

A TIMILACETÁT FRIES-REAKCIÓJÁNAK
KINETIKAI VIZSGÁLATA

Doktori értekezés

Irta:

FURKA ÁRPÁD
egyetemi tanársegéd

Készült a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén
Benyújtva a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karához



Diss. B 154



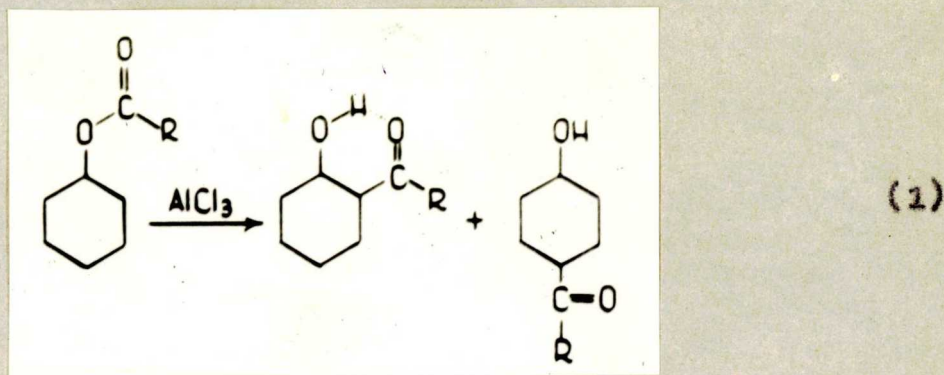
I.

A Fries-reakcióval kapcsolatos irodalom áttekintése.

A.) Bevezetés.

K.FRIES és G.PINK [1] munkássága alapján született meg az a felismerés, hogy a fenilészterek AlCl_3 hatására bekövetkező átrendeződése általános reakciótípusnak tekinthető. A K.Friesről elnevezett átrendeződés fogalma a felfedezés óta eltelt 51 év alatt jelentős mértékben bővült és jelenleg a következőképpen definiálható:

Fries-reakciónak nevezzük a karbonsavak fenolokkal alkotott észtereinek Lewis-savak hatására történő átrendeződését a megfelelő izomer aromás hidroxi ketonokká. (Megjegyzendő, hogy fenolszulfonátok hasonló jellegű átrendeződését is ide sorolták egyes szerzők [2], [3]). Az átrendeződés az alábbi általános egyenlettel szemléltethető:



ahol R lehet aromás vagy alifás, telített vagy telítetlen. A fenol részen is különböző helyzetű és minőségű szubsztituensek helyezkedhetnek el. Az átrendeződéssel kapcsolatban eddig megjelent igen nagy számu közlemény azok tartalma alapján az alábbi három csoportba sorolható:

- a. Az irodalomban eddig le nem írt vegyületek előállítása Fries-reakcióval.
- b. Ismert vegyületek szintézisének Fries-átrendeződés útján történő megvalósítása.

c. Az átrendeződés törvényszerűségeinek, valamint mechanizmusának vizsgálata.

Tekintettel arra, hogy jelen értekezés tárgyát is a Fries-reakció mechanizmusának felderítését célzó vizsgálatok képezik, csak a "c" csoportba sorolható főbb munkák ismertetésére szorítkozom.

B.) Az átrendeződés mechanizmusával kapcsolatos korábbi vizsgálatok.

A Fries-reakció mechanizmusával kapcsolatosan eddig kialakult elképzelések az alábbi három fő csoportba sorolhatók:

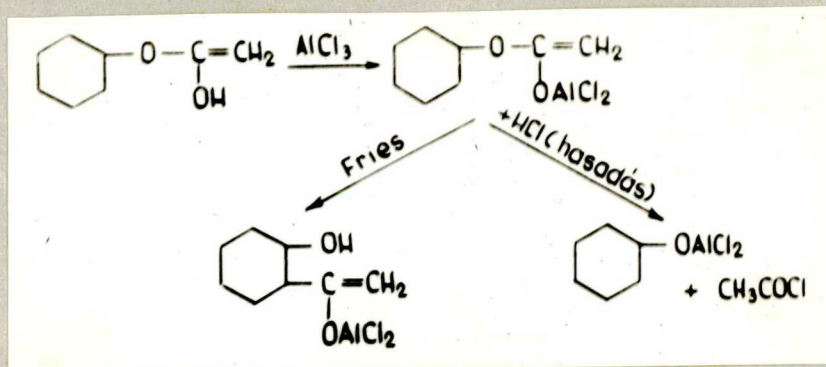
- a. Intramolekuláris felfogás.
- b. Intermolekuláris felfogás.
- c. Az intra- és intermolekuláris felfogás egyesítése.

a. Az intramolekuláris felfogás.

A Fries-reakció felfedezője és munkatársai [1], [4]-[6] a folyamatot intramolekulárisnak tekintették. E felfogást vallották O.N.WITT és társai is [7]. K.von AUWERS és társa [8], [9] ezen az alapon tekintették a folyamatot intramolekulárisnak, hogy kísérleteik szerint a Fries-reakció termékei nem azonosak a megfelelő Friedel-Crafts-reakció termékeivel. Előbbi reakció főleg orto és para terméket adott, de sohasem képződött meta származék. Utóbbi főként para és ritkán meta hidroxiketonat eredményezett. Ezen kísérletek bizonyító erejét csökkenti az a tény, hogy később Fries-reakcióval is előállítottak m-hidroxiketonokat [10], [11].

G.ILLARI [12], [13] szerint a fenilészterek hidroxiketonokká történő átrendeződése két úton mehet végbe. Intermolekuláris és intramolekuláris úton. Az első esetben az észter elhasad, majd intermolekuláris acilezés játszódik le. Ezt ő Friedel-Crafts-reakciónak nevezte. A Fries-

reakció elnevezéssel az irodalomban addig kialakult terminológiától eltérően csak az intramolekulárisan lejátszódó átrendeződést illette. Az általa felállított reakciómechanizmus újszerű és az alábbiakban szemléltethető:

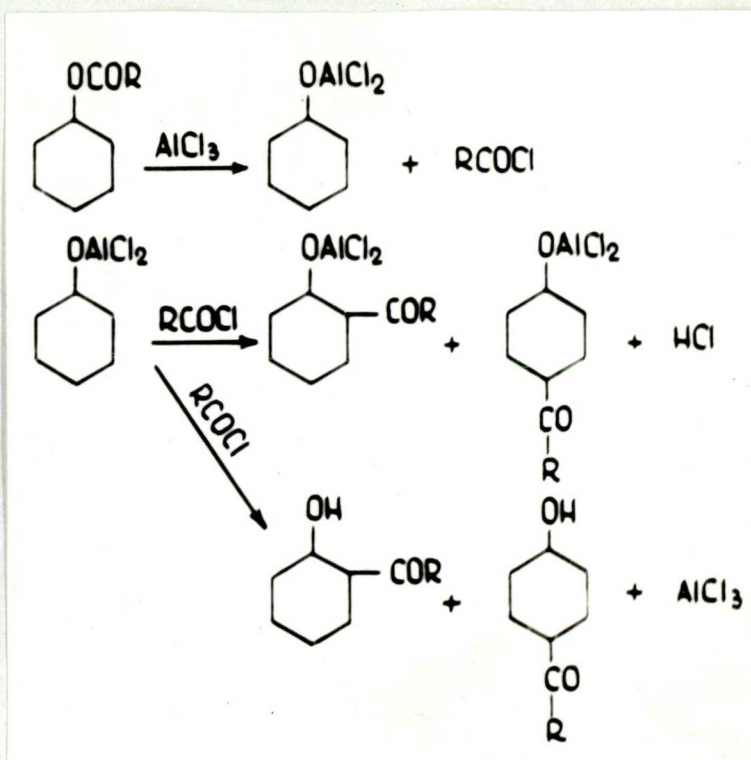


Az "enol alak" létezését az alifás észtereknél végzett vizsgálatait, valamint az a tény valószínűsítette, hogy az acetilszalicilsav metilészteréből AlCl_3 jelenlétében szénkénegben enyhe melegítésre HCl fejlődött. Ez az elképzelés azért is figyelmet érdemel (bár elképzelése elég szokatlan), mert az említett kísérlet során fejlődő sósav eredetére valószínűbb magyarázatot nehezen lehet adni. Egyéb eredményei viszont más mechanizmusokkal összhangba hozhatók, másrészt az átrendeződés ezen mechanizmusa például fenil-benzoátoknál nem képzelhető el.

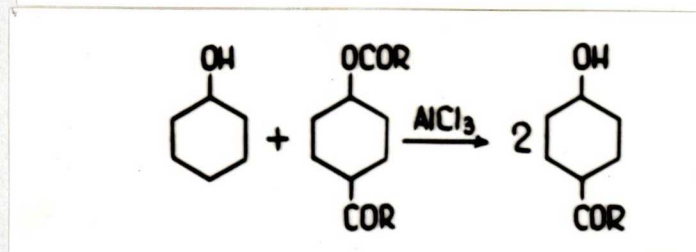
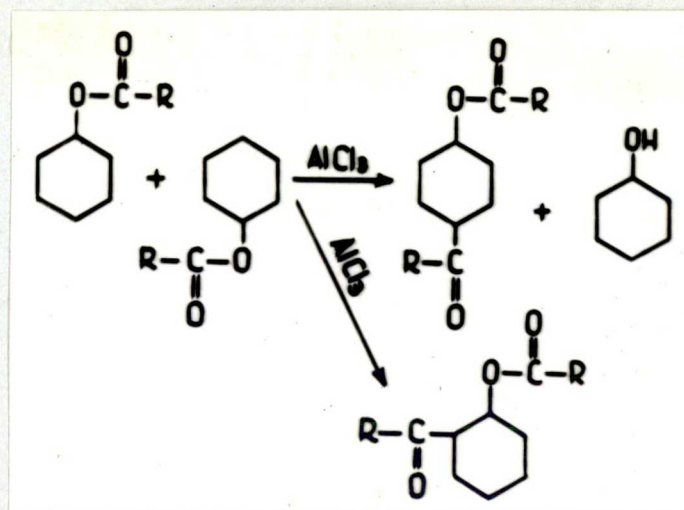
b. Intermolekuláris felfogás.

SKRAUP és POLLER [14] voltak az elsők, akik szakítottak azok felfogásával, akik a Fries-reakciót molekulánbeli átrendeződésnek tekintették. Elképzelésük szerint a fenilészterről AlCl_3 jelenlétében acilklorid hasad le, mely után közönséges Friedel-Crafts-reakció játszódik le (3) szerint.

Az elképzelés igazolására sikertelenül próbáltak kinyerni acetilkloridot a m-krezilacetát 140° -on ZnCl_2 jelenlétében végzett átrendeződésekor. Azonban, ha a reakcióelegyhez 2-klorbenzoilkloridot adtak kevés acetilkloridot sikerült kinyerniük. Ez természetesen nem bír bizonyító erővel, mert a talált acetilklorid mellékfolyamat eredménye is lehetett.



K.W.ROSENMUND és W.SCHMURR [15] az átrendeződést intermolekuláris átacilozásnak tekintette.



Feltevésüket az alábbi megfigyelésekkel támasztották alá:

1. A p-krezilacetátnak timol jelenlétében végrehajtott Fries-reakciójánál timil-metil-keton is keletkezik.
2. Két különböző fenolból és karbonsavból készített észtert egymás mellett rendezve át "kesztozott" termékeket is kaptak.

E tényekkel szemben azt az ellenvetést lehet felhozni, hogy egyrészt a Skraup-Poller-féle mechanizmus szerint is magyarázhatók ezen kísérleti eredmények, másrészt K.von AUWERS [8], [9] és mások is [16] igazolták az átésztereződés lehetőségét a Fries-reakció körülményei között. Említett munkájában Rosenmund és társa egy szabályt állít fel, mely szerint az oldószerben lejátszódó azon reakcióknál, ahol orto és para hidroxil-keton egyaránt létrejöhet - alacsony hőmérsékleten főleg a para - magas hőmérsékleten főleg az orto izomer képződik.

E.H.COX [17] vizsgálatai ugyancsak az intermolekuláris felfogást látszanak támogatni. Fries átrendeződést hajtott végre difeniléter jelenlétében, amikor is acilezett difenilétert is sikerült elkülönítenie.

A.W.RALSTONnak és munkatársainak [18]-[22] kísérletei ugyancsak az intermolekuláris felfogás helyességéről szólnak, bár ők külön mechanizmust nem állítottak fel. Lényeges állításuk, hogy a Fries-reakció során az átrendeződést katalizáló különböző komplexek keletkeznek az $AlCl_3$ mennyiségétől, az oldószertől, a hőmérséklettől és a reakció időbeni előrehaladásának mértékétől függő összetétellel. Igazolták, hogy a Fries-reakció alkalmával keletkező keton $AlCl_3$ -os komplexe, dikloraluminium sója, és az észter fenol részének dikloraluminium sója katalizálja az átrendeződést. Megállapították továbbá, hogy molárisanál kevesebb vagy több $AlCl_3$ jelenléte egyaránt a para termék képződésének kedves, valamint azt, hogy a para-izomer ortová alakulhat át, de csak magasabb hőmérsékleten, a Fries-reakciók körülményei között az átalakulás elhanyagolható

mértékü. A Rosenmund-féle hőfokszabályt [15] bizonyos hőmérséklethatárok között helyesnek találták, és a hőmérsékletnek a közti komplexek szerkezetére vonatkozó hatásával magyarázták. Kísérleteik alapján leszögezték azt is, hogy a nitrobenzol a tetraklormetánnal és széndiszulfiddal szemben elősegíti a para termék mennyiségének növekedését. Más szerzők [23] ezt általánosabban fogalmazták meg és kimondták, hogy az oldószerek növekvő dipólusmomentuma elősegíti a para vándorlást. Különböző katalizátorokkal végrehajtott átrendeződéseket vizsgálva a katalizátorok hatásosságára a következő sorrendet állapították meg:



Más szerzők [24] ettől eltérő eredményre jutottak.

Az intermolekuláris felfogás melletti kiállításnak alapja azon kísérletük volt, mely szerint a fenilkaprilát Fries-reakciójánál nyert izomerek aránya megegyezett a megfelelő Friedel-Crafts-reakció végtermékeinek arányával, másrészt a p-hidroxi-kaprilofenonkaprilátot fenollal reagáltatva AlCl_3 jelenlétében o- és p-hidroxikaprilofenont kaptak és ez szerintük azt jelenti, hogy ketonészter a Fries-reakció közti terméke. Az átésztereződés lehetősége miatt azonban különös jelentőséggel ez a kísérlet sem bír.

A.SCHÖNBERG és A.MUSTAFA [25] szerint a Rosenmund-féle elképzelést [15] igazolja az a tény, hogy a m-tolilacetát és benzoát P_2O_5 hatására történő átrendeződésekor ketonésztert izoláltak. Ez ellen két ellenvetés tehető. Először az, hogy a P_2O_5 hatása nem szükségképpen ugyanaz mint az AlCl_3 -é, másodszer, hogy az átésztereződés lehetősége a fenolészter és a belőle keletkező keton között is fennállhat.

R.BALTZLY és P.PHILLIPS [26] szintén az intermolekuláris mechanizmus mellett foglaltak állást. Leszögezték, hogy a Rosenmund-féle átacilezés és a Skraup-Poller-Cox-féle elképzelés között a modern elektronelmélet fényében elvi különbség nincs, mert mindkét esetben elektrofil acil-kation

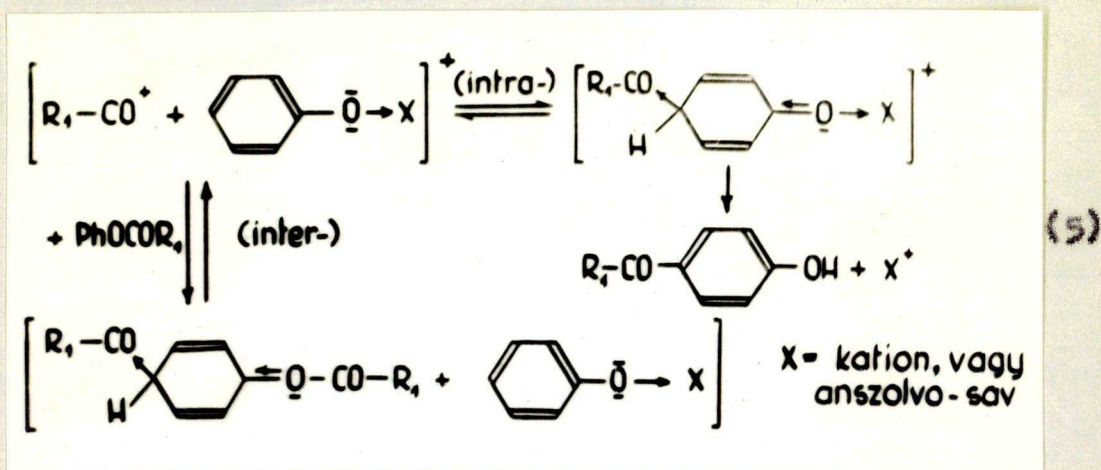
végzi az acilezést. Bár kinetikai méréseket nem végeztek, szerintük a reakció rendmeghatározó lépése az erősen poláris észter AlCl_3 komplex hasadása kell legyen.

