonyult. Ezeket a kalcinokat elsőízben mi állítottuk elő.

Ezek szerint megállapítható, hogy az alkalmazott különböző helyettesítésű acetofenonok között a legjobb kitermelést a 4-nitro-3-hidroxi acetofenon komponensekkel lehetett elérni. Ebből kiviláglik, hogy az ortó csoportot nem tartalmazó acetofenonokkal végzett kondenzációk a legjobbak a kitermelés szempontjából.

Miután a benzaldehid-komponensek is mind para helyzetű helyettesítőket tartalmaztak, így leszögezhető, hogy az ortó-helyzetű nitro és hidroxi csoportot nem tartalmazó acetofenonok adják a para-helyettesítésű benzaldehidekkel a legjobb termelési eredményeket.

A kitermelési eredmények alapján tehát megállapítható, hogy az acetofenon komponens szubsztituensei a következő sorrendben segítik elő a kondenzációt:

6-nitro-3-hidroxi és 5-nitro-2-hidroxi <
< 4-nitro-2-hidroxi < 2-nitro-3-hidroxi <
< 3-nitro-4-hidroxi és 4-nitro-3-hidroxi

Ez a sorrend rávilágít arra is, hogy az ace-

tofenonok reaktivitását kedvezőbben befolyásolja a nitro és hidroxil csoport közötti gyengébb hidrogén-híd kötés, mint a karbonil és hidroxil csoport közötti erősebb hidrogén kötés.

Különösen alátámasztja ezt a megállapítást a 6-nitro-3-hidroxil-acetofenon esete, ahol egyáltalán nincs hidrogén-híd a nitro és hidroxil csoportok között.

**b. / NITRO-METOXI ACETOFENONOK ÉS PARA-
HELYETTESÍTÉSÜ BENZALDEHIDEK KON-
DENZÁCIÓJA**

A különböző helyettesítők kalkonképződésre gyakorolt hatásának jobb megismerése érdekében - több nitro-metoxi helyettesítésű acetofenonnal és para-helyettesítésű benzaldehiddel, mint reakciókomponensekkel végeztünk kondenzációs reakciókat. /24/

Minden esetben új, ismeretlen kalkon előállításáról volt szó. A kísérletek, mérések kivitelezésekor, az előzőekben említett módon jártunk el. Néhány esetben szükséges volt a kitermelés érdekében lényegtelen módosításokat végrehajtani, ezek azonban a feltételek érvénybemaradását nem befolyásolták és természetesen az összehasonlíthatóság kritériuma is változatlan érvényben maradt.

Kísérleteinkben az öt órás reakcióidőt választottuk. Ez a reakcióidő adta a kondenzációs termelés összehasonlítására a legreálisabb alapot.

Komponensekként a reakció végrehajtásához, a következő helyettesített benzaldehideket és acetofenonokat használtuk:

Benzaldehydekek:

4-nitro-benzaldehyd

Benzaldehyd

4-klór-benzaldehyd

4-hidroxi-benzaldehyd

4-metoxi-benzaldehyd

4-metil-benzaldehyd

Acetofenonok:

2-nitro-3-metoxi-acetofenon

4-nitro-3-metoxi-acetofenon

6-nitro-3-metoxi-acetofenon

3-nitro-4-metoxi-acetofenon

4-nitro-2-metoxi-acetofenon

5-nitro-2-metoxi-acetofenon

A IV. TÁBLÁZAT-ban foglalt termelési eredmények alapján a következő megállapítások váltak lehetségesek: a benzaldehyd helyettesítőknél ismét a 4-nitro-csoport bizonyult általában a legkedvezőtlenebbnek, kivéve a 4-nitro-2-metoxi-acetofenonnal alkotott kalkont, melynek termelési eredménye az összes alkalmazott acetofenonok között a legeredményesebbnek bizonyult.

A többi aldehyd helyettesítő közül a 4-hidroxi csoport következik, majd minden esetben a 4-metil

IV. T Á B L Á Z A T

Savval katalizált kalkonképződés %-ban kifejezett termelési eredmények

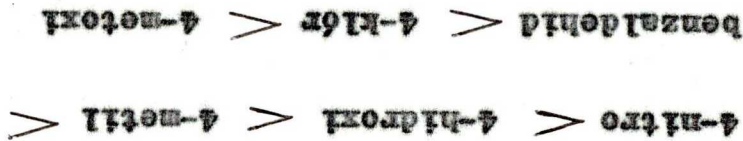
-Benzaldehyd

Reakció komponensek		4-nitro	4-klór	benz aldehid	4-hidroxi	4-metil	4-metoxi
-acetofenon	2-nitro-3-metoxi	8	31	59	22	26	55
	4-nitro-3-metoxi	50	79	77	33	63	86
	6-nitro-3-metoxi	-	-	-	11	26	40
	3-nitro-4-metoxi	15	79	77	71	77	75
	4-nitro-2-metoxi	41	28	36	-	-	-
	5-nitro-2-metoxi	44	41	45	21	24	40

helyettesíté mutathozott jobbnak, jóllehet a helyettesítetlen benzaldehid még ezeket is túlszárnyalta a para-klór benzaldehiddel egyetemben.

A legjobb helyettesítő itt is a 4-metoxi csoport lett - kivéve a 4-nitro-3-metoxi-acetofenont - nál alkotott kalikon esetében, amikor is nem sikerült összehasonlításra érdemes mennyiséget kitermelni, hasonlóan a 4-hidroxil és 4-metil-benzaldehidekkel végezett kísérleteknél.

Ezek szerint a benzaldehid helyettesítőknél a kondenzációt sikeresebben befolyásoló hatásokról vonatkozólag - szintén a következő sorrendet lehet felállítani:



Az acetofenon komponens helyettesítőinek hatására vonatkozólag - szintén a termelési eredmények alapján a következő megállapításokat lehetünk:

A legelőnyösebb hatású a 4-nitro-3-metoxil és a 6-nitro-3-metoxil acetofenon helyettesítők között.

Ezen szubsztituensek után az 5-nitro-2-metoxil és a 2-nitro-3-metoxil-acetofenonoknál végrehajtott

kondenzációk termelési eredményei következnek, minden esetben túlszárnyalva a 4-nitro-2-metoxi és a 6-nitro-3-metoxi-acetofenonokkal kapott értékeket.

A legjobb eredményeket azonban mégis a 3-nitro-4-metoxi, valamint 4-nitro-3-metoxi helyettesítéssű acetofenonokkal lehetett elérni. Ezen utóbbi acetofenonok nem tartalmazznak orto-helyzetű szubsztituenseket, hasonlóan a legjobb eredményeket adó nitro-hidroxi acetofenonokhoz.

Ezek szerint megállapítható, hogy a savval katalizált kalkonképződés során a legjobb termelési eredményeket az olyan helyettesített acetofenonokkal lehet elérni, melyek nem tartalmazznak orto-helyzetű szubsztituenst.

Végeredményben az acetofenon helyettesítői az alábbi sorrendben segítik elő a kondenzációt:

6-nitro-3-metoxi és 4-nitro-2-metoxi <
< 5-nitro-2-metoxi és 2-nitro-3-metoxi <
< 3-nitro-4-metoxi és 4-nitro-3-metoxi

2. L U G - KATALIZÁLT KONDENZÁCIÓ

NITRO-METOXI ACETOFENONOK ÉS PÁRA ELVETESÍTÉSÜ

BENZALDEHIDOK KONDENZÁCIÓJA

A fűgés katalizált káikoképzési kísérletek-
nél, melyeket több - az előzőekkel azonos helyzettü
- nitro-metoxi helyettesítésű acetofenon-komponen-
sokkal, valamint pára helyettesítésű benzaldehydek-
kel hajtottam végre. A fűgés és savas kondenzáció
termelési eredményeinek összehasonlításából követ-
keztetések vonhatók le. /25/

Reakciópartnereként itt is, a már előzőben
használt benzaldehydekkel - nevezetesen a 4-nitro,
4-klor, 4-hidrox, 4-metil és 4-metoxi, valamint
helyettesítetlen benzaldehyddel - mint egyik kom-
ponenssel és a követhető acetofenonokkal, mint má-
sik komponenssel - végeztek a kísérleteket:

Acetofenonok:

2-nitro-3-metoxi-acetofenon
3-nitro-4-metoxi-acetofenon
5-nitro-2-metoxi-acetofenon
6-nitro-3-metoxi-acetofenon
4-nitro-2-metoxi-acetofenon

4-nitro-3-metoxi-acetofenon

Katalizátorként 4 %-os NaOH-t használtunk. A reakciókat szobahőmérsékleten végeztük, félórás reakcióidőt választva, mely idő alkalmasnak bizonyult az összehasonlításra.

A termelési eredményeket az V. TÁBLÁZAT foglalja össze.

A reakciókban szereplő b e n z a l d e h i d komponensek közül a para-hidroxibenzaldehid adta a legrosszabb kitermelési eredményeket.

A többi szubsztituált benzaldehid minden esetben jobb termelést adott.

Ennek alapján leszögezhető, hogy az aldehid helyettesítők közül a 4-hidroxihelyettesítő bizonyult a legkedvezőtlenebbnek.

Jobb termelési eredményeket kaptunk a 4-metoxihelyettesítővel. Ezt követik a 4-metil és a 4-nitrohelyettesítők, míg a legjobbnak a helyettesítetlen benzaldehid és para-klórbenzaldehid mutatkoztak.

A luggal katalizált kondenzációk esetében tehát az aldehid rész helyettesítőinek hatásával kapcsolatban az V. TÁBLÁZAT eredményei alapján, a következő - reakciót pozitívan befolyásoló fokozati sorrendet lehet felállítani.

4-hidrox < 4-metox < 4-nitro és 4-metil <
< benzaldehid és 4-klór

V. T Á B L Á Z A T

Lúggal katalizált kalcunképződés %-ban kifejezett termelési eredményei

Reakció komponensek		4-nitro	4-klór	benz aldehid	4-hidroxi	4-metil	4-metoxi
-acetofenon	2-nitro-3-metoxi	67	75,5	68	-	68	60
	3-nitro-4-metoxi	36,7	72,7	31,7	-	41	28,5
	5-nitro-2-metoxi	49	69	76	-	38	33,5
	6-nitro-3-metoxi	16,6	68	81	-	71,6	75
	4-nitro-2-metoxi	44,7	33,6	-	-	-	-
	4-nitro-3-metoxi	-	-	-	-	-	-

A benzaldehydekek, illetve a benzaldehyd helyettesítők fenti sorrendje eltér az elmélegileg elvárható sorrendtől, illetőleg a 21. oldalon felsorolt irodalmi sorrendtől.

Az elektronküldő helyettesítők ugyan általában kedvezőtlenek a kondenzációra. Feltűnő azonban, hogy az elektronvonzó helyettesítők közül a 4-nitro csoport ugyanolyan hatást gyakorol a kondenzációra mint a 4-metil csoport. Legfeltűnőbb, hogy a helyettesítetlen benzaldehyd a legkedvezőbb reakciópartner.

Erre vonatkozólag megállapítható, hogy a helyettesítetlen benzaldehyd általában nem úgy követi a Hammett összefüggést, mint az elvárható lenne. /26/

Ugyanílyen megállapítások vonatkoznak a 4-klór helyettesítőre is. Természetesen számításba kell venni azt a tényt is, hogy a reakciókörülményeket nem a 4-nitro helyettesítőnek legjobban megfelelően választottuk, hanem inkább az elméletileg elvárhatóan kedvezőtlen hatású elektronküldő helyettesítőknek kedveznek az értékelhető termelési eredmények elérése miatt.

Az acetofenon komponens helyettesítőinek hatására vonatkozólag a legrosszabb eredményeket a 4-nitro-3-metoxi acetofenonnal értem el, illetve csak a 4-nitro-benzaldehyddel sikerült szá-

mitásba vehető mennyiséget kitermelni, míg a többi kísérlet negatív eredménnyel zárult.

Ezek szerint a 4-nitro-3-metoxi-acetofenont, az adott kísérleti körülmények között nem sikerült egyik benzaldehiddel sem /kivéve a 4-metoxi-benzaldehidet/ kondenzációra készíteni.

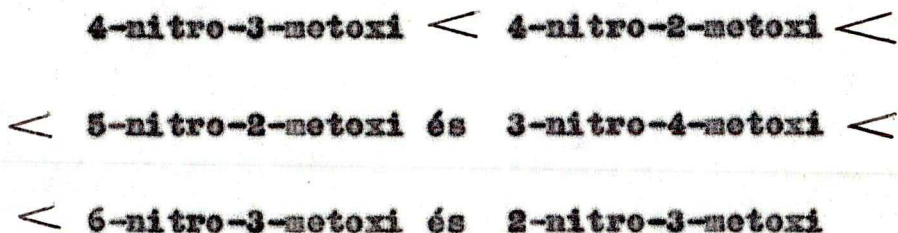
A 4-nitro-2-metoxi-acetofenon is csak két esetben adott jó kitermelést, mégpedig a 4-nitro és a 4-klór benzaldehidekkel. A többi esetben olajos képződmények keletkeztek, melyeket nem lehetett izolálni.

A további sorrendet az 5-nitro-2-metoxi, majd a 3-nitro-4-metoxi helyettesítők képezik. Összehasonlítva a két helyettesítő csoportot az 5-nitro-2-metoxi három esetben /a 4-nitro, 4-metoxi és a helyettesítetlen benzaldehiddel/, a 3-nitro-4-metoxi csoport pedig két esetben /a 4-klór, 4-metil-benzaldehiddel/ volt eredményesebb a kitermelés szempontjából.

A legjobb eredményeket a 6-nitro-3-metoxi és a 2-nitro-3-metoxi helyettesítőkkel lehetett elérni. Ezek - amint látható - orto helyzetű nitro-csoportot tartalmaznak. Ezek szerint tehát a luggal katalizált kalcunképződés során - nitro-metoxi-ketonok esetében - orto helyzetű nitro-csoportot tartalmazó acetofenonokkal lehet a legjobb termelési

eredményeket elérni.

A fenti kiértékelések alapján az acetofenon helyettesítői a következő sorrendben segítik elő a kondenzációt:



Összehasonlítva a savval és luggal katalizált reakciók ugyanazon helyettesítőkkel elért termelési eredményeit, megállapítható, hogy a 2-nitro-3-metoxi acetofenon esetében j o b b a k a l u g g a l katalizált reakciók eredményei, mint a sav katalizálta kondenzációknál. Még az elektronküldő csoporttal szubsztituált aldehidek esetében is, jobbak a luggal katalizált reakciók eredményei, mint a savval katalizáltak.

Ugyanez a különbség áll fenn a 6-nitro-3-metoxi és az 5-nitro-2-metoxi acetofenon esetében is. Itt is a lúgos reakciók kedvezőbbek, mindkét helyettesítő csoportnál, kivéve egy esetet /4-hidroxibenzaldehid/.

Ellenkező megállapítások tehetők a 3-nitro-4-metoxi acetofenon esetében. Itt a savval katalizált



reakciók adtak magasabb termelési eredményeket egy kivétellel, a 4-nitro benzaldehid esetében. A 4-nitro-3-metoxi acetofenon csak a savval katalizált kondenzációban adott jó termelési százalékot.

Végül megállapítható, hogy 4-nitro-2-metoxi acetofenon egyformán rossz, alacsony kitermelést adott mind a savval, mind a bázissal katalizált reakcióiban egyaránt. Kivétel a 4-nitro és a 4-klór benzaldehiddel alkotott kalcin, ahol a lúgos katalizátor bizonyult némileg előnyösebbnek.

Végeredményben tehát az acetofenon helyettesítők közül a lúggal katalizált reakciókban a következő szubsztituensek bizonyultak előnyösebbnek:

2-nitro-3-metoxi

5-nitro-2-metoxi

6-nitro-3-metoxi és részben a

4-nitro-2-metoxi.