R. HAUSER és E. H. MAN [27] azon az alapon törték lándzsát az intermolekuláris mechanizmus mellett, hogy olyan acilezett fenilésztereket izoláltak a Fries-átrendeződések reakciós elegyeiből, amelyekről igazolták, hogy azok nem lehetnek másodlagos átésztereződés termékei. Ez természetesen nem zárja ki, egyidejűleg futó intra átrendeződés lehetőségét.

c. Az intra- és intermolekuláris felfogás egyesítése

GERSHON [28] anélkül, hogy a mechanizmus részleteire vonatkozólag részletesebb fejtegetésekbe bocsátkozott volna, elsőként tett különbséget az orto és para vándorlás mechanizmusa között. Állítása szerint az orto vándorlás intra- a para vándorlás intermolekuláris.

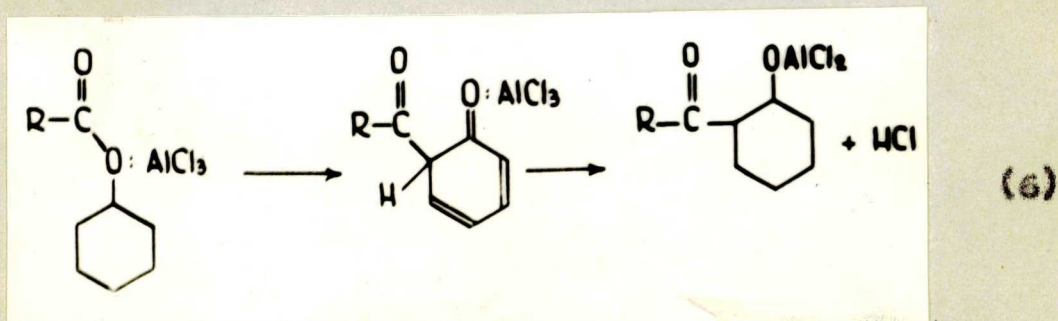
D. KLANMANN [29] egyéb területen végzett vizsgálatai alapján a Fries-átrendeződés mechanizmusára vonatkozóan az alább szemléltetendő javaslatot tette.



A szerző véleménye szerint ez kiküszöböli az addig fennállt ellentmondásokat, viszont kísérletileg nem igazolta ezt az elképzelést.

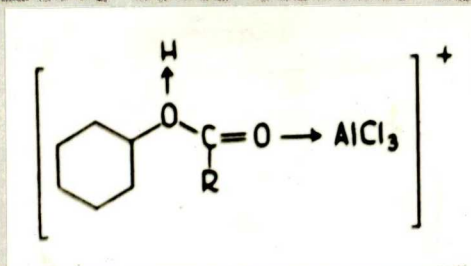
R. BALZLY és munkatársai [30] a Fries-átrendeződésről vallott régebbi felfogásukat [26] 1955-ben módosították. Al-

litásuk szerint az AlCl_3 a fenilészterrel konjugált savat ad, amely az észter természetétől, valamint a körülményektől függő mértékben poláros. A polarizáció határ- esete az ionpárra történő hasadás - mely esetben a folyamat intermolekuláris - a kevésbé polarizált komplex viszont intra molekulárisan rendeződhet át. Az előbbi módon játszódik le a para-átrendeződés, amit azzal igazolt, hogy a difeniléter jelenlétében lefolytatott Fries-átrendeződés során acilezett difeniléter képződött és ezzel egyidejűleg csak a para izomer mennyisége csökkent. Az utóbbi reakció-típust az alábbi módon szemléltette:



és feltételezte, hogy csak orto izomer képződéséhez vezethet.

GERGOS ÁRPÁD professzor és munkatársai [31], [32] azon véleményüknek adtak kifejezést, hogy a Fries-reakció mechanizmusában jelentős szerepet játszik a protonkatalízis. Szerintük az észter- AlCl_3 komplex proton felvétellel aktiválódik az alábbi közti terméket adva:



Ezen intermedierből vagy közvetlenül intramolekuláris átrendeződés-utján keletkezik keton, vagy előbb elhasad és azután intermolekuláris reakció folytán jön létre a végterméket jelentő hidroxi-keton. E felfogás mellett szólt az a kísérleti tény, hogy az általuk megvizsgált esetekben

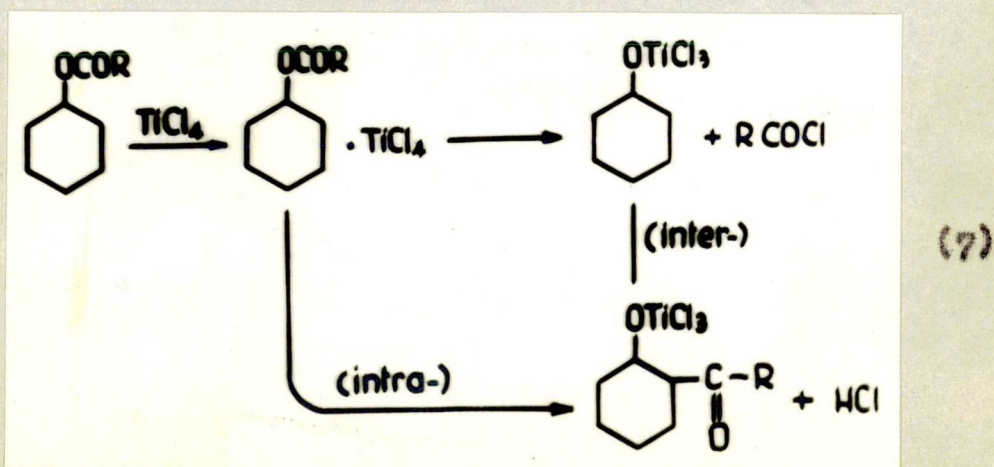
a para vándorlást a száraz sósavgáz jelenléte elősegítette, annak elvonása, vagy olyan adalék hozzáadása a reakció elegyhez, mely disszociációját viesszaszorította azt eredményezte, hogy a végtermékben az orto izomer aránya a para termékhez viszonyítva megnőtt.

N.M.CULLINANE és munkatársai [33], [34] az o- és p-tolilacetát Fries-átrendeződését vizsgálták nitrobenzolban, $TiCl_4$ katalizátor jelenlétében. A folyamatot kinetikailag követték és eredményeiket az alábbi tételekben foglalták össze. (Megjegyzendő, hogy a Fries-reakciók vizsgálata során ez volt a második kinetikai tanulmány. Először BF_3 katalizátor jelenlétében [35] végeztek kinetikai méréseket.)

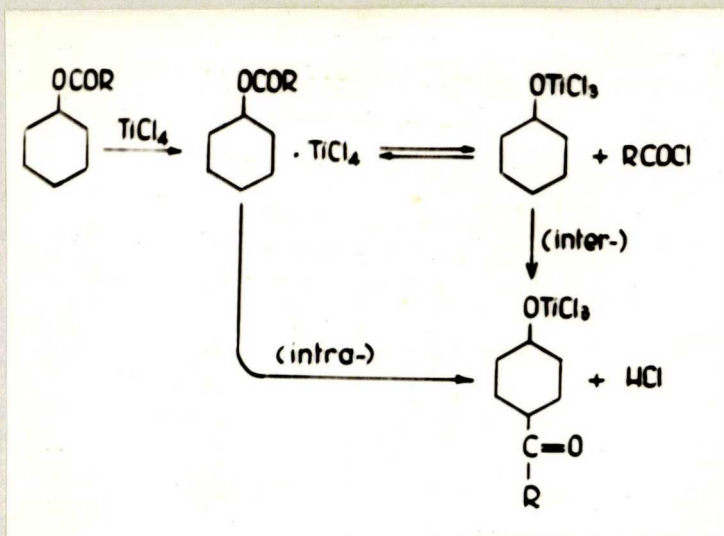
1. A $TiCl_4$ pillanatszerűen ad komplexet az észterrel és ezen komplex elsőrendű reakcióját mérték.
2. A reakció folyamán közvetlenül az észterből, krezol is keletkezik.
3. Mivel nulla időpontkor a hidroxiketon véges sebességgel keletkezett, feltételezték, hogy az legalább részben közvetlenül az észterből jön létre.
4. A reakció sebessége az észter katalizátor aránnyal nő egészen 1:2 arányig.

Ezen kísérleti tények alapján feltételezték, hogy egyidejűleg intra- és intermolekuláris átrendeződés fut egymás mellett. A mechanizmust az alábbi módon szemléltették:

Orto vándorlás:



Para vándorlás:



Az orto és para vándorlás közötti különbséget csak abban látták, hogy az orto vándorlásnál nincs egyensúly az észter- TiCl_4 komplex és annak hasadási termékei között. A para vándorlás tanulmányozásánál ilyen egyensúly fennállására mutatott az o-krezol Friedel-Crafts-reakciójának vizsgálata is. Megállapították, hogy a Friedel-Crafts-reakció során a krezol, tolilacetát és a keletkező keton koncentrációjának időbeli változása ugyanolyan volt, mint a megfelelő Fries-reakciónál. Az észter- TiCl_4 komplex szerkezetére vonatkozólag Gullinane és munkatársai semmit sem tótelezték fel, bár mások már korábban is tettek erre vonatkozóan megjegyzéseket. G.S.SAHARIA és B.R.SHARMA [36], [37] arra a megállapításra jutottak más kutatók felfogásával összhangban [26], [38]-[40], hogy az észter AlCl_3 komplexben az AlCl_3 az "éter-oxigénhez" kapcsolódik, míg ismét mások szerint [20], [41] az AlCl_3 -at az acil rész karbonil-oxigénatomja köti. Azt találták ugyanis, hogy ha az acilrészben olyan helyettesítők vannak, melyek az éter oxigént ledérnyékelhetják (pl. a fenol-, krezol- és naftol 2 nitro- valamint 2 metoxi benzoátja) ezek meggátolják az átrendeződést. Ugyanezen csoportokat térbelileg távolabb elhelyezve az izomerizáció végrehajtható volt. A STUART-modellek tanulmányozása viszont ezt a megállapítást nem mindenben erősítette meg. Kétségtelen, hogy e komplexek

alaposabb megismerése (amelyek szerkezetére vonatkozóan jelenleg lényegében csak találgatásokra vagyunk utalva) közelebb vinné bennünket a Fries-reakció mechanizmusával kapcsolatos problémák megoldásához.

Ami a Cullinane és munkatársai feltételezte reakció-mechanizmust illeti, a következők jegyezhetők meg: Ez az elképzelés igen figyelemre méltó és a nyert kísérleti adatok valóban alapot nyújtanak ilyen mechanizmus felállítására. Nem elégségesek azonban arra, hogy a feltételezést egyben igazolják is. Egyrészt nem zárják ki a kísérletekből nyert adatok pl. egy Rosenmund [15] -féle átacilézés lehetőségét, mert az alkalmazott mérési módszer nem tette lehetővé a ketonészter meghatározását, másrészt magyarázni lehetne az elért eredményeket úgy is, hogy feltételezzük azt, hogy az észter hasadása az átrendeződéstől független, egyensúlyra vezető folyamat.

A Fries-reakcióval kapcsolatos korábbi vizsgálatok és a mechanizmusra vonatkozó elképzelések áttekintése után nyilvánvalóvá válik, hogy az említett reakciómechanizmusok közül még egyik sincs minden kétséget kizáróan igazolva, de közülük több is tartalmazza az igazság elemeit. Kétségtelen továbbá, hogy a reakció mechanizmusának teljes felderítése nem könnyű feladat, de jelenleg időszerű, tekintettel arra, hogy már igen nagy számú és sokoldalú kísérleti anyag áll rendelkezésre.

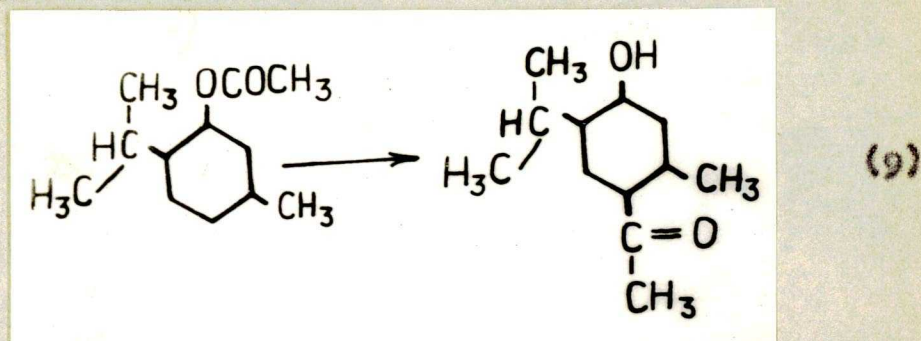
II.

Saját vizsgálataim.

A.) A vizsgálatok célja és tárgya.

Tekintettel arra, hogy eddig csak két kutató csoport számolt be a Fries-reakcióval kapcsolatos kinetikai vizsgálatokról és ezek egyike BF_3 -ot [35], a másik TiCl_4 -ot [33]

használt katalizátorként, valamint az átrendeződés mechanizmusát nem tisztázták meggyugtatóan, célszerűnek látszott e témakörben további kinetikai vizsgálatokat folytatni. E vizsgálatokat az is indokolja, hogy az AlCl_3 katalizátor jelenlétében lejátszódó Fries-reakciókat - részben a később említendő nehézségek miatt is - eddig még kinetikai módszerekkel nem tanulmányozták (munkánk közben N.M.Oullinanotól nyert értesüléseink alapján megtudtuk, hogy jelenleg ő is foglalkozik AlCl_3 katalizálta Fries-átrendeződés kinetikai vizsgálatával, de eredményeit még nem közölte). A megoldandó feladat a Fries-reakció mechanizmusának tisztázása. E feladat jellegéből következik, hogy a teljes megoldás igen sokoldalú és hosszantartó vizsgálatokat követel. Éppen ezért jelen értekezésben ismertetésre kerülő vizsgálatok e témakörben tervezett kutatásnak csak első részét képezik. A timilacetátot azért választottam vizsgálataim alanyául, mert ROSENMUND [15] és GERECSE [32] előzetes preparatív jellegű tanulmányai alapján megállapítható volt, hogy a timilacetát nitrobenzolban, AlCl_3 jelenlétében jó termeléssel alakul át timil-metil-ketonná



és éppen ezen előzetes vizsgálatok már lehetőséget adnak az eredmények helyességének bizonyos fokú ellenőrzésére. Munkám során megvizsgáltam, hogy az alább felsorolandó tényezők hogyan hatnak a timilacetát AlCl_3 katalizálta, nitrobenzolban lejátszódó Fries-reakciójára:

Estter-katalizátor arány.

Hőmérséklet.

A végterméket jelentő timil-metil-keton.

Timol.
Acetilklorid.
Száraz éssavgáz.
Vákuum.

Ezekon kívül megvizsgálásra került még

A timol és acetilklorid Friedel-Crafts reakciója.

A timoxialuminiumdiklorid és acetilklorid reakciója.

végül:

A timil-metil-keton ecetsavas észterének reakciója timollal.

B.) Az alkalmazott mérési módszer.

Az I. részben elmondottak alapján látható, hogy a Fries-reakcióval kapcsolatban igen kis számú kinetikai munka jelent meg. Ez nem véletlen. Indokolják ezt a hiányt azok a kísérleti nehézségek, melyek a reakciók kinetikai követésének megvalósítása során fellépnek. A Fries-reakciók kivitelezésének két általános módszere ismeretes.

a. Oldószer nélkül végrehajtott reakciók.

b. Oldószer jelenlétében kivitelezett átrozódások, amelyek végrehajthatók:

1. Homogén oldatban
2. Heterogén rendszerben.

Előbbi esetben az olyan kísérleti körülmények megteremtése jelent igen nagy gondot - a reakció elegy megjelölésén kívül - melyek mellett az eredmény reprodukálható. E megjegyzés vonatkozik a b., 2. pontra is, bár kisebb mértékben. A homogén oldatban végrehajtott reakciónál a kísérleti körülmények helyes megválasztása nem okoz különösebb gondot, de nehézségek lépnek fel az elemzés során. A legáltalánosabban alkalmazott műveletok a reak-

cíós elegyek feldolgozása során az alábbiak:

A reakciós elegy megbontása savas jéggel.
Luggal és szerves oldószerekkel végrehajtott
extrakciók.