A savval katalizált reakciókban nagyobb kitermelést a következő helyettesítők adták:

3-nitro-4-metoxi

4-nitro-3-metoxi.

IV.

K I S É R L E T I R É S Z
=====

A. AZ ALAPANYAGOK KÉSZÍTÉSÉNEK LEÍRÁSA

a/ KATALIZÁTOR OLDATOK

A savval katalizált reakciókban a kondenzáció végrehajtásához, 30 %-os sósavas etanolt használtam.

Jéghideg, abszolút etanolt, konyhasó és kénsav egymásra hatásából keletkező hidrogén-klorid gáz bevezetésével telített, majd 30 %-osra való hígítással készült a katalizátor oldat.

A lúgos kondenzációknál 2,4 %-os nátrium-hidroxidot használtam katalizátorként és etanolt oldószerként.

b/ NITRO-HIDROXI-ACETOFENONOK

1. 2-nitro-3-hidroxi-acetofenon /18/

4-nitro-3-hidroxi-acetofenon /18/

6-nitro-3-hidroxi-acetofenon /18/

3-HIDROXI-acetofenont /20 g ; 0,147 mol/ egy

250 ml-es háromnyaku lombikba mérjük, 80 ml jégecetben oldjuk, majd vízfürdőn 70 C fokra melegítjük. Ezután salétromsavat /10,4 ml-t; 1,4 fs-a/ csepegtetünk hozzá úgy, hogy a hőmérséklet 2°C foknál többet ne ingadozzon. A nitrálás után 200 ml vízbe öntjük és egy éjszakán át jégszekrényben állni hagyjuk. A csapadékot leszivatjuk, majd hideg vízzel savmentesre mossuk és benzolban oldjuk. Vízfürdőn, visszacsepegtetés mellett addig melegítjük, míg teljesen fel nem oldódik. A forró oldatot vákuummal leszűrjük. Azonnal megindul a kristályosodás és a teljes lehűlés után szűrjük a kapott anyagot. Ez a kapott anyag a 6-nitro-3-hidroxi-acetofenon.

Az anyalugot vákuumban bepároljuk. A szárazmaradékot széntetrakloriddal addig dörzsöljük, míg feloldódik. Az oldhatatlan rész a 2-nitro-3-hidroxi-acetofenon. Ezt vízből átkristályosítjuk, majd benzolból még egyszer.

A széntetrakloridos részt vákuumban bepároljuk. A kapott anyag a 4-nitro-3-hidroxi-acetofenon. Ezt szintén vízből, majd benzolból átkristályosítjuk.

Op. /6-nitro-3-hidroxi-acetofenon/: 149-150°C
Op. /2-nitro-3-hidroxi-acetofenon/: 135-136 "
Op. /4-nitro-3-hidroxi-acetofenon/: 69 "

2. 3-nitro-4-hidroxi-acetofenon /27/

66 g aluminiumkloridot bemérünk egy két literes gömblombikba, majd nitrobenzolt /130 ml-t/ adunk hozzá. Az aluminiumklorid nehezen oldódik és a nitrobenzollal sötét, vörös-barna oldatot ad. Az oldatot 95° C-on, olajfürdővel, másfél órán át, visszacsöpögéssel melegítjük. A melegítés után olajos, sűrű folyadékot kapunk.

Egy éjszakán át állni hagyjuk, majd 400 g porított jeget és 80 ml cc. sósavat adunk hozzá. Ez után vízgőzdesztillálunk a nitrobenzol teljes eltávozásáig. A maradékot egy napig jégszekrényben állni hagyjuk, majd a kivált kristályokat szűrjük és desztillált vízzel savmentesre mossuk.

Metanolból, csontszénesez derítéssel átkristályosítjuk.

Op.: 133-134° C

3. 4-nitro-2-hidroxi-acetofenon /27/

Egy literes lombikba bemérünk 54 g meta-nitro-fenilacetátot. Hozzáadunk 36,16 g aluminium-kloridot, melyet előzőleg mozsárban porítottunk és jól összerázzuk a fenilacetáttal. Olajfürdőn 125-130 C fokon, nyolc órán át melegítjük, majd 212 g jéggel és 60 ml sósavval megbontjuk. Egynapi állás

után meglangyosítjuk és ötször 20 ml tetraklór-metánnal kirázzuk.

A sötét, gyantás anyagról, csiszolatos lombikban, ledesztilláljuk a tetraklór-metánt úgy, hogy 30 ml megmaradjon. Hozzáadunk 30 ml etanolt, majd ezt is ledesztilláljuk. Kihülés után 80 ml nátriumetilátot adunk hozzá és rázzuk.

Piros kristálykiválást észlelünk. Egy éjszakán át jégszekrényben állni hagyjuk, majd szűrjük és szobahőmérsékleten szárítjuk.

A kristályokat 2n kénsavval /80 ml/ megsavanyítjuk, kongópapírral ellenőrizve a savasságot, majd jégszekrénybe tesszük. Az olajos kencék, amelyek kiváltak - kemény, barna csomókká állnak össze. Ezeket összetörjük és desztillált vízzel savmentesre mossuk. Szárítás után etanolból átkristályosítsuk - jégszekrényben hűtve halványsárga kristálykiválást észlelünk.

Op.: 68-69° C

4. 5-nitro-2-hidroxi-acetofenon /27/

Egy 3 literes csiszolatos gömblombikba bemérünk 67,5 g para-nitro-acetofenont, majd hozzáadunk 126 g alumínium-kloridot és jól összerázzuk.

Amikor már csak kevés oldatlak anyag marad hát-

ra, hozzáadunk 45 ml ecetsav-anhidridet, amibe egy csepp cc. kénsvavat csepegtetünk. Az ecetsav-anhidridet laeszen, cseppenként adjuk hozzá.

Az így kapott anyagot olajfürdőre tesszük, hűtővel és kalcium-kloridos csővel zárva, 125 C fokon, három órán át melegítjük. Ez után hűlni hagyjuk, majd 450 ml cc sósavval és 450 g jéggel megbontjuk. 24 órási állás után, 3 literes gumblombikba öntjük, majd vízgőzzel desztilláljuk. Először a nitro-benzol párlódik le, majd amikor a víz savasrossá kezd válni, a koton kezd ledesztillálódni. Már a hűtőben kristálykiválást észlelünk. Szűrés és szárítás után, esőntetrahloridból - esenteszeneszerítéssel - átkristályosítjuk.

Op.: 103° C

c/ NITRO-NITOXI-ACETOFENONOK

1. 2-nitro-3-nitoxi-acetofenon /28/

Feloldunk 0,18 g /1 mol/ 2-nitro-3-hidroxiacetofenont 4-6 ml acetonban és 0,21 ml/ $\text{CH}_3/\text{g}^{50}_4$ -ot, valamint 0,38 g izzított kálium-karbonátot adunk hozzá. Hat órán át, vízfürdőn visszacssepegtetjük, utána az aceton felét ledesztilláljuk és a maradé-

ket jégre üntjük. A kiváló csapadékot szűrjük, neutralisra mossuk, szárítjuk és mérjük.

Az átkristályosítást metanolból végezzük.

Op.: 128-129° C

2. 3-nitro-4-metoxi-acetofenon /28/

Bemérünk 0,181 /l mmol/ 3-nitro-4-hidroxi-acetofenont, hozzáadunk 0,654 ml 15 %-os KOH-ot, majd 60-65 C fokra melegítjük. 0,251 g CH_3/SO_4 adva hozzá, intenzíven keverjük. Az adagolás után 0,134 g KOH-ot 0,355 ml vizet adunk hozzá és egy órán át vízfürdőn melegítjük. Kihűlés után a kiváló csapadékot szűrjük, neutralisra mossuk, majd metanolból átkristályosítjuk.