Vízgőzesztillációk.

Vákuumban és légköri nyomáson történő bepárlások, stb.

E műveletek célja - amelyek során sokszor a fentiek bonyolult kombinációját is alkalmazták [33] - általában a kiindulási észter, valamint a nyert oxiketon elkülönítése volt az alkalmazott oldószertől és katalizátortól, majd azok mennyiségének és minőségének alkalmas módon történő meghatározása [27], [10], [42]. Alumíniumklorid katalizátor alkalmazása esetén a fő nehézségek abból adódtak, hogy az alumíniumklorid már semleges vizes oldatban is makacs emulziókat képez, mely egyrészt anyagot adszorbeálhat, másrészt extrakciónál a fázisok elkülönülését igen megnehezíti és teljes eltávolítása a szerves fázistól nem egyszerű. Az erősen savas és lúgos közegekben - amelyeket a feldolgozás során alkalmazni színtak - a kiindulási észter bomlást szenvedhet. Az előbb elmondottak figyelembevételével az eddig alkalmazott eljárások az alábbi három fontos hibával rendelkeztek:

1. Igen hosszadalmasak voltak.
2. Az alkalmazott több lépés, - amely nem volt mindig pontosan reprodukálható - elkerülhetetlen konfúziók folytán - anyagvesztéssel járt.
3. Nem lehetett kis anyagmennyiségekkel dolgozni.

Az általam alkalmazott módszer tulajdonképpen kiküszöböli az említett nehézségeket. Lehetővé teszi általában az észtertartalmú nitrobenzolos $AlCl_3$ oldatok észtertartalmának viszonylag gyors és 4%-nál kisebb hibával el-

végezhető meghatározását anélkül, hogy szükség lenne az észter előzetes elkülönítésére a megbontott reakciós elegyből. A meghatározás lényege az AlCl_3 -nak vizes NaF oldattal történő átalakítása vízoldékony komplexszé (Na_3AlF_6), melyet az analitikában már eddig is felhasználtak az aluminium kvantitatív meghatározásánál [43], [44], [45], [46]. Ilyen körülmények között alkohol jelenlétében homogén közegben hajtható végre az ismert alkalimétrikus észtermeghatározás. E módszer alkalmazása esetén nem zavarják a más módszerek esetében kellemtelenséget okozó gyanták és kátrányok, amelyek az ilyen reakciós elegyekben mindig jelen vannak. Tekintettel kell lenni azonban a NaF alkalmazásánál arra, hogy a Na_3AlF_6 komplex jelenlétében, adott vizes oldat sav vagy lúg tartalma egy lépésben, közvetlenül nem határozható meg, legálább is az általam alkalmazott koncentrációviszonyok között és fenoltaleia indikátor használata esetén. Ha pl. egy ilyen oldat savtartalmát lúggal történő titrálással határozzuk meg, akkor a tényleges savtartalomnál kevesebbet mérünk. Ennek az az oka, hogy pufferhatás lép fel, a neutralizálási reakció sebessége az equivalencia pont közelében nagymértékben lecsökken. A meghatározás ezen hibája azonban megfelelő pontossággal kiküszöbölhető vak érték mérésével és annak figyelembevételével.

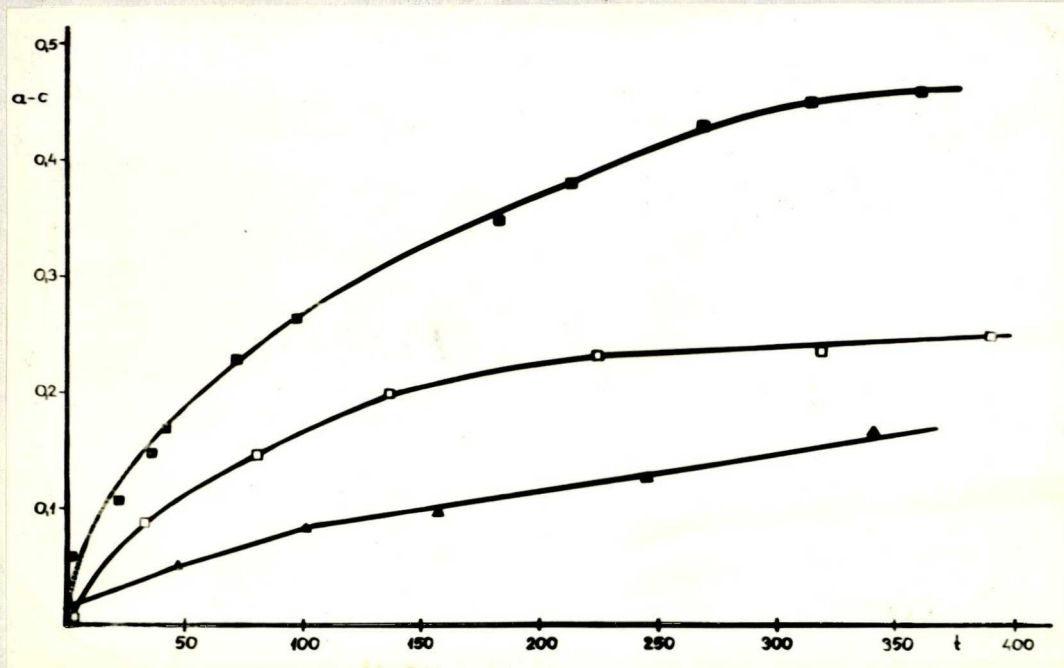
Tapasztalataim szerint a NaF sikerrel alkalmazható az észtermeghatározáson kívül a nitrobenzolban végrehajtott, AlCl_3 -dal katalizált Fries- és Friedel-Crafts-reakciónál nyert reakciós elegyeknek oxiketonokra történő feldolgozásánál. Az eljárás lényege az, hogy a megbontott reakciós elegyhez AlCl_3 mólonként 7-10 mól NaF -ot, vizes oldat alakjában hozzáadunk, megfelelő mennyiségű és összetételű alkoholos, lúgos oldattal főzve az oxiketonokat és egyéb lúg-oldékony komponenseket oldatba visszük, lehűlés után a nitrobenzolt kiülepítjük, majd a folyadék tisztájából kinyerjük a ketont. A módszer alkalmazására példa a kísérleti részben található.

C.) A kísérletek eredményei és azok értékelése.*

a. A timilacetát átrendeződése AlCl_3 hatására.

1. Az észter átalakulási sebességének függése az észter kezdeti koncentrációjától.

Megvizsgáltam, hogy azonos AlCl_3 tartalmu oldatokban hogyan változik az észter kezdeti koncentrációjának növelésével a timilacetát átalakulási sebessége. Az eredményt az 1.sz. ábra mutatja, mely szerint az észter áta-



1.sz. ábra.

40°C; $\square$: $a = 0,2475$; $b = 0,75$
 $\blacksquare$: $a = 0,4966$; $b = 0,75$
 $\blacktriangle$: $a = 0,7443$; $b = 0,75$

alakulásának sebessége nem nő folytonosan a növekvő észter-

* Jelölések: a = timilacetát kezdeti koncentrációja.
 b = alumíniumklorid " "
 C_{HCl} = HCl " "
 C_{T} = timol " "
 C_{K} = timil-metil-keton " "

C = mindenkor i timilacetát és timil-metil-
keton koncentráció. Utóbbi jelölésre ezenkívül még használ-
latos x : táblázatokban, valamint akkor, ha a kiindulási
észterkoncentráció különbsége szerepel ($a-x$).

A koncentráció mértékegysége minden esetben mól/liter.

t = idő (percekben).

T = hőmérséklet (Kelvin fokokban).

koncentrációval, hanem bizonyos növekedés után 1 : 1 észter-katalizátor arányánál igen erősen lecsökken. Így az átalakulás sebessége éppen abban az esetben a legkisebb, mely esetben legnagyobbak várnánk. A fentiekből két fontos következtetést lehet levonni.

Először: a timilacetát átalakulása nem az észter és AlCl_3 közötti bimolekulás reakció eredménye. Ebben az esetben, ugyanis, a nagyobb észterkoncentráció nagyobb sebességet eredményezett volna. Valószínűleg egy észter- AlCl_3 adduktum (komplex) jön létre, amelynek átalakulási sebessége függ az AlCl_3 tartalomtól.

Másodszor: az észter- AlCl_3 adduktum igen gyorsan jön létre. Ez következik abból a tényből, hogy az észter kiindulási koncentrációjának növelésével bekövetkező sebességcsökkenés már a reakció legelején megmutatkozik.

2. Az észterátalakulás és ketonképződés sebességének függése az AlCl_3 kezdeti koncentrációjától.

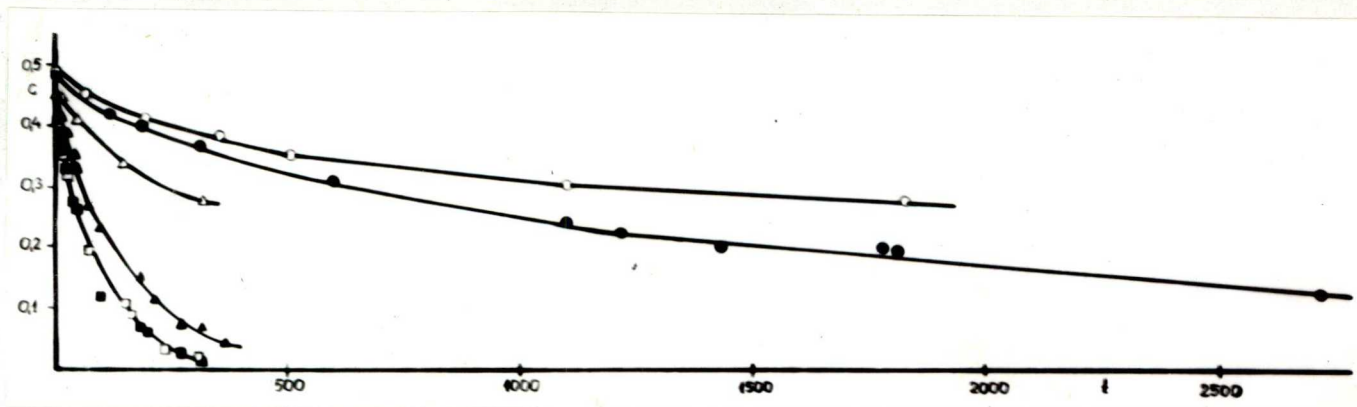
Abban az esetben, ha adott (0,5) észterkoncentráció mellett az AlCl_3 kezdeti koncentrációját változtattam (0,25-1,25 között), azt tapasztaltam, hogy közben az észter átalakulásának, valamint a keton képződésének sebessége nagymértékben változott. A 2.sz. ábra mutatja a timilacetát koncentrációjának időbeli csökkenését különböző AlCl_3 kezdeti koncentrációk esetén, míg a 3.sz. ábra a timil-metil-keton koncentrációjának időbeli növekedését ábrázolja ugyancsak különböző AlCl_3 kezdeti koncentrációk esetén.

Az AlCl_3 kezdeti koncentrációjának hatását a folyamat sebességére még szembetűnőbben szemlélteti a 4.sz. ábra, amelyen a negyed átalakulási időket ($1/4$) ábrázoltam mint az AlCl_3 kezdeti koncentrációjának függvényét. Ezen ábrából látható, hogy ha az észter-katalizátor arány 1 : 1 vagy annál nagyobb, valamint 1 : 1,5 vagy annál kisebb, az AlCl_3 kezdeti koncentrációjának növelése

2.sz. ábra.

40°C;

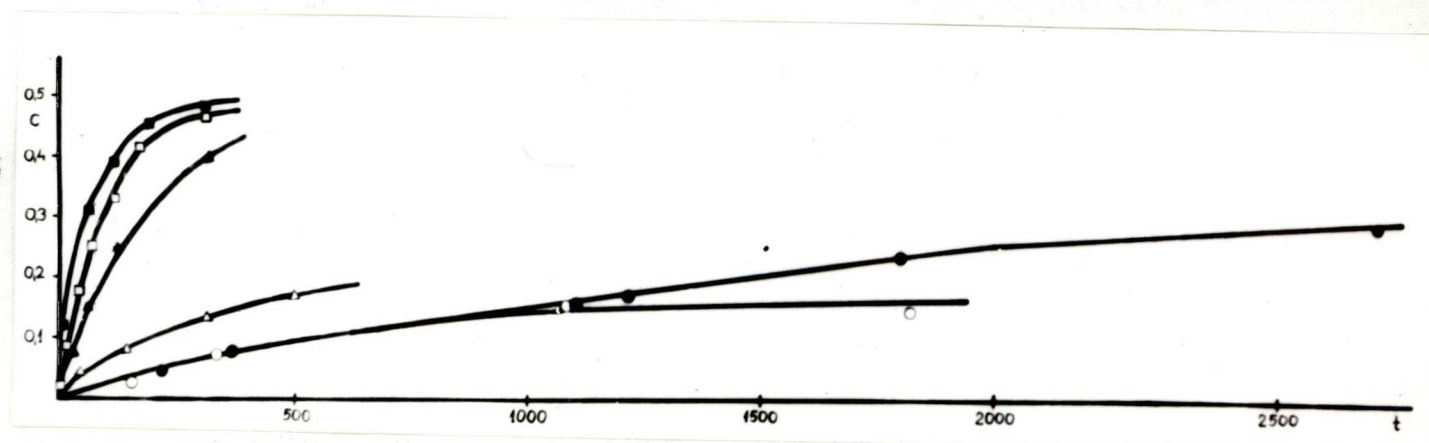
- : $a = 0,4953$; $b = 0,25$;
 △ : $a = 0,4985$; $b = 0,625$;
 □ : $a = 0,4963$; $b = 1,00$;
 ● : $a = 0,4967$; $b = 0,50$
 ▲ : $a = 0,4966$; $b = 0,75$
 ■ : $a = 0,4966$; $b = 1,25$



3.sz. ábra

40°C;

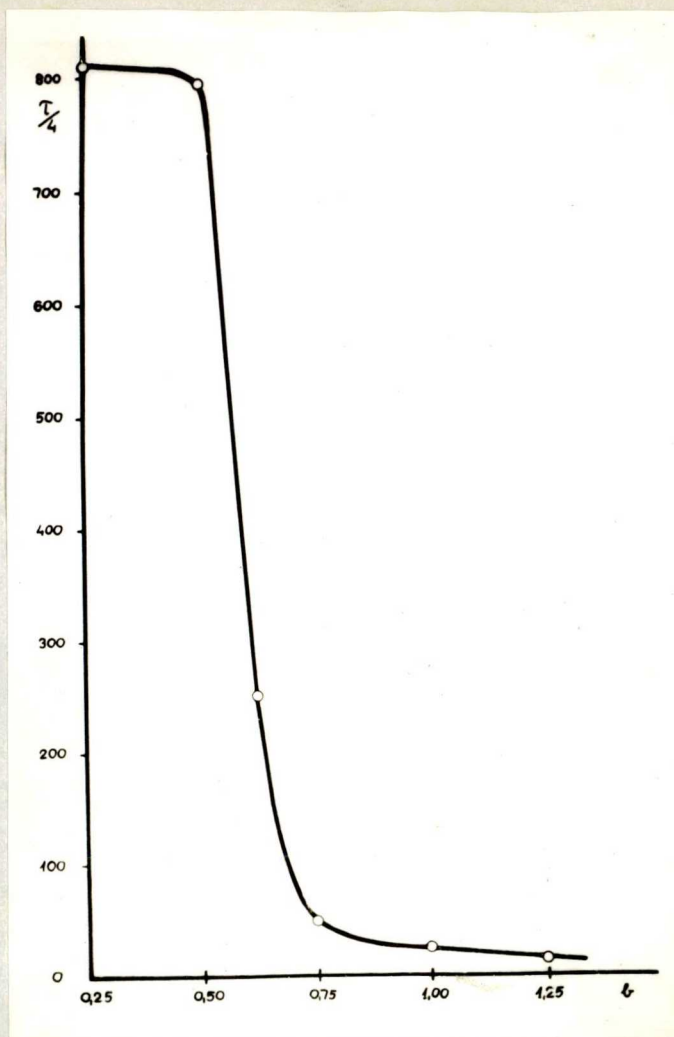
- : $a = 0,4953$; $b = 0,25$;
 △ : $a = 0,4985$; $b = 0,625$;
 □ : $a = 0,4963$; $b = 1,00$;
 ● : $a = 0,4967$; $b = 0,50$
 ▲ : $a = 0,4966$; $b = 0,75$
 ■ : $a = 0,4966$; $b = 1,25$



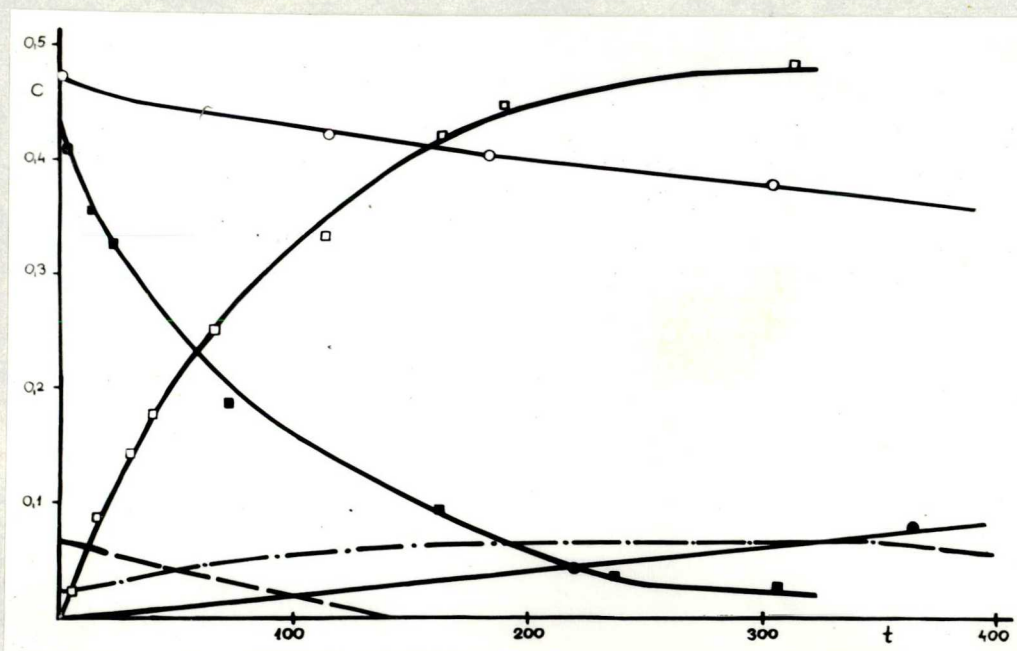
határozottan, de nem túl nagy mértékben csökkenti a negyed átalakulási időt. Van azonban a görbén egy igen nagy ugrás is, amelynek helye éppen az említett két mólarány között van. Ez tehát azt jelenti, hogy 0,5-ös kezdeti észterkoncentráció esetén az AlCl_3 kezdeti koncentrációját 0,5 és 0,75 között változtatva, kismértékű változás az átalakulási sebesség jelentős megváltozását vonja maga után. Ez a jelenség valószínűleg az aktív észter- AlCl_3 komplex szerkesztésével hozható összefüggésbe, a kérdés tisztázása azonban, további vizsgálatokat igényel.

3. Az észterátalakulás és ketonképződés összehasonlítása.

Ha különböző észter-katalizátor arányok mellett kivitelezett átrendezések esetén az átalakult észter mennyiségéből levonjuk az ugyanannyi idő alatt képződött keton mennyiségét, akkor nem zérust, hanem határozott pozitív értéket kapunk, legalább is a reakció első részében. Ez azt jelenti, hogy több észter bomlik el, mint amennyi keton keletkezik. CULLINANE [33] nyomán ebben az esetben is feltehető, hogy a "feleslegből" timolát anion, annak AlCl_3 -os komplexe, vagy a timol aluminium dikloridja és acil kation vagy annak AlCl_3 -os komplexe keletkezik. Az említett különbséget 1 : 2 és 1 : 1 észter-katalizátor arány esetén (szaggatott vonal ill. ponttal szaggatott vonal) az 5.sz. ábra mutatja. Amint látható, a maximum helye függ az észter-katalizátor aránytól. Az a tény viszont, hogy pl. 1 : 2 észter-katalizátor aránynál az észter egyrésze a reakció elején szinte pillanatszerűen elbomlik, de ez a gyors hasadás bizonyos észterkoncentrációnál leáll megengedi annak feltételezését, hogy ebben az esetben egy gyorsan beálló egyensúlyi folyamatról van szó.



4. sz. ábra.

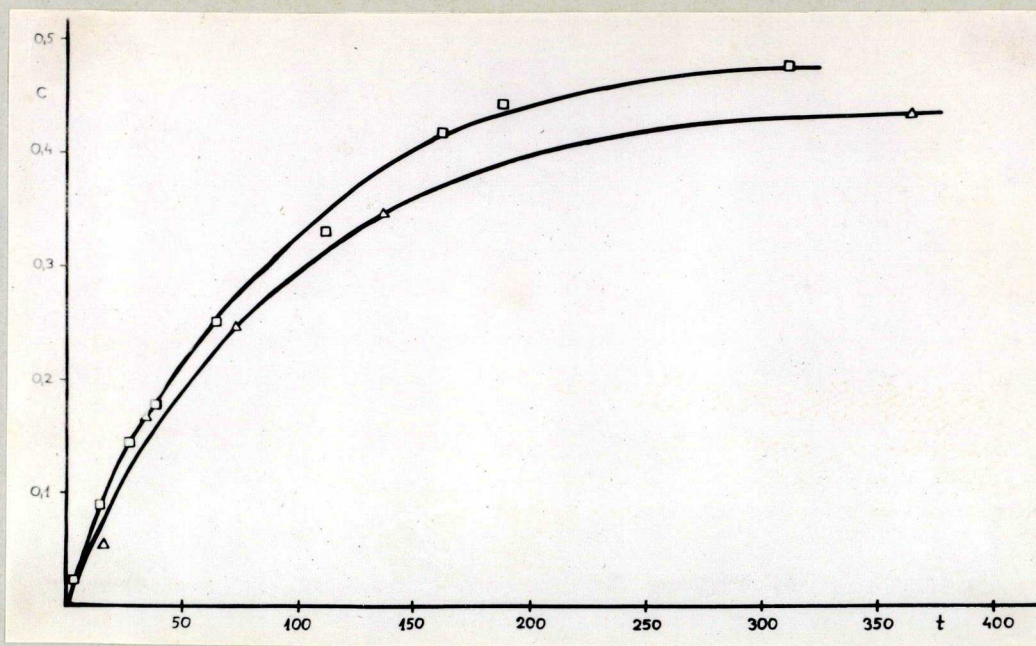


5. sz. ábra.

40 °C; $\blacksquare$: deszter; $a = 0,4963$; $b = 1,00$; $\bullet$: keton; $a = 0,4963$; $b = 0,50$
 $\square$: keton; $a = 0,4963$; $b = 1,00$; $\circ$: észter; $a = 0,4963$; $b = 0,50$

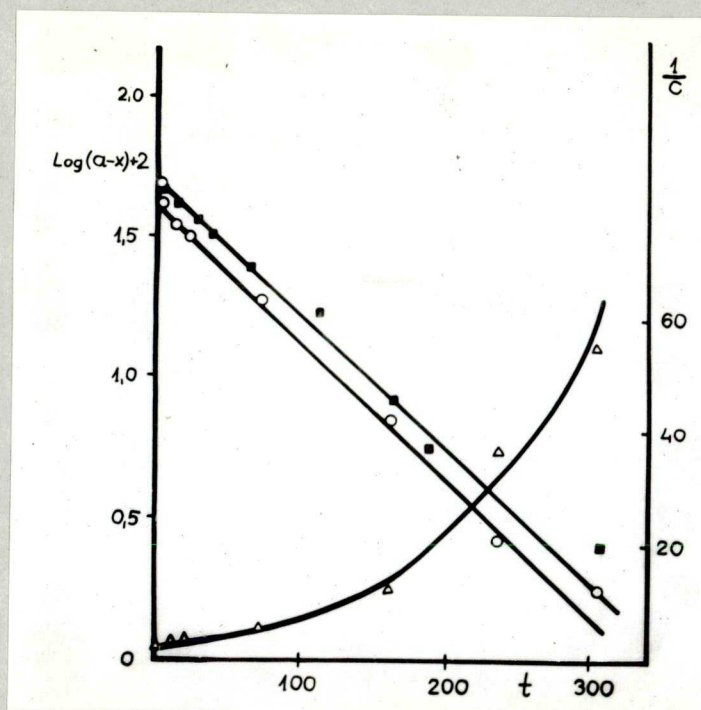
4. A reakció rendjének meghatározása.

Tájékozódás céljából először megvizsgáltam, hogyan hat a hígítás az átrendeződés sebességére. A 6.sz. ábra azt illusztrálja, hogy kétszeres hígítás a keton képződési sebességének határozott, de kissé értéktől csökkenését okozza (az észterátalakulási sebesség koncentrációfüggésének vizsgálatánál ugyanilyen eredményt kaptam). Ez arra utal, hogy az átrendeződés nem tisztán elsőrendű. Eppen ezért a reakció rendjét 40° -on 1 : 2 észter-katalizátor arány esetén több módszerrel is igyekeztem meghatározni. A 7.sz. ábrán a kiindulási észterkoncentráció és a ketonkoncentráció különbségének logaritmusát, valamint a mindenkori észterkoncentráció logaritmusát ill. reciprokát ábrázoltam az idő függvényében. Amint látható, az első esetben jobb, második esetben gyengébb közelítéssel egyenest kaptam, harmadik esetben viszont határozott görbület jelentkezett. Ezen eredmény arra utal, hogy a folyamat elsőrendű. További adatot jelent erre nézve a van't Hoff-féle differenciális módszer alkalmazása egyetlen reakciólefutásra (8.sz. ábra). Az egyenes hajlásszögéből számított rend értékeként 1,05-et kaptam. Az elsőrendű sebességi egyenlet közvetlen, grafikus alkalmazása látható a 9.sz. ábrán, ahol az észterbomlás ill. ketonképződés grafikusan meghatározott pillanatnyi sebességeit ábrázoltam a megfelelő észterkoncentrációkkal szemben. Míg a ketonképződéssel kapcsolatban igen jó közelítéssel egyenest kaptam, addig az észterátalakulásról látszik, hogy jelentős eltérés van az első rendtől. Összegezve a rend meghatározására irányuló próbálkozások eredményeit megállapítható, hogy az első rend egészen szigorúan sehol sem jött ki és a második rendtől jelentős eltérés tapasztalható. Így legjobb közelítés az, ha a ketonképződést elsőrendű reakciónak tekintjük. Különösen a 9.sz. ábra mutatja jól, hogy a timil-metil-keton az elbomlatlan észterből keletkezik elsőrendű reakció során és ez bizonyos eltérést jelent CULLINANE már említett munkájában [33] kifejtett nézetétől, mert ő az észter elbomlását tekintette elsőrendű folya-



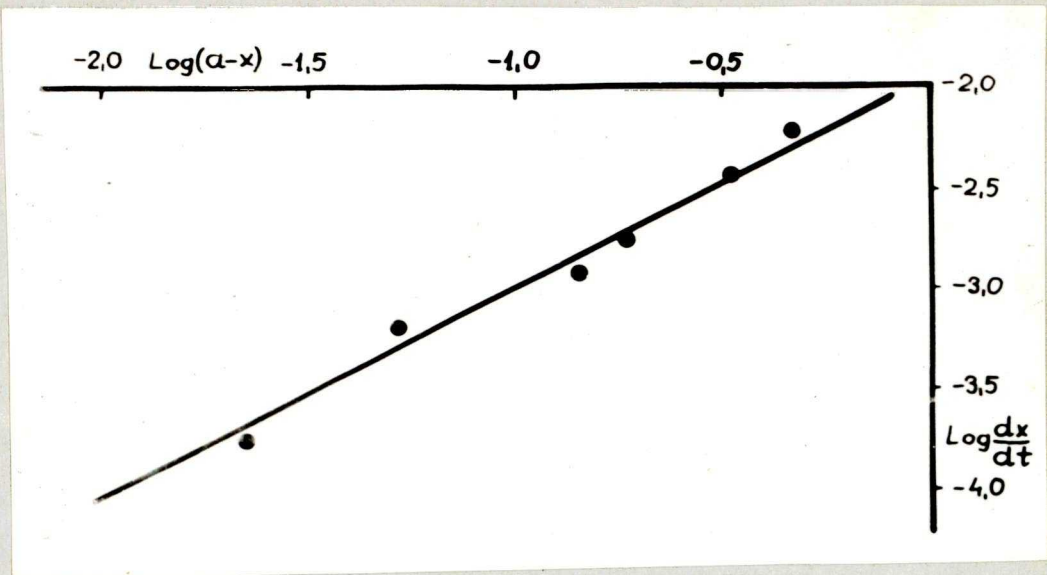
6.sz. ábra

40°C ; $\square$: $a = 0,4963$; $b = 1,00$
 $\triangle$: $a = 0,2418$; $b = 0,50$ (a ketonkoncentráció kétszerese van felmérve)

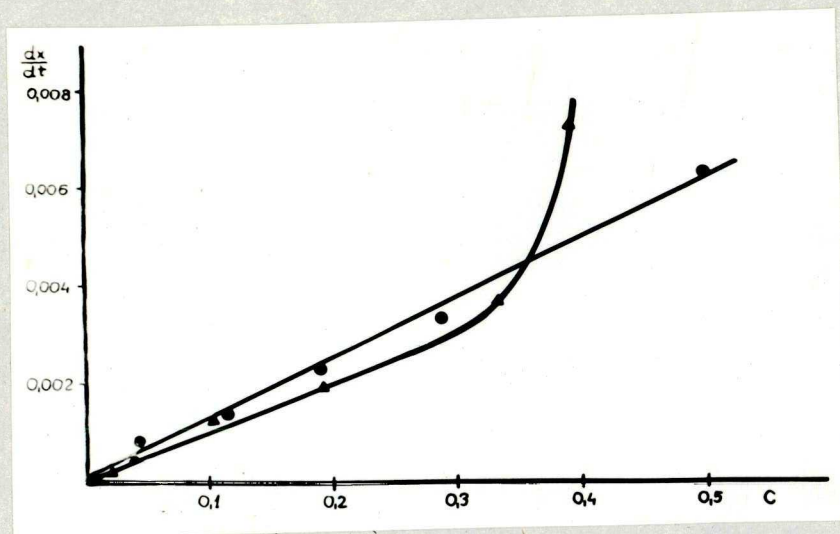


7.sz. ábra.

40°C ; $a = 0,4963$;
 $b = 1,00$;
 $\blacksquare$: $(a-x)$ logaritmus
 $\bigcirc$: észterkoncentráció logaritmus
 $\triangle$: észterkoncentráció reciproka.



8.sz. ábra.



9.sz. ábra.

● : keton
▲ : éster

matnak. Az a tény, hogy bizonyos észterkoncentráció elérése után az észterbomlás sebessége az ugyanolyan észterkoncentrációnál mért ketonképződési reakció sebessége alá esüken értelmezhető, ha feltételezzük, hogy az észter hasadási termékeiből (amelyek egyensúlyban vannak az észter- AlCl_3 komplexszel) nem keletkezik közvetlenül keton, hanem az észterkoncentráció csökkenésével visszaalakulnak észterré és így csökkentik az észter eltűnésének sebességét. Az I. táblázat a vizsgált reakcióra vonatkozóan szemlélteti az

I. Táblázat.

Észter bomlása: 40°C , $a = 0,4960$, $b = 1,00$

t	c	$K \cdot 10^2 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{perc}^{-1})$
11,7	0,348	3,14
22,2	0,318	2,00
72,7	0,190	1,30
161,8	0,084	1,10
237,0	0,027	1,20
307,0	0,018	1,08
Átlag:		1,64

első rendűnek megfelelő egyenletből számolt sebességi állandókat (k) az észterbomlás esetére, míg a II. táblázat a ketonképződésből numerikus és grafikus úton, szintén első rendű szerint, meghatározott konstansokat foglalja össze. Az eredmény szintén az előbbi feltevést támasztja alá.