Op.: 94-95° C

3. 5-nitro-2-metoxi-acetofenon /28/

A c/ 1. szerint előállítva

Op.: 97-98° C

4. 6-nitro-3-metoxi-acetofenon /28/

A c/ 1. szerint előállítva

Op.: 67-68° C

5. 4-nitro-2-metoxi-acetofenon /28/

A c/ I. szerint előállítva

Op.: 91-93° C

6. 6-nitro-3-metoxi-acetofenon /28/

A c/ I. szerint előállítva a következő vegy-
szor-mennyiségekkel:

6-nitro-3-hidroxil-acetofenon	4,73 g
Aceton	156,7 ml
Kálium-karbonát	9,93 g
CH_3/SO_2	5,48 ml

Op.: 68-69° C

d/ PARÁ-SZUBSZTITVÁLÉ-ACETOFENONOK

1. 4-metoxi-acetofenon /29/

Egy 1 literes háromnyakú gömbömblikba 54,6 ml /0,5 mol/ anizolt, 149,9 g alumínium-kloridot /1,12 mol/ és 199,9 ml szén-dioxidot összeko-
verünk. A lombikot hűtővel, keverővel és csapó-
tőrtű-vezetéssel látjuk el.

Vízforráson, vízszárazesetűre melegítjük, 41-
1andó keverés mellett. A vízszárazesetűre megindu-

lásakor 37,7 ml ecetsavanhidridet csepegtetünk hozzá. Ezután még egy órán át melegítjük és keverjük. Az egy óra elteltével, közvetlenül a háromnyaku lombikból ledesztilláljuk a széndiszulfidot.

A még langyos elegyet sósavas /40 ml/ jégre öntjük, ami erős hőfejlődéssel jár. Meggyszínű olaj különül el. Éterrel többször /4-szer 50 ml/ átrázunk, majd 10 %-os nátrium-karbonáttal /500 ml/ átmossuk. Az éteres részt izzított kalcium-kloriddal szárítjuk, majd az étert desztilláljuk, a maradékot tálba öntjük. Egynapi állás után kristályos anyag válik ki. Leszűrjük, majd éterből, csontszénese desztilláljuk.

2. 4-metil-acetofenon /29/

4 literes, 3-nyakú lombikba, melyet hűtővel, keverővel és csepegtető-tölcsérrel látunk el, 750 g /5,6 mol/ alumínium-kloridot, 265,9 g /2,5 mol/ toluolt és 1000 ml széndiszulfidot keverünk össze.

Az elegyet állandó keverés közben, visszacsépegésig, vízfürdőn melegítjük. Amint a visszacsépegés megindul, 189 ml ecetsavanhidridet egy óra alatt hozzá csepegtetünk, majd még egy órán át keverjük és melegítjük. Az egy óra után a CS_2 -ed ledesztilláljuk.

A még langyos elegyet óvatosan jégre öntjük, kevergetés közben. A jégre előzőleg 200 ml cc. sósavat öntünk. Barna színű olaj különül el. Ezt az elegyet kétszer 150 ml benzollal kirázzuk. Zöldes-barna színű olaj keletkezik. Az olajat vízzel többször mossuk, majd 10 %-os nátrium-karbonát /1 liter/ oldattal átmossuk. Utána vízzel semlegesre mossuk és 30 g finoman őrölt kalcium-kloriddal szárítjuk. A benzolt vízfürdővel ledesztilláljuk, majd nyílt lánggal /2 égő/ folytatjuk a desztillálást. 222 C fokon kapjuk a para-metil-acetofenont.

3. 4-klór-acetofenon /29/

101,35 ml /112 g/ klórbenzolt 76,92 ml /85 g/ acetyl-kloridot /10 % felesleg/, 105 g aluminium-kloridot és 198,25 ml /250 g/ szén-diszulfidot mérünk be. Állandó keverés mellett, kb. 5 g-os részletekben, kb. másfél óra alatt adagoljuk be a fenti vegyszerkeverékbe az aluminium-kloridot. A reakció megindulása érdekében, vízzel rövid ideig melegítjük - mire megindul a sósav-gáz fejlődés. A beadagolás után még egy-két óráig keverjük.

A sósav fejlődés megszűnése után a CS_2 -ot forró vízzel ledesztilláljuk, majd jégre öntjük. Olaj különül el. A tökéletes elválasztás érdekében éterrel

kirázzuk, nátrium-szulfáttal szárítjuk, majd az étort ledesztilláljuk. A desztillációt folytatva 232-234 C fokon a para-klór-acetofenont kapjuk.

A többi felhasznált acetofenon /4. Acetofenon,
5. 4-nitro-acetofenon és az 6. 4-hidroxi-acetofenon/ - megfelelő tisztaságu kereskedelmi termék.

c/ HELYETTESITETT BENZALDEHIDEK

A benzaldehid és a szubsztituált benzaldehiddek /4-nitro, 4-klór, 4-metoxi, 4-hidroxi, 4-metil/ mindegyike megfelelő tisztaságu kereskedelmi termék.

B. A KALKONKÉPZŐDÉS

a/ KALKONKÉPZÉSI REAKCIÓK SAV-KATALIZÁTOR JELENLÉTÉBEN

1. Benzaldehid és para-helyettesítésű benzaldehiddek kondenzációja acetofenonnal és para-helyettesítésű acetofenonokkal

Egy mmol ketont /4-nitro, 4-klór, 4-hidroxi,

4-metoxi, 4-metil, acetofenon/ és egy mmol aldehidet /4-nitro, 4-klór, 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-metil, benzaldehid/ 10 ml, 30 %-os etanolban oldottam vagy szuszpendáltam és két, illetve öt órán át szobahőmérsékleten állni hagytam. Ezután a reakció-elegyet a kivált csapadéktól szűrtem, felhígítva előtte 40-50 ml vízzel, majd hideg nátrium-hidroxid oldattal közömbösítettem.

A kivált kristályokat acetontól vagy etanoltól átkristályosítottam.

A kitermelt kristályokat mértem.

Ezt az eljárást alkalmaztam a következőkben felsorolt kalkonoknál:

4-nitro-kalkon /1/ ⁺



Ms: 253,2

Számított N: 5,5 %

Talált N: 5,7 %

Irodalmi op 162° C

Talált op 164° C

⁺ A kísérleti részben arab számokkal jelöltem az ismert vegyületeket, míg római számokkal, az eddig le nem irt, először előállított vegyületeket jelöltem.

4'-,4-dinitro-kalkon /2/



Ms: 298,2

Számított N: 9,3 %

Talált N: 9,5 %

Irodalmi op 209° C

Talált op 209° C

Termelés /5 órás reakcióidő alatt/ 20 %

Termelés /2 órás reakcióidő alatt/ 13 %

4'-nitro-4-klór-kalkon /3/



Ms: 287,7

Számított N: 4,8 %

Talált N: 5,0 %

Irodalmi op 164° C

Op 165° C

Termelés /5 órás reakcióidő/ 71 %

Termelés /2 órás reakcióidő/ 55 %

4'-nitro-4-metil-kalkon /4/



Ms: 267,2

Számított N: 5,2 %

Talált N: 5,3 %
Irodalmi op 168° C
Op 166° C
Termelés /5 órás reakcióidő/ 86 %
Termelés /2 órás reakcióidő/ 75 %

4'-nitro-4-hidroxi-kalkon /5/



Ms: 269,2
Számított N: 5,3 %
Talált N: 5,3 %
Irodalmi op 202° C
Op 202° C
Termelés /5 órás reakcióidő/ 68 %
Termelés /2 órás reakcióidő/ 45 %

4'-nitro-4-metoxi-kalkon /6/



Ms: 283,2
Számított N: 4,8 %
Talált N: 4,9 %
Irodalmi op 179° C
Talált op 180° C
Termelés /5 órás reakcióidő/ 80 %
Termelés /2 órás reakcióidő/ 76 %

4'-klór-4-nitro-kalkon /7/



Ms: 287,6

Számított N: 4,8 %

Talált N: 5,0 %

Irodalmi op 164° C

Op 163° C

Termelés /5 órás reakcióidő/ 12 %

Termelés /2 órás reakcióidő/ 10 %

4',-4-diklór-kalkon /8/



Ms: 277

Számított C 65 % H 3,6 %

Talált C 65,2 % H 3,7 %

Irodalmi op 157° C

Op 157° C

Termelés /5 órás reakcióidő/ 67 %

Termelés /2 órás reakcióidő/ 33 %

4'-klór-kalkon /9/



Ms: 242,6

Számított C	72,2 %	H	4,5 %
Talált C	72,2 %	H	4,6 %
Irodalmi op	98° C		
Op	98° C		
Termelés /5 órás reakcióidő/			41 %
Termelés /2 órás reakcióidő/			20 %