II. Táblázat.

Keton képződése: 40°C , $a = 94960$, $b = 1,00$

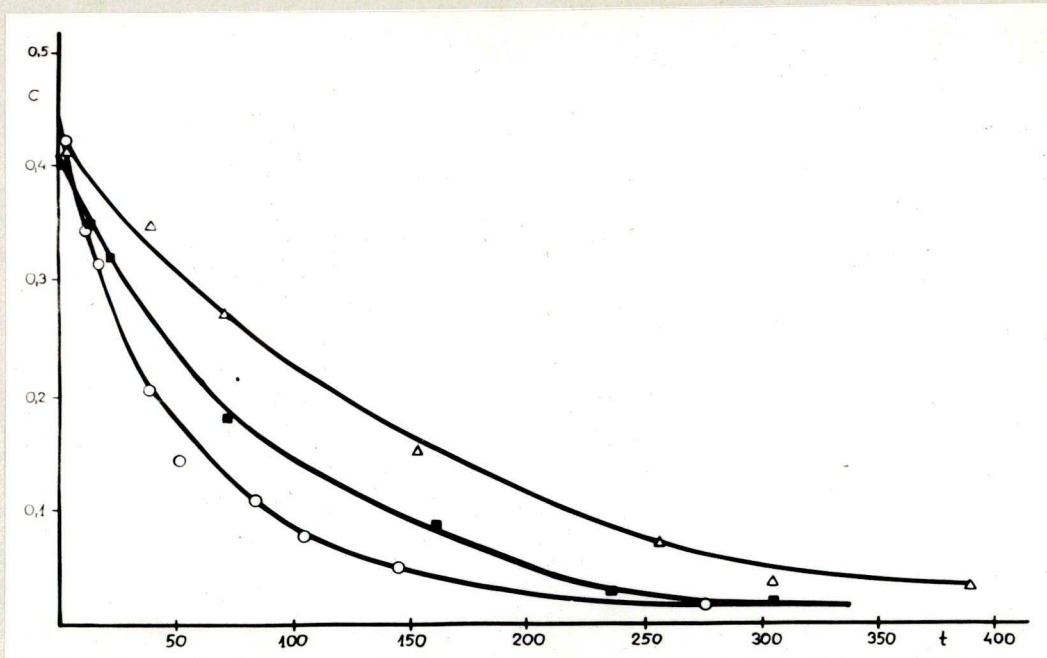
t	x	$K \cdot 10^2 (\text{Mol l}^{-1} \cdot \text{perc}^{-1})$
13,9	0,0879	1,44
27,8	0,1426	1,34
37,7	0,1768	1,17
64,8	0,2496	1,08
65,5	0,2491	1,06
113,3	0,3266	0,95
163,0	0,4133	1,10
188,3	0,4542	1,12
313,3	0,4703	0,96
$\tau/4$ -ből I. rend szerint		1,19
$\tau/2$ -ből I. rend szerint		1,07
Grafikusan a 9.sz. ábra alapján		1,15
Átlag:		1,14

5. A hőmérséklet hatása az átrendeződésre.

A timilacetát átrendeződését 1 : 2 és 1 : 1 észter-katalizátor arány mellett három hőmérsékleten vizsgáltam meg (33° , 40° , 47°). A 10.sz. ábra mutatja, hogy a hőmérséklet változása jelentősen befolyásolja az észterbomlás sebességét 1 : 2 észter katalizátor arány esetén, a 11. sz. ábra ugyancsak erről tanuskodik a ketonképződés sebességére vonatkozóan ($a = 0,5$; $b = 1,00$). A 12.sz. ábra 1 : 1 észter-katalizátor arány ($a = 0,5$; $b = 0,50$) esetén tünteti fel a hőmérséklet hatását az észterbomlás és ketonképződés sebességére. A 13.sz. ábra viszont a $\log(a-x)$ időbeli változását mutatja a három hőmérsékleten, ugyanabban az esetben. Utóbbi ábrából megállapítható, hogy 1 : 1 katalizátor-észter arány esetén is, a ketonképződés elsőrendű folyamatnak tekinthető, bár 47° -on az egyenestől már jelentős eltérés van. A konstansok hőmérséklet-függéséből grafikusan meghatároztam az átalakulás aktiválási energiáját. A 14.sz. ábra mutatja, hogy jó közelítéssel egyenest kaptam 1 : 2 észter-katalizátor arány esetén, ha a sebességi állandók logaritmusait ábrázoltam az abszolút hőmérséklet reciprokanak függvényében. Az 1 : 1 észter-katalizátor arány esetén kapott egyenes az ábra jelzettel párhuzamos volt. Megjegyzendő, hogy a középső pont ott is lefelé tért el az egyenestől. A III. táblázat összefoglalja

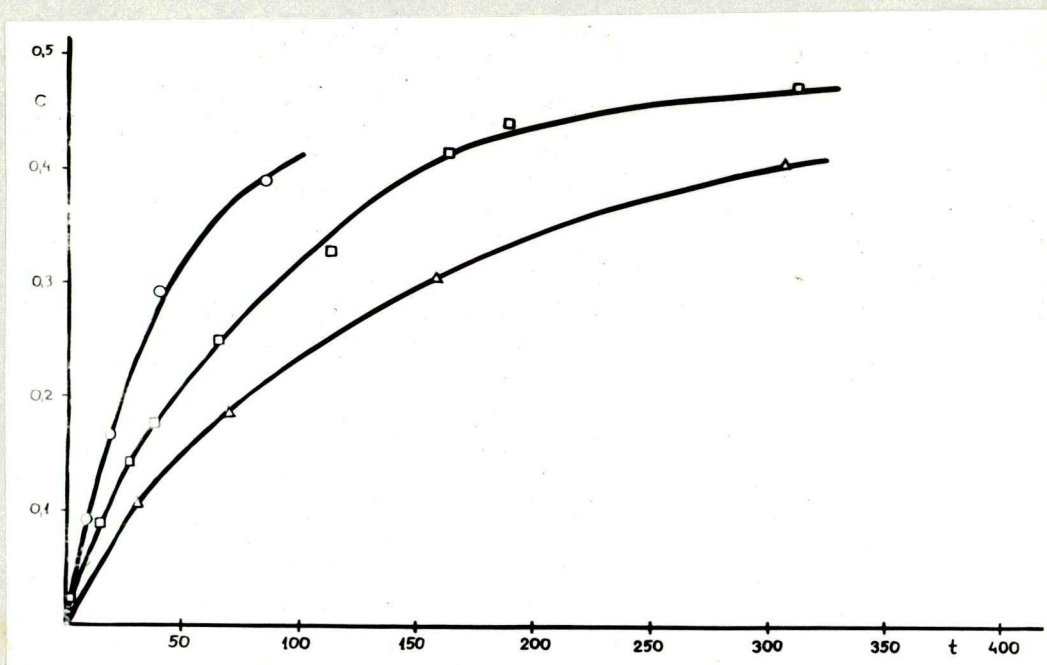
III. Táblázat.

Észter-katalizátor arány	T	$k \cdot 10^{-2}$ ($\text{Mol l}^{-1} \cdot \text{perc}^{-1}$)	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal. Mol^{-1})	$\Delta S^{\ddagger}$ ($\text{kcal. Mol}^{-1} \cdot \text{fok}^{-1}$)	$\Delta G^{\ddagger}$ (kcal Mol^{-1})
1 : 2	273+33	0,670	16,3	- 0,0152	21,0
1 : 2	273+40	1,150	16,3	- 0,0154	21,1
1 : 2	273+47	2,200	16,3	- 0,0153	21,2
1 : 1	273+33	0,018	16,3	- 0,0224	23,2
1 : 1	273+40	0,033	16,3	- 0,0225	23,3
1 : 1	273+47	0,056	16,3	- 0,0226	23,5



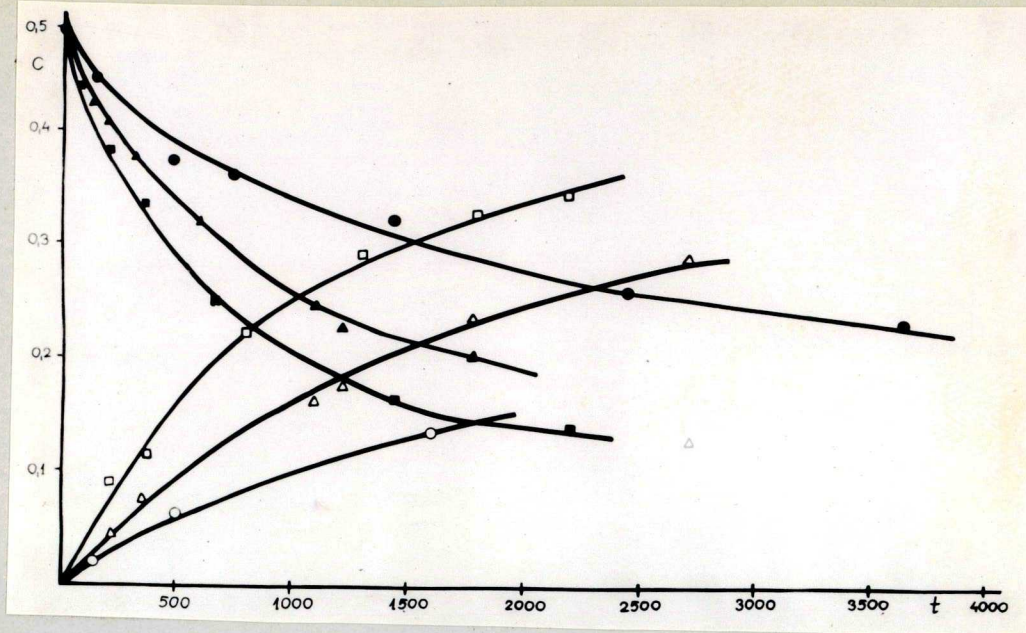
10. sz. ábra.

$\triangle$: $a = 0,4967$; $b = 1,00$; 33°C
 $\blacksquare$: $a = 0,4963$; $b = 1,00$; 40°C
 $\bigcirc$: $a = 0,4967$; $b = 1,00$; 47°C



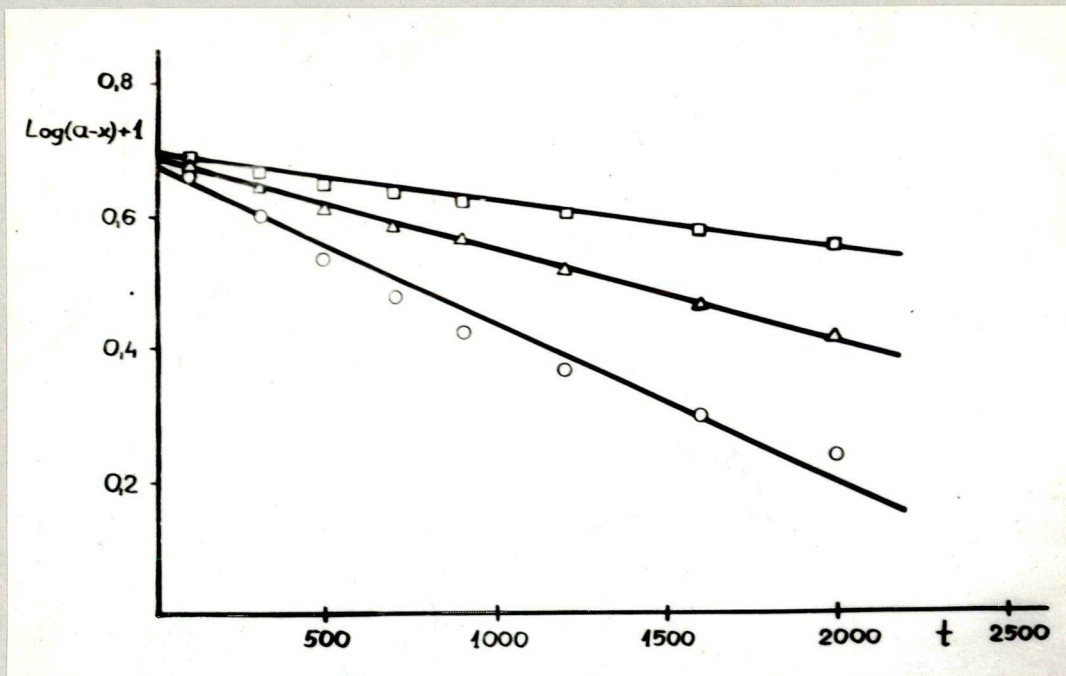
11. sz. ábra.

$\triangle$: $a = 0,4967$; $b = 1,00$; 33°C
 $\square$: $a = 0,4963$; $b = 1,00$; 40°C
 $\bigcirc$: $a = 0,4967$; $b = 1,00$; 47°C



12.sz. ábra.

33°C ; $a = 0,4954$; $b = 0,50$; ● : észter; ○ : keton
 40°C ; $a = 0,4967$; $b = 0,50$; ▲ : észter; △ : keton
 47°C ; $a = 0,4952$; $b = 0,50$; ■ : észter; □ : keton



13.sz. ábra.

□ : 33°C ; △ : 40°C ; ○ : 47°C

a különböző hőmérsékleteken mért sebességi állandókat (k), aktiválási energiát ($\Delta H^\ddagger$), aktiválási entrópiákat ($\Delta S^\ddagger$) és aktiválási szabad entalpiákat ($\Delta G^\ddagger$). Az aktiválási entrópiát a (10), az aktiválási szabad entalpiát a (11) egyenlet alapján számítottam, ahol k° jelenti a Boltzmann-, h a Planck-állandót.

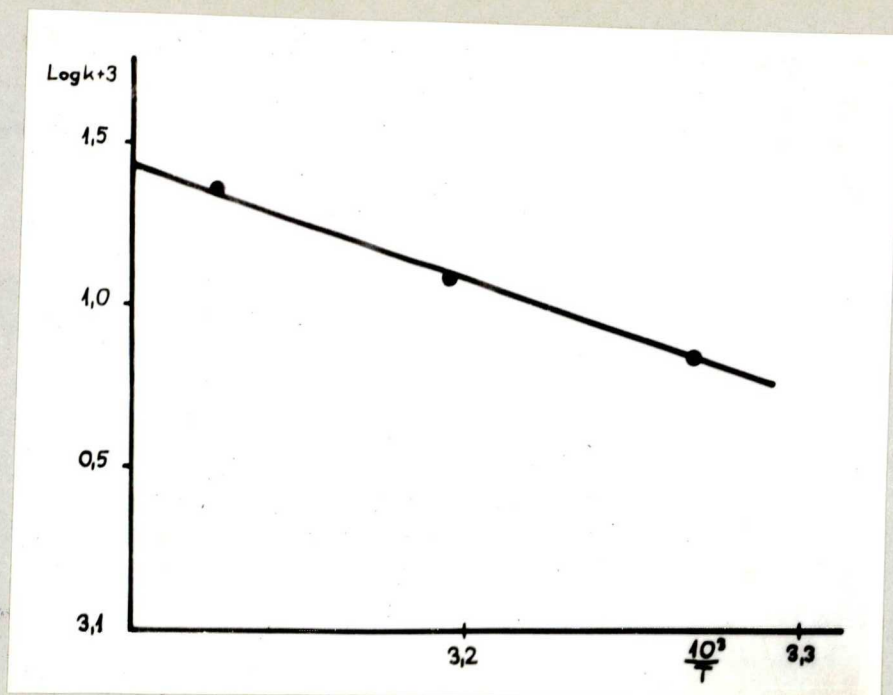
$$\Delta S^\ddagger = 4,574(\log k + \frac{\Delta H^\ddagger}{4,574 T} - \log \frac{k^\circ T}{h}) \quad (10)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (11)$$

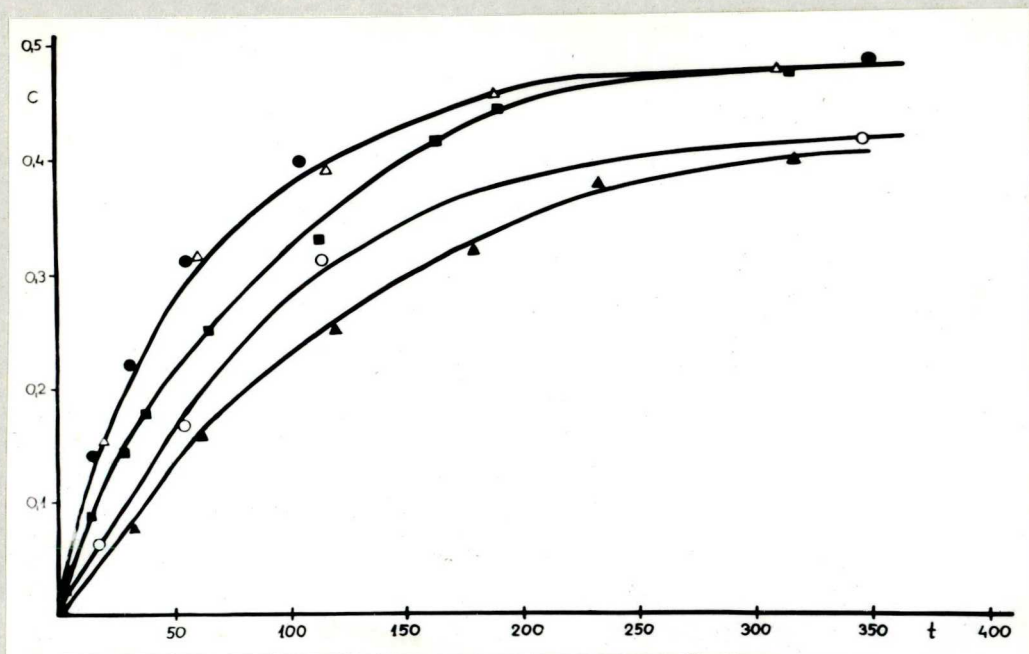
A III. táblázatból látható, hogy 1 : 1 és 1 : 2 észter- AlCl_3 arány alkalmazása esetén, ugyanazon hőmérsékleten mért sebességi állandók között nagyságrendi különbség van. Így gondolni lehetne arra, hogy az AlCl_3 koncentrációjának növelésével egy új, nagyobb sebességű reakciót nyitlik meg, azonban az a tény, hogy az aktiválási energia mindkét esetben ugyanaz ennek határozottan ellene szól.

b. Az AlCl_3 hatása a timil-metil-ketonra.

1 : 2 keton-katalizátor arálynak megfelelő nitrobenzol oldatot 20 órán át 40°C -on tartottam és a keton visszamérésekor azt találtam, hogy a keton koncentrációjának csökkenése a kísérleti hibák határain belül volt. Sósavgáz közben nem fejlődött. Itt jegyzem meg, hogy HCl fejlődést az általam végrehajtott Fries-reakciónál sem észleltem. Joggal tételizhető fel ezek alapján az, hogy a timilacetát Fries-reakciója során keletkező timil-metil-keton a jelenlévő AlCl_3 hatására jelentős mértékű további átalakulást nem szenved, teljes egészében még alumínium dikloridjává sem alakul át, legalább is az általam alkalmazott hőmérsékleti és nyomásvi-szonyok között.



14. sz. ábra.



15. sz. ábra.

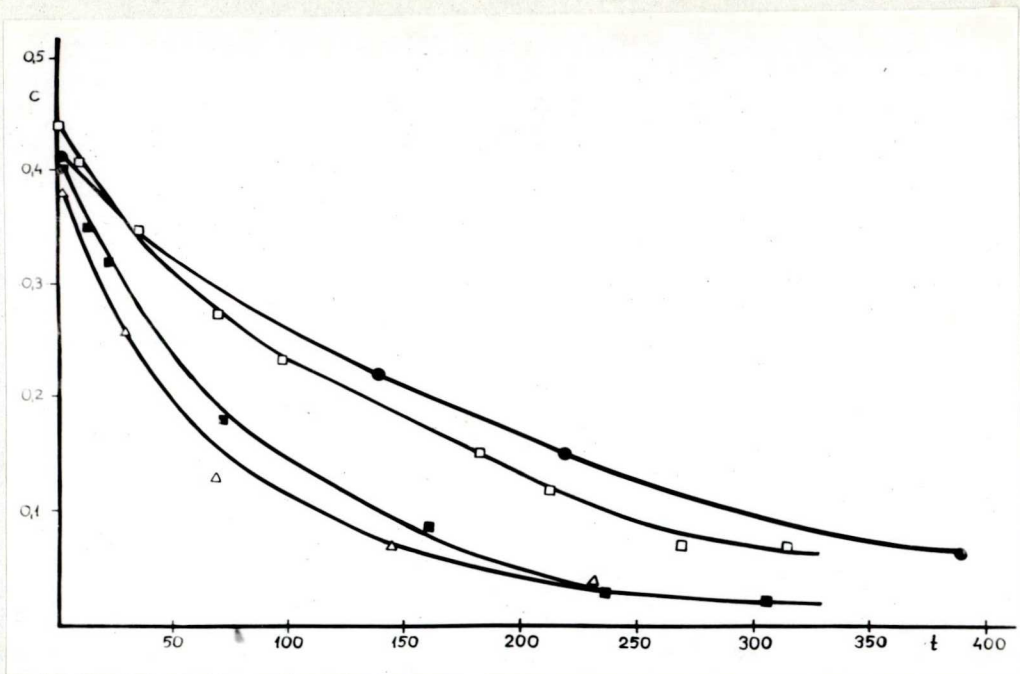
40°C, ▲: $a = 0,4966$; $b = 0,75$; ○: $a = 0,4954$; $b = 1,00$; $c_T = 0,3278$
 ■: $a = 0,4963$; $b = 1,00$; ●: $a = 0,4965$; $b = 1,25$; $c_T = 0,3278$
 △: $a = 0,4966$; $b = 1,25$

c. Timol hatása a ketonképződés sebességére.

Megvizsgáltam, hogy timol jelenléte a reakció e-
legyen hogyan befolyásolja a ketonképződés sebességét.
Az eredmény a 15.sz. ábrán látható, mely szerint 0,5
észter és 1,00 AlCl_3 koncentráció esetén 0,3-as timol-
koncentráció a ketonképződés sebességét jelentősen le-
rontja, de nem annyira, mintha az AlCl_3 kezdeti kon-
centrációját 0,75-re csökkentenénk. A timol sebesség-
csökkentő hatása 1,25-ös AlCl_3 koncentráció esetén már
nem olyan szembetűnő. A timol e hatásának valószínű ma-
gyarázata az, hogy maga is AlCl_3 -ot köthet meg, valószí-
nűleg egyensúlyi reakció folytán (mivel nem moláris AlCl_3
értéknek megfelelően rontja le a reakció sebességét). Ez
viszont arra enged következtetni, hogy az észterhasadás
egyik terméke is köthet AlCl_3 -ot, tehát az észterhasadás
 AlCl_3 emésztő folyamat.

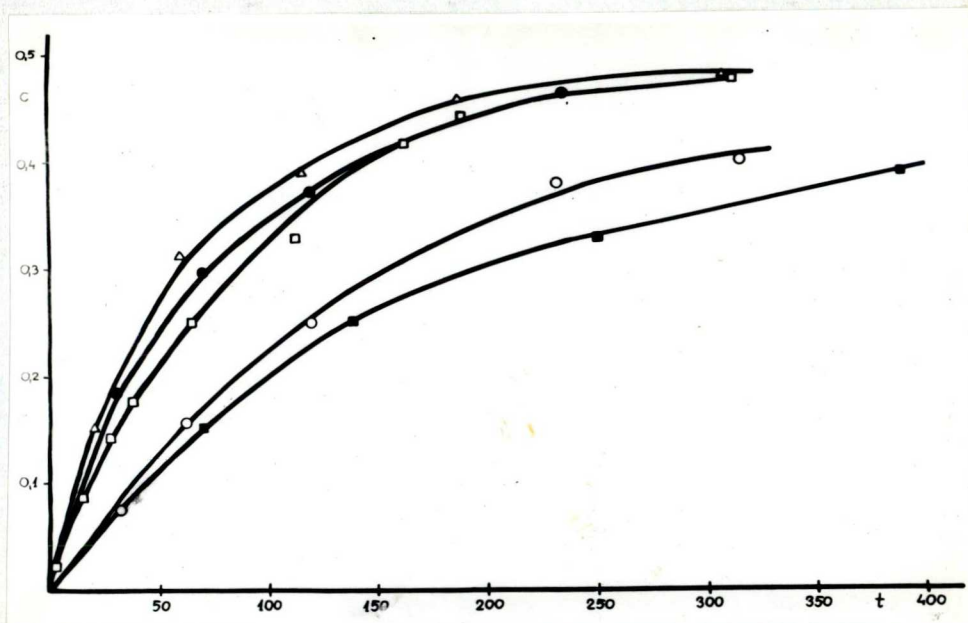
d. A timil-metil-keton hatása az átrendezőzésre.

Abban az esetben, ha a reakció elején timil-metil-ke-
tont viszunk a rendszerbe a 16.sz. ábra tanúsága szerint ez
csökkenti az észterbomlás sebességét. A 17.sz. ábra azt mu-
tatja, hogy e hatás a ketonképződés sebességére is vonatko-
zik. (Megjegyzendő, hogy a 17.sz. ábrán nem a teljes keton-
koncentráció van feltüntetve, hanem ennek és a rendszerbe
vitt keton koncentrációjának különbsége.) Látható, hogy
0,25 mol/l timil-metil-keton jelenléte a rendszerben a ke-
tonképződés sebességét oly mértékben csökkenti, mintha az
 AlCl_3 kezdeti koncentrációját 0,25 és 0,5 közötti értékkel
csökkentettük volna. E hatás magyarázata során ki kell zár-
nunk annak lehetőségét, hogy a rendszerbe vitt timil-metil-
keton egy, a végtermék képződésére vezető egyensúlyi folya-
matot szorít vissza, mert a b. pontban foglaltak figyelembe-
vételével a ketonképződés nem lehet egyensúlyi folyamat.
Elfogadható magyarázat a c. ponthoz hasonlóan adható meg.
A Fries-reakció végterméke tehát, majdnem két mol AlCl_3 -ot



16.sz. ábra.

40°C ■ : $a = 0,4963$; $b = 1,00$; △ : $a = 0,4986$; $b = 1,50$; $c_k = 0,2487$
 □ : $a = 0,4966$; $b = 0,75$; ● : $a = 0,4945$; $b = 1,00$; $c_k = 0,2480$



17.sz. ábra.

40°C ○ : $a = 0,4966$; $b = 0,75$; ■ : $a = 0,4945$; $b = 1,00$; $c_k = 0,2480$
 □ : $a = 0,4963$; $b = 1,00$; ● : $a = 0,4986$; $b = 1,50$; $c_k = 0,2487$
 △ : $a = 0,4966$; $b = 1,25$;

köt meg. Joggal tételizhető fel az is, hogy a nitrobenzol is képes AlCl_3 -ot megkötai. Így nem tűnik valószínűtlennek az az elképzelés, hogy a Fries-reakció során az AlCl_3 tartalom bizonyos egyensúly alapján eszik meg az észter, a hasadási termékek, a végtermék és az oldószer között.

e. A sósav hatása az átrendeződés sebességére.

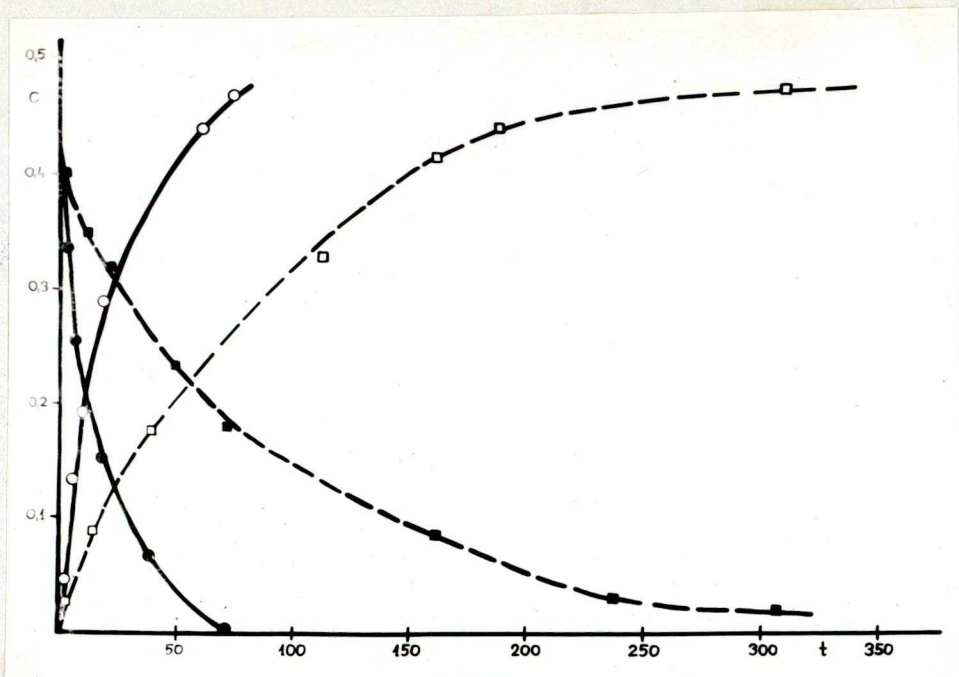
Amint a 18.sz. ábra mutatja, Gerecs Árpád professzor eredményeivel egyezésben azt találtam, hogy sósav jelenléte az átrendeződési sebességet jelentősen megnöveli. E hatás részletesebb vizsgálata már kivitelezést nyert [48].

f. Csökkentett nyomáson kivitelezett átrendeződés.

Amint a 19.sz. ábrából látható, előbbi szerzőnek a timilacetát átrendeződésére vonatkozó általános megállapításával ellentétben a vákuum az átrendeződés sebességét számottevően nem változtatja meg.

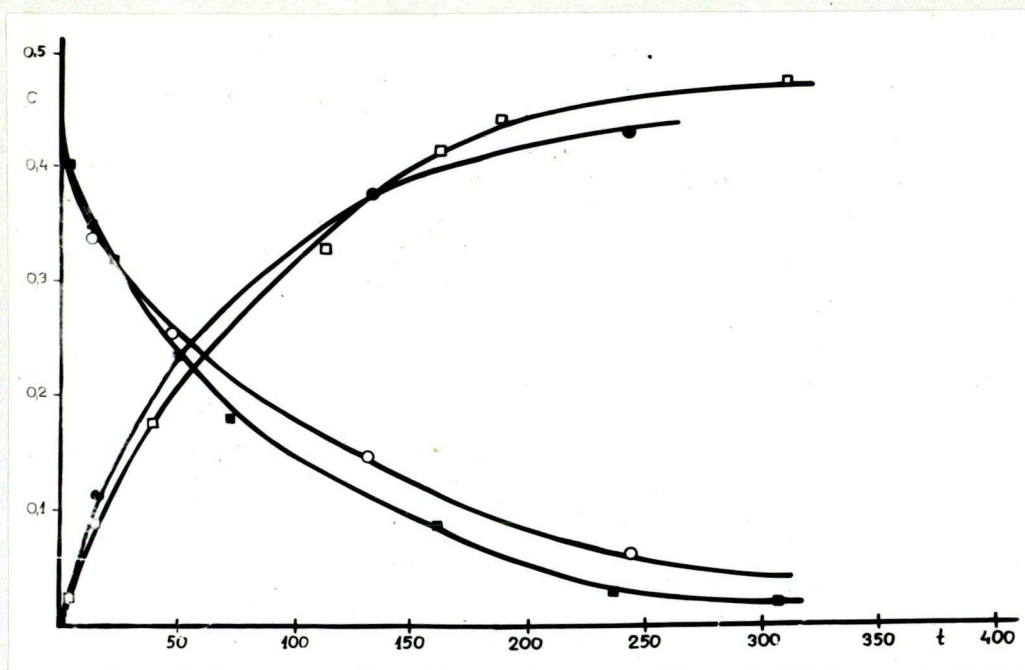
g. Acetilklorid hatása a ketonképződés sebességére.

Acetilklorid jelenléte a reakciós elegyben a ketonképződés sebességének igen jelentős mértékű növekedését okozza (20.sz. ábra). Az is látható, hogy a ketonképződés sebessége acetilklorid jelenlétében 1 : 2 és 1 : 2,5 észter-katalizátor arányoknál lényegében ugyanakkora. E nagy reakciósebesség két okból eredhet. Közvetlenül az észter magjában történő acilozás is lejátszódhat, a Fries-reakción kívül, utóbbinál nagyobb sebességgel. E mellett a keletkező ketonból acetilklorid hatására ketonészter képződhet HCl fejlődése közben és a keletkező sósav is gyorsítja az átrendeződést.



18.sz. ábra.

40°C; $a = 0,4963$; $b = 1,00$; $C_{HCl} = 0,2118$; $\blacksquare$: észter; $\square$: keton
 $a = 0,4962$; $b = 1,00$; $C_{HCl} = 0,2118$; $\bullet$: észter; $\circ$: keton



19.sz. ábra.

40°C; $a = 0,4963$; $b = 1,00$; $\square$: keton; $\blacksquare$: észter
 $a = 0,4966$; $b = 1,00$; nyomás = 30 Hgmm; $\circ$: észter; $\bullet$: keton

n. A timol Friedel-Crafts-reakciója.