4'-klór-4-metil-kalkon /10/



Ms 256,7

Számított C	74,8 %	H	5,1 %
Talált C	74,6 %	H	5,3 %
Irodalmi op	165° C		
Op	161° C		
Termelés /5 órás reakcióidő/			82 %
Termelés /2 órás reakcióidő/			74 %

4'-klór-4-hidroxi-kalkon /11/



Ms 258,6

Számított C	69,6 %	H	4,2 %
Talált C	69,6 %	H	4,4 %
Irodalmi op	174° C		
Op	178° C		

Termelés /5 órás reakcióidő/ 84 %

Termelés /2 órás reakcióidő/ 83 %

4'-klór-4-metoxi-kalkon /12/



Ms: 272,7

Számított C 70,4 %, H 4,8 %

Talált C 70,4 %, H 4,8 %

Irodalmi op 128° C

Op 125° C

Termelés /5 órás/ 66 %

Termelés /2 órás/ 50 %

4-klór-kalkon /13/



Ms: 242,6

Számított C 72,2 %, H 4,5 %

Talált C 72,4 %, H 4,8 %

Irodalmi op 116° C

Op 116° C

Termelés /5 órás/ 21 %

Termelés /2 órás/ 8 %

4-metil-kalkon /14/



Ms: 222,2

Számított C 86,4 %, H 6,3 %

Talált C 86,3 %, H 6,1 %

Irodalmi op 90° C

Op 85° C

Termelés /5 órás/ 46 %

Termelés /2 órás/ 10 %

4-hidroxi-kalkon /15/



Ms: 224,2

Számított C 80,3 %, H 5,2 %

Talált C 80,4 %, H 5,4 %

Irodalmi op 183° C

Op 185° C

Termelés /5 órás/ 81 %

Termelés /2 órás/ 51 %

4'-metil-4-nitro-kalkon /16/



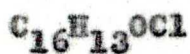
Ms: 267,2

Számított N 5,2 %

Talált N 5,5 %

Irodalmi op	163° C	
Op	160° C	
Termelés /5 órás/		13 %
Termelés /2 órás/		9 %

4'-metil-4-klór-kalkon /17/



Ms: 256,7

Számított C	74,8 %	H	5,1 %
Talált C	74,6 %	H	5,2 %

Irodalmi op	122° C	
Op	124° C	
Termelés /5 órás/		57 %
Termelés /2 órás/		34 %

4'-metil-kalkon /18/



Ms: 268,1

Számított C	86,4 %	H	6,3 %
Talált C	86,6 %	H	6,5 %

Irodalmi op	96° C	
Op	96° C	
Termelés /5 órás/		38 %
Termelés /2 órás/		29 %

4',-4-dimetil-kalkon /19/



Ms: 254,2

Számított C 80,4 % H 6,8 %

Talált C 80,6 % H 6,7 %

Irodalmi op 129° C

Op 123° C

Termelés /5 órás/ 53 %

Termelés /2 órás/ 24 %

4'-metil-4-hidroxi-kalkon /20/



Ms: 252,1

Számított C 80,6 %, H 5,9 %

Talált C 80,7 %, H 5,7 %

Irodalmi op -

Talált op 160° C

Termelés /5 órás/ 55 %

Termelés /2 órás/ 41 %

4'-metil-4-metoxi-kalkon /21/



Ms: 238,2

Számított C 76,1 %, H 6,3 %

Talált C 80,6 %, H 6,4 %

Irodalmi op 91-126° C

Op 98° C

Termelés /5 órás/ 48 %

Termelés /2 órás/ 33 %

4'-hidroxi-4-klór-kalkon /22/



Ms: 272,7

Számított C 75,5 %, H 4,2 %

Talált C 69,8 %, H 4,4 %

Irodalmi op 190° C

Op 190° C

Termelés /5 órás/ 40 %

Termelés /2 órás/ 30 %

4'-hidroxi-kalkon /23/



Ms: 254,2

Számított: 80,9 %, H 6,0 %

Talált C 80,4 %, H 6,1 %

Irodalmi op 177° C

Op 176° C

Termelés /5 órás/ 43 %

Termelés /2 órás/ 19 %

4'-hidroxi-4-metil-kalkon /24/



Ms: 240,2

Számított C 80,6 %, H 5,5 %

Talált C 80,6 %, H 5,6 %

Irodalmi op 143° C

Op 143° C

Termelés /5 órás/ 78 %

Termelés /2 órás/ 58 %

4'-,4-dihidroxi-kalkon /25/



Ms: 238,2

Számított: 70,4 %, H 6,3 %

Talált C 76,3 %, H 6,4 %

Irodalmi op 203° C

Op 203° C

Termelés /5 órás/ 82 %

Termelés /2 órás/ 78 %

4'-hidroxi-4-metoxi-kalkon /26/



Ms: 224,2

Számított C 75,5 %, H 5,9 %

Talált C 75,8 %, H 5,7 %

Irodalmi op 187° C

Op 189° C

Termelés /5 órás/ 78 %

Termelés /2 órás/ 72 %

4'-metoxi-4-klór-kalkon /27/



Ms: 272,7

Számított C 70,4 %, H 4,8 %

Talált C 70,3 %, H 4,9 %

Irodalmi op 131° C

Op 129° C

Termelés /5 órás/ 26 %

Termelés /2 órás/ 23 %

4'-metoxi-kalkon /28/



Ms: 238,2

Számított C 80,6 %, H 5,9 %

Talált C 80,8 %, H 5,7 %

Irodalmi op 108° C

Op 106° C

Termelés /5 órás/ 29 %

Termelés /2 órás/ 11 %

4'-metoxi-4-metil-kalkon /29/



Ms: 257,1

Számított C 80,9 %, H 6,3 %

Talált C 80,7 %, H 6,4 %

Irodalmi op 126° C

Op 117° C

Termelés /5 órás/ 60 %

Termelés /2 órás/ 46 %

4'-metoxi-4-hidroxi-kalkon /30/



Ms: 254,2

Számított C 75,5 %, H 5,5 %

Talált C 75,8 %, H 5,6 %

Irodalmi op 188° C

Op 184° C

Termelés /5 órás/ 72 %

Termelés /2 órás/ 71 %

4',-4-dimetoxi-kalkon /31/



Ms: 268,1

Számított C 76,1 %, H 6,0 %

Talált C 76,3 %, H 6,1 %

Irodalmi op 97-103° C

Talált op 107° C

Fermelés /5 órás/ 43 %

Fermelés /2 órás/ 36 %

2. Benzaldehid és para-helyettesítésű benzalde-
hidek savval katalizált kondenzációja nitro-
hidroxi helyettesítésű acetofenonokkal

/ III. TÁBLÁZAT /

1 mmol ketont /3-nitro-4-hidroxi, 5-nitro-2-hidroxi, 4-nitro-2-hidroxi, 2-nitro-3-hidroxi, 4-nitro-3-hidroxi, 6-nitro-3-hidroxi/ és 1 mmol aldehidet /benzaldehyd, 4-nitro, 4-klór, 4-hidroxi, 4-metil, 4-metoxi/ 10 ml, 30 %-os sósavas etanolban oldottam és 5 óráig át szobahőmérsékleten állni hagytam. 50 ml vízzel hígítottam, majd 3n NaOH-al semlegesítettem, majd a csapadék tömörüléséig állni hagytam. A kivált kristályokat acetontól vagy etanoltól

átkristályosítottam.