A Fries-reakcióval való összehasonlítás céljából megvizsgáltam a timol AlCl_3 katalizálta Friedel-Crafts reakcióját acetilkloriddal. A mérések eredményeit 1 : 1 : 1 timol-acetilklorid- AlCl_3 aránynál a 21.sz. ábra, 1 : 1 : 2 timol-acetil-klorid- AlCl_3 aránynál a 22.sz. ábra szemlélteti. Ezek alapján az alábbi megállapítások tehetők:

1. A timol acetilkloridos Friedel-Crafts reakciójának és a timilacetát Fries-átrendeződésének terméke ugyanaz.

2. A Friedel-Crafts reakció alkalmazásával észter is keletkezik, amely azután a Fries-reakciónál tapasztalt módon elbomlik.

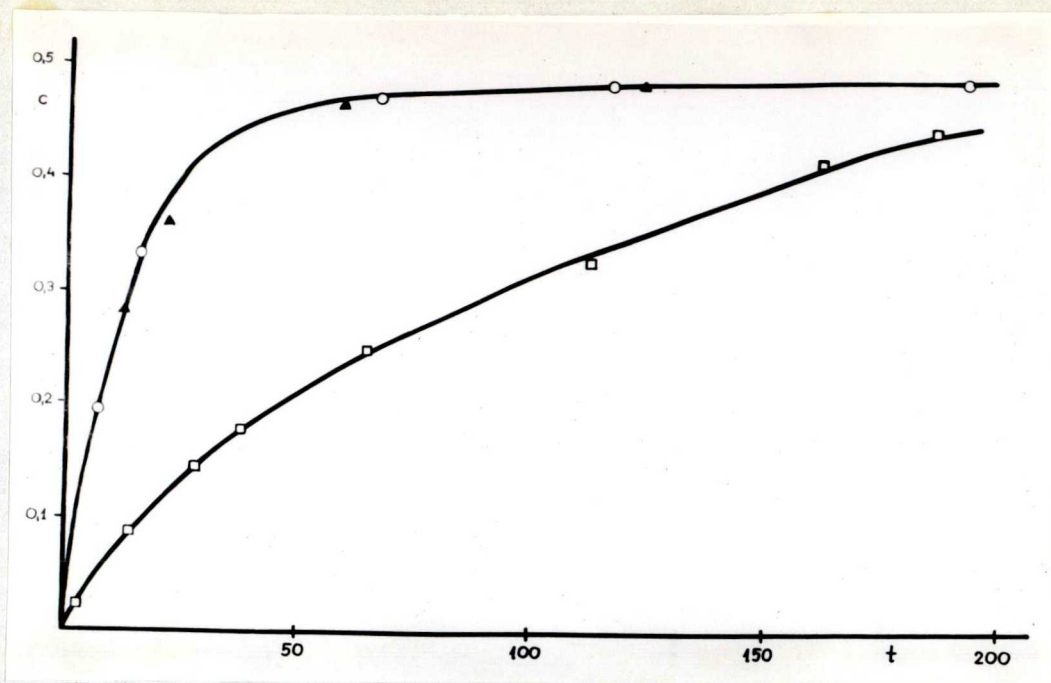
3. Az AlCl_3 koncentrációja a Friedel-Crafts-reakció sebességét is nagymértékben befolyásolja.

4. A Friedel-Crafts-reakció sebessége sokkal nagyobb, mint a timil-acetát megfelelő Fries-reakciójának sebessége.

A nagy sebesség assal magyarázható, hogy az észter képződésekor felszabaduló HCl az észternek a keton irányába végbemenő átalakulását gyorsítja. Természetesen a g. pontban említettekkel egyezésben közvetlenül a timol-magba történő acilezés sem zárható ki.

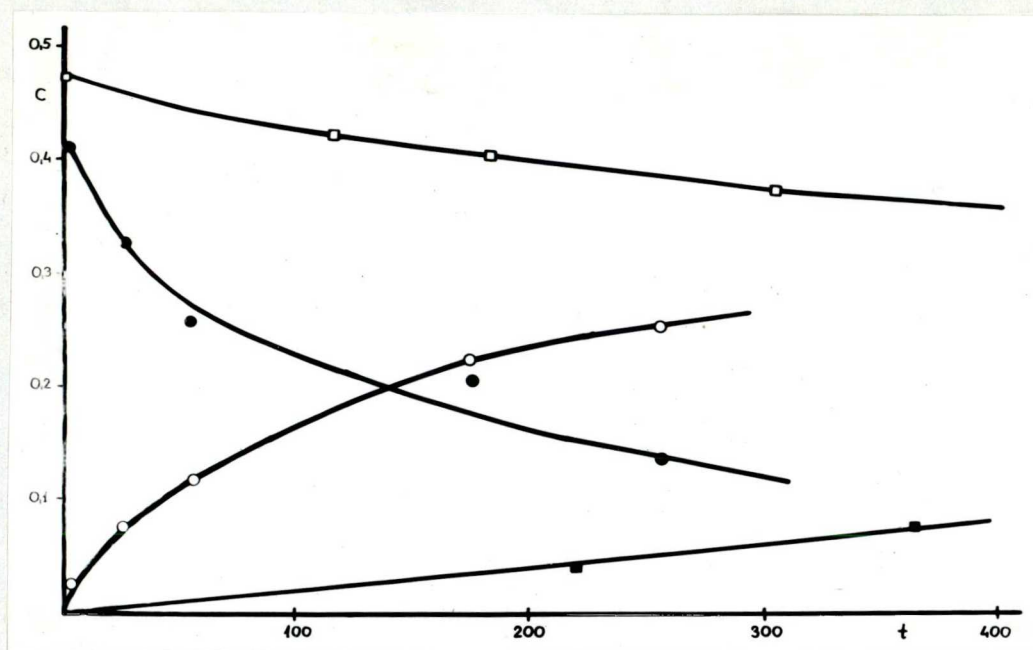
1. Timoxialuminiumdiklorid reakciója acetilkloriddal.

Timol és AlCl_3 nitrobenzolos oldatából HCl -t szivattam el, amikor is a timol egy részéből feltehetően timoxialuminiumdiklorid keletkezett. Az elegyet acetilkloriddal reagáltatva timil-metil-ketont nyertem, amelynek mennyiségéből és az elszívott HCl megfogyasztásából az derült ki, hogy a timoxialuminiumdikloridból is történt ketonképződés.



20. sz. ábra.

40°C; $\square$: $a = 0,4963$; $b = 1,00$
 $\blacktriangle$: $a = 0,4957$; $b = 1,00$; $c_{\text{AcCl}} = 0,2352$
 $\circ$: $a = 0,4963$; $b = 1,25$; $c_{\text{AcCl}} = 0,2352$



21. sz. ábra.

40°C; $a = 0,4967$; $b = 0,50$; $\square$: észter; $\blacksquare$: keton
 $c_T = 0,4997$; $b = 0,50$; $c_{\text{AcCl}} = 0,4704$; $\circ$: keton; $\bullet$: észter

j. A timol reakciója a timil-metil-keton ecetsavas észterével AlCl_3 jelenlétében.

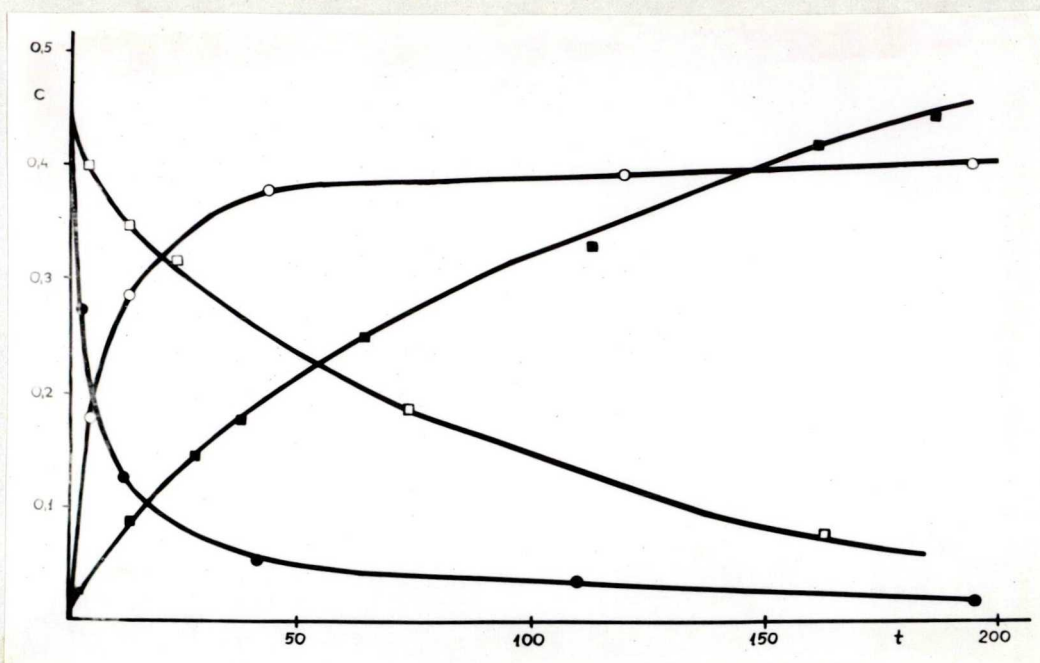
A 23. sz. ábrán összehasonlítás tehető a timol és a ketonészter reakciója, valamint a megfelelő Fries-reakció között. (Mivel a Fries-reakciónál a koncentrációk a timol és ketonészter koncentrációinak kétszeresei, a mért észter a ketonkoncentrációk kétszeresét ábrázoltam, miután a mért ketonkoncentrációból levoztam a bemért ketonészterrel ekvivalens mennyiséget.) Megállapítható, hogy az észterbomlás és ketonképződés sebességében a két reakció között lényeges különbség nincs. A két reakció végterméke is ugyanaz. Ennek magyarázata az lehet, hogy a ketonészterből és a timolból gyors reakcióval valószínűleg timilacetát és keton képződött, majd ezután a timilacetát már ismert Fries-átrendeződése játszódott le.

Az elvégzett mérések c-t diagramjaiból meghatározott negyed és fél átalakulási idők az észterbomlásra és ketonképződésre vonatkozóan a IV. táblázatban vannak feltüntetve. Az adatokból látható, hogy a körülmények megfelelő megválasztásával a timilacetát Fries-reakciójának sebessége igen tág határok között változtatható, és meghatározhatók azon optimális viszonyok, melyek között a timil-metil-ketont a legelőnyösebben lehet előállítani.

Az ebben a fejezetben (c) leírt feltevések megerősítése vagy elvetése, valamint a Fries-átrendeződés mechanizmusának megayugtató módon való tisztázásához többek között nélkülözhetetlennek látszik a g, h, i. és j. pontokban leírt reakciók részletesebb vizsgálata.

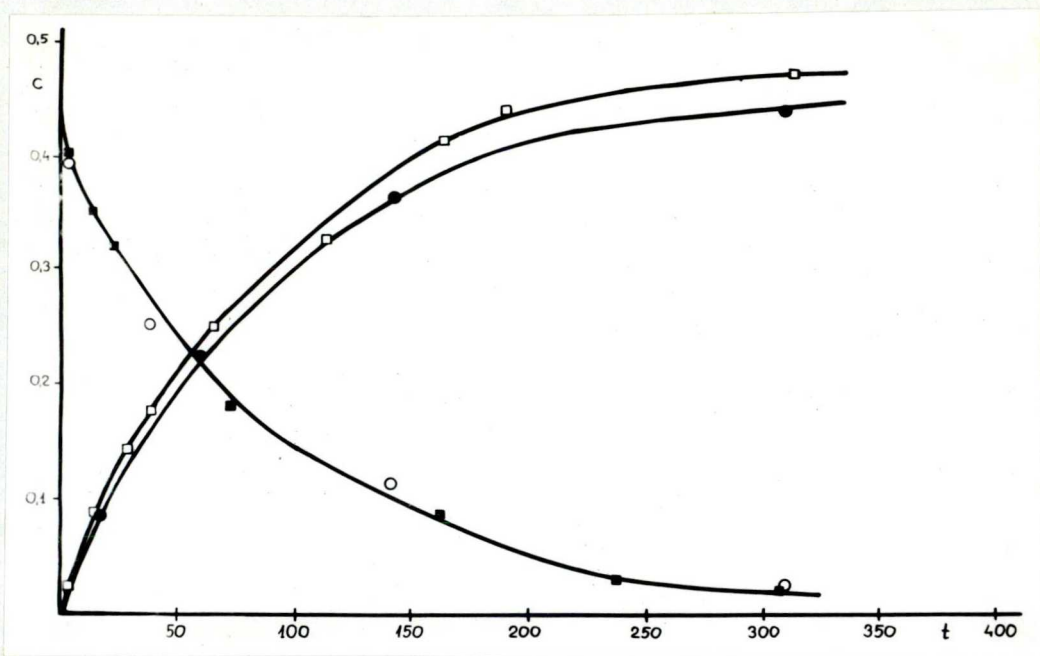
D.) Az átrendeződés mechanizmusára vonatkozó feltevés.

A C.) részben leírt kísérleti adatok alapján az átrendeződés pontos mechanizmusa még nem adható meg. Az alább ismertetésre kerülő, a timilacetát átrendeződésének mechaniz-



22.sz. ábra.

40°C; $a = 0,4963$; $b = 1,00$; $\square$: észter; $\blacksquare$: keton
 $c_T = 0,5020$; $b = 1,00$; $c_{AgCl} = 0,4950$; $\circ$: keton; $\bullet$: észter



23.sz. ábra.

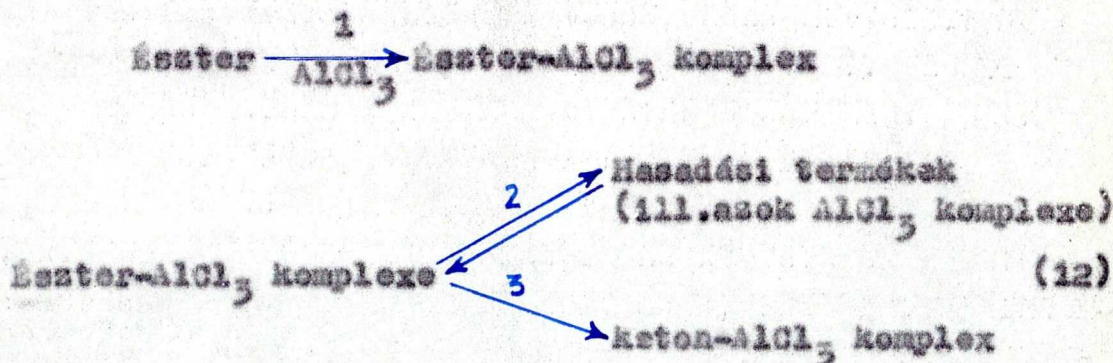
40°C; $a = 0,4963$; $b = 1,00$; $\square$: keton; $\blacksquare$: észter
 $c_T = 0,2501$; $b = 1,00$; $c_{KAc} = 0,2474$; $\bullet$: keton; $\circ$: észter

IV. Táblázat.

Hőmérséklet Celsius fokokban, koncentrációk Mol/l-ben,
idők percben, vákuum Hg mm-ben.

Hőmérséklet	Ésster	AlCl ₃	Acetilklorid	Timol	HCl	Keton	Ketonésster	Vákuum	Keton képződés		Esster bomlás	
									$\tau/4$	$\tau/2$	$\tau/4$	$\tau/2$
33	0,25	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	25	92
"	0,50	0,50	-	-	-	-	-	-	1470	-	630	2650
"	0,50	1,00	-	-	-	-	-	-	39	107	20	84
40	0,25	0,50	-	-	-	-	-	-	27	72	-	-
"	-	0,50	-	0,25	-	-	0,25	-	27	72	4	43
"	0,50	0,25	-	-	-	-	-	-	800	-	360	-
"	0,50	0,50	-	-	-	-	-	-	790	2130	265	975
"	-	0,50	0,50	0,50	-	-	-	-	62	151	10	66
"	0,50	0,62	-	-	-	-	-	-	155	-	88	-
"	0,50	0,75	-	-	-	-	-	-	50	130	20	86
"	0,50	1,00	-	-	-	-	-	-	24	68	6,5	45
"	0,50	1,00	-	-	0,25	-	-	-	3	10,5	-	6,5
"	0,50	1,00	-	-	-	-	-	30	25	58	7	52
"	0,50	1,00	-	0,33	-	-	-	-	38	84	-	-
"	0,50	1,00	0,25	-	-	-	-	-	3,5	10	-	-
"	0,50	1,00	-	-	-	0,25	-	-	56	138	20	105
"	-	1,00	0,5	0,5	-	-	-	-	-	8	-	3
"	0,50	1,25	-	-	-	-	-	-	18	45	6,5	45
"	0,50	1,25	-	0,33	-	-	-	-	12	37	-	-
"	0,50	1,25	0,25	-	-	-	-	-	3,5	10	-	-
"	0,50	1,50	-	-	-	0,25	-	-	15	51	3,5	31
47	0,50	0,50	-	-	-	-	-	-	370	1000	200	660
"	0,50	1,00	-	-	-	-	-	-	14	33	6,5	28

másra vonatkozó elképzelés, amely még elég általános formában kerül megfogalmazásra csak feltetésnek tekinthető, amely egyrészt a nyert kísérleti adatokkal nincs ellentétben, de teljes igazolása még nem történt meg, másrészt a további vizsgálatok irányát szabja meg.