Ezt az eljárást alkalmaztam a következőkben felsorolt, már ismert /arab számokkal jelölt/ és általunk első ízben előállított /római számmal jelölt/ kalkonoknál:

3'-nitro-4'-hidroxi-kalkon /1/

$C_{15}H_{11}O_4N$ Ms 269,2

Op 162 °C Termelés 56 %

Számított N: 5,2 %

Talált N: 5,0 %

3',-4-nitro-4'-hidroxi-kalkon /2/

$C_{15}H_{10}O_6N_2$ Ms 314,2

Op 227 °C Termelés 11,1 %

Számított N: 8,9 %

Talált N: 9,2 %

3'-nitro-4'-hidroxi-4-klór-kalkon /3/

$C_{15}H_{10}O_4NCl$ Ms 303,7

Op 186-187 °C Termelés 62 %

Számított N: 4,6 %

Talált N: 4,4 %

3'-nitro-4',-4-dihidroxi-kalkon /4/

$C_{15}H_{11}O_5N$	Ms	285,2
Op 220 C°	Termelés	81 %
Számított N:	4,9 %	
Talált N:	4,7 %	

3'-nitro-4°-hidroxi-4-metil-kalkon /5/

$C_{16}H_{13}O_4N$	Ms	283,2
Op 152 C°	Termelés	58,4 %
Számított N:	4,9 %	
Talált N:	4,8 %	

3'-nitro-4'-hidroxi-4-metoxi-kalkon /6/

$C_{16}H_{13}O_4N$	Ms	299,2
Op 152 C°	Termelés	77 %
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,7 %	

5'-nitro-2'-hidroxi-kalkon /7/

$C_{15}H_{11}O_4N$	Ms	269,2
Op 182 C°	Termelés	6,1 %
Számított N:	5,2 %	
Talált N:	4,95 %	

5',-4-dinitro-2'-hidroxi-kalkon /8/

$C_{15}H_{10}O_6N_2$	Ms	314,2
Op 234 C°	Termelés	10,5 %
Számított N:		8,9 %
Talált N:		8,81 %

5'-nitro-2'-hidroxi-4-klór-kalkon /9/

$C_{15}H_{10}O_4NCl$	Ms	303,7
Op 225 C°	Termelés	10,1 %
Számított N:		4,6 %
Talált N:		4,51 %

5'-nitro-2',-4-dihidroxi-kalkon /10/

$C_{15}H_{11}O_5N$	Ms	285,2
Op 140 C°	Termelés	4 %
Számított N:		4,9 %
Talált N:		4,65 %

5'-nitro-2'-hidroxi-4-metoxi-kalkon /11/

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms:	299,2
Op 145 C°	Termelés	32 %
Számított N:		4,7 %
Talált N:		4,8 %

4'-nitro-2'-hidroxi-kalkon /12/

$C_{15}H_{11}O_4N$ Ms 269,2
Op 190° C Termelés 29 %
Számított N: 5,2 %
Talált N: 4,9 %

4'-nitro-2'-hidroxi-4-klór-kalkon /13/

$C_{15}H_{10}O_4NCl$ Ms 303,7
Op 156° C Termelés 13 %
Számított N: 4,6 %
Talált N: 4,45 %

4'-nitro-2',-4-dihidroxi-kalkon /14/

$C_{15}H_{11}O_5N$ Ms 285,2
Op 251° C Termelés 10 %
Számított N: 4,9 %
Talált N: 4,8 %

4'-nitro-2'-hidroxi-4-metil-kalkon /15/

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ms 283,2
Op 197° C Termelés 37 %
Számított N: 4,9 %
Talált N: 4,72 %

4'-nitro-2'-hidroxi-4-metoxi-kalkon /16/

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms	299,2
Op 198° C	Termelés	56 %
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,6 %	

2'-nitro-3'-hidroxi-kalkon /17/

$C_{15}H_{11}O_4N$	Ms	269,2
Op 135° C	Termelés	48 %
Számított N:	5,2 %	
Talált N:	5,1 %	

2',4-dinitro-3'-hidroxi-kalkon /18/

$C_{15}H_{10}O_6N_2$	Ms	314,2
Op 215° C	Termelés	6 %
Számított N:	8,9 %	
Talált N:	9,01 %	

2'-nitro-3'-hidroxi-4-klór-kalkon /19/

$C_{15}H_{10}O_4NCl$	Ms	303,7
Op 187° C	Termelés	56 %
Számított N:	4,6 %	
Talált N:	4,42 %	

2'-nitro-3'-hidroxi-4-metil-kalkon /20/

$C_{16}H_{13}O_4N$	Ms	283,2
Op	148° C	Termelés 56 %
Számított N:		4,9 %
Talált N:		4,8 %

2'-nitro-3'-hidroxi-4-metoxi-kalkon /21/

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms	299,2
Op	112° C	Termelés 45 %
Számított N:		4,7 %
Talált N:		4,8 %

4'-nitro-3'-hidroxi-kalkon /I./

/első ízben előállított/

$C_{15}H_{11}O_4N$	Ms	269,2
Op	122° C	Termelés 82 %
Számított N:		5,2 %
Talált N:		4,9 %

4',4-dinitro-3'-hidroxi-kalkon /II./

/első ízben előállított/

$C_{15}H_{10}O_6N_2$	Ms	314,2
Számított N:		8,9 %
Talált N:		9,0 %

Op 233° C Termelés 19 %

4'-nitro-3'-hidroxi-4-klór-kalkon /III./

/első ízben előállított/

$C_{15}H_{10}O_4NCl$ Ms 303,7

Számított N: 4,6 %

Talált N: 4,2 %

Op 157° C Termelés 60 %

4'-nitro-3',4-dihidroxi-kalkon /IV/

/első ízben előállított/

$C_{15}H_{11}O_5N$ Ms 285,2

Számított N: 4,9 %

Talált N: 4,8 %

Op 193° C Termelés 11 %

4'-nitro-3'-hidroxi-4-metil-kalkon /V./

/első ízben előállított/

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ms 283,2

Számított N: 4,9 %

Talált N: 4,8 %

Op 165° C Termelés 71 %

4'-nitro-3'-hidroxi-4-metoxi-kalkon /22/

/ismert vegyület/

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms	299,2
Op 161° C	Termelés	81 %
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,9 %	

6'-nitro-3'-hidroxi-kalkon /23/

/ismert vegyület/

$C_{15}H_{11}O_4N$	Ms	269,2
Op 186-187° C	Termelés	11 %
Számított N:	5,2 %	
Talált N:	4,92 %	

6'-nitro-3',-4-dihidroxi-kalkon /24/

/ismert vegyület/

$C_{15}H_{11}O_5N$	Ms	285,2
Op 180° C	Termelés	44 %
Számított N:	4,9 %	
Talált N:	5,0 %	

6'-nitro-3'-hidroxi-4-metoxi-kalkon /25/

/ismert vegyület/

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms	299,2
Op 99-100° C	Termelés	48 %
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,8 %	

3. Benzaldehid és para-helyettesítésű benzal-
dehidek savval katalizált kondenzációja
nitro-metoxi-helyettesítésű acetofenonok-
kal

/IV. és V. TÁBLÁZAT/

A B. a/ 1. szerint előállítva. A következőkben felsorolt kalkonok még le nem irtak; első ízben általunk előállítva úgy savas, mint lúgos katalizátorral.

A termelések zárójelben adott értékei, a lúggal katalizált kondenzáció eredményei.

2',4-dinitro-3'-metoxi-kalkon /I./

$C_{16}H_{12}O_6N_2$	Ms	328,2
Számított N:	8,5 %	
Talált N:	7,97 %	
Op 245° C	Termelés	8 % /67 %/

2'-nitro-3'-metoxi-4-klór-kalkon /II./

$C_{16}H_{12}O_4NCl$ Ms 318,2
Számított N: 4,4 %
Talált N: 4,47 %
Op 196° C Termelés 31 % /75,5 %/

2'-nitro-3'-metoxi-kalkon /III./

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ms 283,2
Számított N: 4,9 %
Talált N: 4,7 %
Op 168° C Termelés 59 % /68 %/

2'-nitro-3'-metoxi-4-hidroxi-kalkon /IV./

$C_{16}H_{13}O_5N$ Ms 299,2
Számított N: 4,7 %
Talált N: 4,9 %
Op 180° C Termelés 22 % / - /

2'-nitro-3'-metoxi-4-metil-kalkon /V./

$C_{17}H_{15}O_4N$ Ms 297,2
Számított N: 4,7 %
Talált N: 4,9 %
Op 140 C° Termelés 26 % /68 %/

2'-nitro-3',-4-dimetoxi-kalkon /VI./

$C_{17}H_{15}O_5N$ Ms 313,2

Számított N: 4,4 %

Talált N: 4,6 %

Op 154° C Termelés 55 % /60 %/

4',4-dinitro-3'-metoxi-kalkon /VII./

$C_{16}H_{12}O_6N_2$ Ms 328,2

Számított N: 8,5 %

Talált N: 8,95 %

Op 195° C Termelés 50 % / - /

4'-nitro-3'-metoxi-4-klór-kalkon /VIII./

$C_{16}H_{12}O_4NCl$ Ms 318,2

Számított N: 4,4 %

Talált N: 4,82 %

Op 155° C Termelés 79 % / - /

4'-nitro-3'-metoxi-kalkon /IX./

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ms 283,2

Számított N: 4,9 %

Talált N: 4,88 %

Op 135° C Termelés 77 % / - /

4'-nitro-3'-metoxi-4-hidroxi-kalkon /X./

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms	299,2
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,6 %	
Op 191° C	Termelés	33 % /-/

4'-nitro-3'-metoxi-4-metil-kalkon /XI./

$C_{17}H_{15}O_4N$	Ms	297,2
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,79 %	
Op 138° C	Termelés	63 % /-/

4'-nitro-3',4-dimetoxi-kalkon /XII./

$C_{17}H_{15}O_5N$	Ms	313,2
Számított N:	4,4 %	
Talált N:	4,7 %	
Op 138° C	Termelés	86 % /-/

6'-nitro-3'-metoxi-4-hidroxi-kalkon /XIII./

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms	299,2
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,96 %	
Op 141° C	Termelés	11 % /-/

6'-nitro-3'-hidroxi-4-metil-kalkon /XIV./

$C_{17}H_{15}O_4N$	Ms	297,2
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,75 %	
Op 141° C	Termelés	26 % /71 %/

6'-nitro-3',4-metoxi-kalkon /XV./

$C_{16}H_{12}O_6N_2$	Ms	328,2
Számított N:	4,4 %	
Talált N:	4,99 %	
Op 158° C	Termelés	40 % /75 %/

3',4-dinitro-4'-metoxi-kalkon /XVI./

$C_{16}H_{12}O_6N_2$	Ms	328,2
Számított N:	8,5 %	
Talált N:	8,9 %	
Op 215° C	Termelés	15 % /36,7 %/

3'-nitro-4'-metoxi-4-klór-kalkon /XVII./

$C_{16}H_{12}O_4NCl$	Ms	318,2
Számított N:	4,4 %	
Talált N:	4,36 %	
Op 178-179° C	Termelés	79 % /72,7 %/

3'-nitro-4'-metoxi-kalkon /XVIII./

$C_{16}H_{13}O_5N$ Ms 283,2

Számított N: 4,9 %

Talált N: 5,14 %

Op 160° C Termelés 77 % /31,7 %/

3'-nitro-4'-metoxi-4-hidroxi-kalkon /XIX./

$C_{16}H_{13}O_5N$ Ms 299,2

Számított N: 4,3 %

Talált N: 4,7 %

Op 192° C Termelés 71 %

3'-nitro-4'-metoxi-4-metil-kalkon /XX./

$C_{17}H_{15}O_4N$ Ms 297,2

Számított N: 4,7 %

Talált N: 4,7 %

Op 170° C Termelés 77 % /41 %

3'-nitro-4',4-dimetoxi-kalkon /XXI./

$C_{17}H_{15}O_5N$ Ms 313,2

Számított N: 4,4 %

Talált N: 4,8 %

Op 178° C Termelés 75 % /28,5 %/

4',4-dinitro-2'-metoxi-kalkon /XXII./

$C_{16}H_{12}O_6N_2$ Ms 328,2
Számított N: 8,5 %
Talált N: 7,56 %
Op 201° C Termelés 41 % /44,7 %/

4'-nitro-2'-metoxi-4-klór-kalkon /XXIII./

$C_{16}H_{12}O_4NCl$ Ms 318,2
Számított N: 4,4 %
Talált N: 4,4 %
Op 135° C Termelés 28 % /33,6 %/

4'-nitro-2'-metoxi-kalkon /XXIV./

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ms 283,2
Számított N: 4,9 %
Talált N: 4,7 %
Op 244° C Termelés 36 % /-/

5',4-dinitro-2'-metoxi-kalkon /XXV./

$C_{16}H_{12}O_6N_2$ Ms 328,2
Számított N: 8,5 %
Talált N: 7,9 %
Op 195° C Termelés 44 % /49 %/

5'-nitro-2'-metoxi-4-klór-kalkon /XXVI./

$C_{16}H_{12}O_4NCl$	Ms	318,2
Számított N:	4,4 %	
Talált N:	4,3 %	
Op 127° C	Termelés	41 % /69 %/

5'-nitro-2'-metoxi-kalkon /XXVII./

$C_{16}H_{13}O_4N$	Ms	299,2
Számított N:	4,9 %	
Talált N:	4,7 %	
Op 101° C	Termelés	45 % /76 %/

5'-nitro-2'-metoxi-4-hidroxi-kalkon /XXVIII./

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ms	299,2
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,72 %	
Op 187° C	Termelés	21 %

5'-nitro-2'-metoxi-4-metil-kalkon /XXIX./

$C_{17}H_{15}O_4N$	Ms	297,2
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,54 %	
Op 122° C	Termelés	24 % /38 %/

5'-nitro-2',4-dimetoxi-kalkon /XXX./

$C_{17}H_{15}O_5N$

Ms

313,2

Számított N: 4,4 %

Talált N: 5,6 %

Op 140° C Termelés 40 % /33,5 %/

b/ KALKONKÉPZÉSI REAKCIÓK LUG-KATALIZÁTOR

JELENLÉTÉBEN

1. Benzaldehid és para-helyettesítésű benzaldehidek kondenzációja nitro-metoxi-helyettesítésű acetofenonokkal

1 mmol ketont és 1 mmol aldehidet /a B. a/3. fejezetben felsoroltakat/ 5 ml meleg etanolban oldjuk. Még melegen, keverés közben, csepegtetve hozzáadunk 4 ml 4 %-os NaOH-t. Félórán át állni hagyjuk szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet cc. sósavval megsavanyítjuk és 40-50 ml dest. vízzel felhígítjuk. Egy éjszakán át állni hagyjuk, majd a kivált anyagot szűrjük, majd acetonból átkristályosítjuk. A kitermelt kristályokat mérjük.

A termelési százalékokat az V. TÁBLÁZAT-ban foglaltam össze.

Az előző fejezetben /B. a/3./ felsorolt kalkonokon kívül, a csak lugos katalizátor hatására képződött kalkonok először szintén általunk előállítva, a következők:

6',4-dinitro-3'-metoxi-kalkon /XXXI./

$C_{16}H_{12}O_6N_2$	Ms	328,2
Számított N:	4,4 %	
Talált N:	4,6 %	
Op 184° C	Termelés	16,6 %

6'-nitro-3'-metoxi-4-klór-kalkon /XXXII./

$C_{16}H_{12}O_4NCl$	Ms	318,2
Számított N:	4,4 %	
Talált N:	4,46 %	
Op 130° C	Termelés	68 %

6'-nitro-3'-metoxi-kalkon /XXXIII./

$C_{16}H_{13}O_4N$	Ms	299,2
Számított N:	4,7 %	
Talált N:	4,6 %	
Op 102° C	Termelés	81 %

V.

ÖSSZEFOGLALÁS

=====

a/ Az acetofenon, valamint a 4-nitro, 4-klór-, 4-hidroxi, 4-metil és 4-metoxi helyettesítésű acetofenonok benzaldehiddel és 4-nitro, 4-klór, 4-hidroxi, 4-metil, 4-metoxi helyettesítésű benzaldehidekkel - 30 %-os sósavas alkoholban, mint katalizátor oldatban - végrehajtott kalkonképződési kondenzációs reakciók képezik a kísérletek első részét.

A keletkezett kalkonok termelési adataiból a helyettesítők reakciót befolyásoló hatására vonatkozólag megállapítható, hogy a benzaldehid elektronvonzó helyettesítői kedvezőtlen, az elektronküldő helyettesítők kedvezőek a kondenzációra. Az acetofenonnál az elektronküldők kedvezőtlenek az elektronvonzó helyettesítők pedig kedvezőek a reakcióra. Ezek szerint ellentétes hatást váltanak ki az elektronküldő és elektronvonzó helyettesítők attól függően, melyik reakciókomponensen helyezkednek el.

A helyettesítők ezen effektusai reakciómechanizmusok alapján jól értelmezhetők.

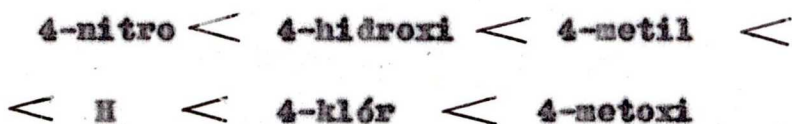
b/ Ugyancsak a sav-katalizált kalkonképződésre gyakorolt helyettesítő hatás további tisztázására - szintén 30 %-os sósavas alkoholban, mint katalizátor oldatban - nitro-hidroxi és nitro-metoxi acetofenonok és para helyettesítésű benzaldehidok kalkonképzési reakcióinak végrehajtása, a termelési eredmények kiértékelése, képezték a vizsgálatok további részét.

Megállapítást nyert, hogy az acetofenon orto- és para helyettesítői kedvezőbben befolyásolják a kondenzációt, mint a meta-helyzetű helyettesítők.

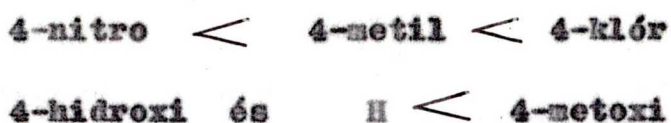
Ezek az e l ő s z ű r e l ő á l l í -
t o t t kalkonok termelési eredményei kiegészítették a helyettesítőkről eddig alkotott képet. Az irodalmi részben feltüntetett eredmények más kísérleti körülmények között születtek, nem úgy mint a kísérleti részben felsorolt reakció eredmények. Ebből származnak a helyettesítők hatására vonatkozó különbségek.

Az irodalmi adatokkal ellentétben, a benzaldehid 4-hidroxi helyettesítője kedvezőtlenül befolyásolja a kalkonképződést.

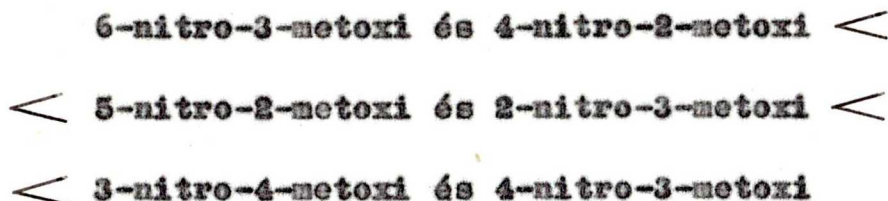
A nitro-metoxi acetofenonok esetében, a benzaldehid szubsztituensek kondenzációt elősegítő sorrendje a következő:



A nitro-hidroxi-acetofenonok esetében pedig a következő reakciót pozitívan befolyásoló, benzaldehid helyettesítő sorrendet lehet felállítani:



Az acetofenon kondenzációt elősegítő helyettesítők, mind a nitro-metoxi, mind a nitro-hidroxi helyettesítők esetében - a következő:



c/ Nitro-metoxi-acetofenonok és para helyettesítésű benzaldehidek l ú g o s , 2,4 %-os NaOH katalizátorral végzett kondenzációja - további adatokat adott a helyettesítők hatásával kapcsolatban.

A 20. oldalon felsorolt irodalmi sorrendtől eltérően, ezekben a reakciókban a benzaldehid-helyettesítők a következő sorrendben befolyásolják a kondenzációt:

4-hidroxi < 4-metil < 4-nitro és

4-metil < H és 4-klór

Az acetofenonok közül azok bizonyultak legjobbaknak, melyek nem tartalmaztak para-helyezett helyettesítőt, ellentétben a savval katalizált kalcunképződésnél tapasztaltakkal, ahol a 3-nitro-4-hidroxi és a 4-nitro-3-hidroxi helyettesítők bizonyultak legjobbnak.

I N O D A T O M J E G Y Z É K
=====

1. Gy. Bruckner: Szerkes Kémia, 1955, II, 416.
2. Gy. Fodor: Szerkes Kémia, 1960, II. Tankönyvtársulat
3. Gy. Bruckner: Szerkes Kémia, I. Vállalat, Budapest
4. Becker, H.: Einführung in die Elektronentheorie
organisch-chemischer Reaktionen. 255.
oldal. VEB Deutscher Verlag der Wissen-
schaften, Berlin, 1964.
5. Nielsen, A.T.-Hollman, W.J.: The Aldol Condensa-
tion, Organic Reactions, Edited by
R. Adams, 16 kötet, 3 old. John Wiley
and Sons, Inc. New York, 1968.
6. E. H. Alexander: Principles of Ionic Organic Re-
actions, 1950, 184.
7. E. Coombs, D. P. Evans, J. Org. Chem., 1940, 1295.
8. D. S. Noyce, W. L. Reed, J. Amer. Chem. Soc.,
9. Gy. Sipos, A. Furka, T. Széll: Monatshefte für
Chemie, Bd 91/4, 1960.

10. Walker, E. A. és Young, J. R.: J. Chem. Soc.
2041. 1957.
11. Noyce, D. S. és Pryor, W. A.: J. Amer. Chem.
Soc. 77, 1397, 1955.
12. E. Schranstatter, S. Deutsch. Chem. Ber. 1948,
81, 489.
13. C. K. Ingold.: Struktura und Mechanizm in Or-
ganic Chemistry, 1953.
14. T. Széll. Chem. Ber, 91, 2609, 1958.
15. Sipos, Gy. és Széll, T.: Acta Phys. et Chem.
Szeged. 6, 109. 1960.
16. Széll, T. és Sohár, J.: Acta Chim. Hung. 62,
429, 1969.
17. D. N. Dhar. J. Indian Chem. Soc. 1960, 37, 799.
18. P. Klinke. H. Gibian. Chem. Ber. 94. 26, 1961.
19. P. Sohár, Gy. Sipos.: Acta Chim. Hung. Tom.
46, 1965.
20. R. E. Lyle, L. P. Paradis.: J. Amer. Chem. Soc.,
77, 6667. 1958.
21. D. S. Noyce, W. A. Pryor.: J. Amer. Chem. Soc.
81, 618. 1959.
22. Gy. Sipos, I. Cseh, A. Kalmár.: Acta Phys. et
Chem. Tom. 16. 1970, Szeged.
23. Nem közölt eredmények
24. Nem közölt eredmények

25. Nem közölt eredmények
26. H. J. Jaffé, Chem. Revs. 53. 191. 1953.
27. S. S. Joshi, H. Singh.: J. Amer. Chem. Soc.
76, 4993. 1954.
28. J. Amer. Chem. Soc. 74. 2832. 1952.
29. C. R. Noller, R. Adams. J. Amer. Chem. Soc.
46, 1889. 1924.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani dr. Sipos György tanszékvezető docensnek az értekezés témájának megválasztásában és kidolgozásában nyújtott szakmai irányításért és dr. Kovács Kálmán professzor úrnak a disszertációval kapcsolatos hasznos tanácsokért, megjegyzésekért.

Köszönettel tartozom még Szentesy Gyöngyi vegyésznek és Gyürki Ernő vegyésztechnikusnak az értekezésben szereplő vegyületek előállításáért.