Az 1-es reakció pillanatszerű és aktív ésster AlCl_3 komplex képződésére vezet. A komplex szerkezetét az eddig nyert kísérleti adatok alapján meghatározni még nem lehet.

A 2-es reakció egy, legalább is AlCl_3 feleslegnél pillanatszerűen beálló azon egyensúlyi folyamat, amelynek a jobboldalon álló termékei a keton-képződés irányába számottevő mértékben nem alakulnak át. A 3-as reakció irreverzibilis, elsőrendű, az alkalmazott kísérleti körülmények között mérhető sebességgel lejátszódó folyamat, amelynek eredményeképpen a végtérmekek keletkeznek. E reakció részleteire nézve támpontot adhat Dewarnak a benzidin átrendeződésére vonatkozó elképzelése [49], [50]. A komponensek közötti egyensúlyi eloszlásban található az AlCl_3 , valamint az acilium ion. Ennek megfelelően a rendszerben bizonyos koncentrációban ketonésster is lehet jelen. Más fenol jellegű komponens vagy másik fenilésster (nem acetát) jelenléte esetén természetesen ezek acetátja is keletkezhetsen az egyensúlynak megfelelő koncentrációban, melyekből Fries-átrendeződéssel előállítanának a keresztezett termékek.

E.) Kísérleti rész.

a. Felhasznált anyagok.

Timilacetát. A.SPASOV [47] leírása alapján készült PD_{760} : 243,5-245,5°C, észtertartalmát az elszappanosításhoz szükséges nátriumhidroxid mennyiségének mérésével 99,14 %-osnak találtam.

Timil-metil-keton ecetsavas észtere. A timilacetát Fries-átrendeződése útján nyert timil-metil-ketonból készült ecetsavanhidriddel. Op : 45-47°C.

Timol. Kereskedelmi, pa. minőségű.

Acetilklorid. Kereskedelmi, pa. minőségű, amelyből megfelelő koncentrációjú nitrobenzolos törzsoldat készült.

Nitrobenzol. Kétszer desztillált, izotott kalciumklorid felett tárolt.

Sósavas nitrobenzol. Vismentes nitrobenzolból készült, száraz sósavgázzal való telítés útján, foszforpentoxidos védelem mellett. Sósavtartalmát felhasználás előtt alkoholos közegben végzett lugos titrációval állapítottam meg.

Vismentes alumíniumklorid. VEB.Feinchemie Eisenach z.synth. és B.D.H. készítmények. Adott reakcióra (ugyanolyan hőmérsékleti és koncentráció viszonyok között) azonos hatást fejtettek ki.

Etanol. Kereskedelmi finomszesz, 96 %-os.

Oldatok. 0,1N, 0,75N és 1N karbonátmentes NaOH oldat, 0,1N és 1N HCl oldat, neutrális NaF oldat (3,4-3,9 %-os).

b. A timilacetát $AlCl_3$ katalizálta átrendeződése.

25 ml ürtartalmu, csiszolt nyaku mérőlombikba 0,1 mg pontossággal megfelelő mennyiségű timilacetátot mértem be és a lombikot lezártam. Egy másik lombikban a szükséges $AlCl_3$ mennyiséget oldottam fel, 15-20 ml nitrobenzolban, a lombikot lezártam és az észtert tartalmazó lombikkal együtt, egy, a kívánt hőfokra beállított Hőppler-féle ultra-termosztátba helyeztem. 20 perc után az $AlCl_3$ oldatot átön-

töttem az ésszert tartalmazó mérőlombikba, előmelegített nitrobenzollal öblítettem, ezután jelig töltöttem, majd termosztátba helyeztem a reakció-edényt. Azt az időpontot, amikor az AlCl_3 oldat felét az ésszerthez hozzáadtam, tekintettem a reakció indulásának időpontjaként ($t = 0$). Ezután meghatározott időpontokban a reakciós elegyből mintákat vettem ki és azok ésszert- vagy ketontartalmát meghatároztam.

1. α . Az ésszerttartalom meghatározása.

A reakciós elegyből 2 ml-t egy 2 ml etanolt tartalmazó csiszolt nyakú, 100 ml-es Erlenmeyer-lombikba pipettáztam. Ezzel a reakciót megállítottam. Ennek idejeként azt az időpontot tekintettem, amikor a 2 ml-es minta fele a pipetából kifolyt. (Mivel a folyadék elég viszkozus volt, annak a pipetta falára tapadt mennyiségét korrekcióba vettem.) A homogén oldathoz az AlCl_3 koncentrációjától függő mennyiségű 1N HCl-t, 2 csepp fenolftalein indikátort, forrkövet, NaF oldatot és desztillált vizet adtam. A most már két fázisból álló elegyet tartalmazó lombikot 2 percig ráztam, majd kb. 2 pernyi állás után újabb 4 csepp indikátort adtam hozzá és 0,1 NaOH-dal neutralizáltam 3 perces színtállandóságig. (Az idő betartása igen lényeges.) Miután pontosan mért 2 ml 0,75N NaOH-t hozzápipettáztam és az AlCl_3 koncentrációjától függő mennyiségű etanolt hozzáadtam, 45 -ig visszacszepegető hűtő alatt forraltam (a forrás hőmérsékletén az oldat homogén volt), a meleg oldathoz bürettából 2 ml-rel több 0,1 N sósavat (L ml) adtam, mint amennyi a neutralizáláshoz szükséges lett volna. (Az indikátor színváltozását a Fries-reakció színes melléktermékeinek jelenléte miatt, amelyek az etanol tartalmu közegben oldhatók, csak nehezen és pontatlanul lehetett észlelni.) Újabb forrkő hozzáadása után a széndioxid kiűzése céljából 3 percig forraltam, majd szobahőmérsékletre hűtöttem. A lombik tartalmát desztillált vízzel egy 100 ml-es mérőlombikba öblítettem át, jelig töltöttem (a jelenlévő 2 ml-nyi nitrobenzol miatt a vizes ol-

dat térfogatát 98 ml-nek tekintettem), majd egy 2,5 cm átmérőjű üveghengerbe öntöttem át, amelyben 1-2 óra át állni hagytam. Ezen idő alatt a nitrobenzol a titrálist savasró színes anyagokkal együtt a vizes fázistól elkülönült és a henger alján gyűlt össze. Ezután a folyadék tisztájából 50 ml-t kipipettáztam és újabb 4 csepp indikátor hozzáadása után 0,1N NaOH-dal színállandóságig titráltam (M ml). Az észtertartalmat a (13) egyenlet alapján számoltam ki, ahol V a vak értéket jelenti.

$$\text{timilacetát m mol} = 1,5 + \frac{9,8}{50} M - 0,1L - 0,1V \quad (13)$$

β . A vak értékének meghatározása.

Olyan nitrobenzoles AlCl_3 oldatokat készítettem, amelyeknek AlCl_3 koncentrációja egyezett a vizsgált reakciós elegyek AlCl_3 töménységével. Ezekből az oldatokból 2 ml-t kipipettáztam és pontosan ugyanazon műveleteknek vetettem alá, mint az pontban leírt, timilacetát tartalmu reakciós elegyet. A vak értéket (V ml) a (14) egyenlet alapján számítottam ki, ahol M' és L' a megfelelő lug, illetve savfogyásokat jelentik a vak meghatározásánál

$$V = 15 + \frac{98}{50} M' - L' \quad (14)$$

A különböző AlCl_3 koncentrációju (b) reakciós elegyek 2 ml-es mintájának analízisének az V. táblázatban feltüntetett anyagmennyiségeket használtam fel.

V. Táblázat.

b	1N HCl (ml)	NaF oldat (ml)	Víz (ml)	Etanol (ml)
0,25	0,2	6	10	17
0,50	0,3	12	5	17
0,625	0,4	15	-	20
0,75	0,4	18	-	20
1,00	0,5	24	-	20
1,25	0,6	30	-	24
1,50	0,7	36	-	30

γ. A mérési módszer megbízhatóságának ellenőrzése.

100 ml-es Erlenmeyer lombikba 0,1 mg pontossággal timil-acetátot mértem be, 2 ml etanolban oldottam, majd 2 ml, megfelelő töménységű, nitrobenzoes AlCl₃ oldatot adtam hozzá. A továbbiakban úgy jártam el, mint az " " esetben. Számos mérést végezve megállapítottam, hogy a meghatározás átlagos hibája nem haladja meg a 2 %-ot.

E kísérleteket elvégeztem olyan módosítással is, hogy az észter bemérések 20, 40, 60, 80 és 100 %-át timil-metil-ketonnal helyettesítettem. Megállapítottam, hogy a keton növekvő mennyiségével egyre nagyobb pozitív hiba áll elő az észterkoncentráció meghatározásánál, mely annak tulajdonítható, hogy a mérési körülmények között a keton is köt meg kevés lúgot. A túlfogyasztás maximuma a kiindulási észter mennyiségére felelt meg 5 %-ával volt egyenértékű. A kapott értékekkel a meghatározott észterkoncentrációkat korrigáltam.

2.α. A timil-metil-keton meghatározása.

A reakciós elegyből 2 ml-t, 2 ml etanolt tartalmazó

100 ml-es csiszolatos Erlenmeyer lombikba pipettáztam. Ezután megfelelő mennyiségű NaF oldatot (lásd V.táblázat), majd 3 ml 1N NaOH oldatot és a szükséges mennyiségű etanolt (lásd V.táblázat) adtam hozzá. Fél órán át tartó visszacszepegtetés után az oldatot szobahőmérsékletre hűtöttem, térfogatát desztillált vízzel 100 ml-re egészítettem ki, majd egy 2,5 cm átmérőjű üveghengerbe történő átöntése után egy éjszakán át állni hagytam, mialatt a nitrobenzol kiülepedett. Az oldat tisztájából 50 ml-t kipipettáztam, 3 ml 1N savat adtam hozzá és addig desztilláltam, míg a gőz hőmérséklete a 98°C -et elérte (kb.5 perc). A maradékból jégszekrényben két óra után kiváló kristályokat üvegszűrőn szűrtem, egy órán át 110°C -en szárítottam, a szűrővel együtt mértem, majd a szűrőn lévő anorganikus szennyezések mellől a timil-metil-ketont 3×5 ml meleg etanollal leoldottam. A szűrőt 20 percig 110°C -en szárítottam, majd mértem. A két mérés különbsége korrigálva a keton azon mennyiségével, mely oldatban maradt, adta a timil-metil-keton tartalmát. Az etanolos keton-oldat szárazra párlása útján kapott, csaknem fehér, kristályos termék $122,5$ - 125°C -en olvadt. Irodalmi 15 Op: 124 - 125°C .

Analízis:

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192,25)	C _{szám.} : 74,97 %	H _{szám.} : 8,39 %
	C _{tal.} : 74,95 %	H _{tal.} : 8,07 %

A Rosenmund-féle klasszikus feldolgozással 15 általam kapott nyers keton fekete színű volt, op: 115 - 122°C .

β . A timil-metil-keton oldhatóságának meghatározása.

Különböző mennyiségű, 0,1 mg pontossággal leolvasott keton adagokat 2 ml etanolban oldottam, 2 ml nitrobenzolos AlCl_3 oldatot adtam hozzá, majd ugyanúgy jártam el, mint azt az α pontban leírtam. Több mérés átlagaként azt találtam, hogy ilyen körülmények között 0,0039 g timil-metil-keton marad oldatban. E kísérletek azt is mutatták, hogy a mérések 2 %-on belüli hibával reprodukálhatók.

c. A timol, timil-metil-keton, HCl és acetilklorid hatásának vizsgálata.

A timol, valamint a keton hatásának vizsgálatánál a reakció-edénybe a timilacetáten kívül megfelelő mennyiségű timolt illetve ketont is bemelegítettem, kevés nitrobenzolban oldottam és a továbbiakban úgy jártam el, mint a b. pontban. A HCl ill. az acetilklorid hatásának vizsgálatánál csupán annyi volt az eltérés a b. pontban leírtaktól, hogy az alumíniumkloridot nem nitrobenzolban, hanem HCl ill. acetilklorid tartalmú nitrobenzolban oldottam fel. Az acetilkloridos nitrobenzolban az AlCl_3 sokkal könnyebben oldódott fel és az oldat színe világosabb volt mint az ugyanolyan koncentrációjú nitrobenzolos alumíniumklorid oldaté.

d. Csökkentett nyomáson kivitelezett átrendeződés.

Ugy jártam el, mint a b. pontban, azzal a különbséggel, hogy a reakció-edényben a nyomást 30 Hg mm-re csökkentettem és azt végig fenntartottam, kivéve a mintavételek idejét. Ilyenkor a vákuumot szárított levegő bevezetésével szüntetem meg.

e. A Friedel-Crafts reakciók kivitelezése.

A b. pontban leírtaktól csak abban tértem el, hogy észter helyett timolt mértem be, a nitrobenzolos AlCl_3 oldat a megfelelő mennyiségű acetilkloridot is tartalmazta és az észter meghatározásakor a mintát nem alkoholba, hanem vízbe pipettáztam. A reakció indításakor azonnal intenzív gázfejlődés indult meg, ezért a lombikot csak 2 perc múlva zártam le. A gázfejlődés kb. 15 perc múlva teljesen megszűnt. A kapott termékek $122,5-125^\circ\text{C}$ -on olvadtak.

f. A timoralumíniumdiklorid reakciója acetilkloriddal.

Nitrobenzolban mért mennyiségű AlCl_3 -ot és timolt oldottam és a kapott oldaton szobahőmérsékleten, 30 Hg mm nyomás

mellett, száraz levegőt szivattam át. A fejlődött sósav-
gázt ismert titerű lugban nyelettem el és mennyiségét
meghatároztam. Acetilklorid hozzáadása után a reakció-e-
dényt 40° -os termosztátba helyeztem, majd a kivett mintá-
kat a b. pontban leírt módon elemeztem meg.

g. A ketonészter reakciója tinollal.

Mért mennyiségű tinolt és ketonésztert kevés nitro-
benzolban oldottam, megfelelő mennyiségű nitrobenzolos $AlCl_3$
oldatot adtam hozzá és a továbbiakban úgy jártam el mint
azt a b. pontban leírtam. A kapott termék $122,5-125^{\circ}C$ -on
olvadt.

F.) Összefoglalás.

Az értékesítés tárgyát képező munkám során a timilacetát AlCl_3 katalizálta Fries-reakcióját, homogén nitrobenzolos oldatban, kinetikai módszerekkel tanulmányoztam. Megvizsgáltam, hogy az alább felsorolt tényezők hogyan befolyásolják az átrendeződést: észter-katalizátor arány, hígítás, hőmérséklet, végtermék, timol, acetilklorid, sósav és esőkentett nyomás. Megvizsgáltam ezen kívül még a timol Friedel-Crafts-reakcióját acetilkloriddal és a timoxialuminiumdiklorid átalakíthatóságát timil-metil-ketonná. Azt találtam, hogy a timil-metil-keton képződése jó közelítéssel elsőrendű folyamatnak tekinthető. Az észter-katalizátor arány változtatásával a reakció sebességét nagyságrenddel lehetett megváltoztatni és e nagy változás a sebességben az AlCl_3 koncentrációnak aránylag szűk határok közötti változtatásával volt elérhető. A folyamat aktiválási energiája az AlCl_3 koncentrációjától nem függ. Jelentősen gyorsítja az átrendeződést a sósav és acetilklorid, fékezi a timol és timil-metil-keton, hatástalan a vákuum. A Friedel-Crafts reakció sebességét - amely sokkal nagyobb mint a megfelelő Fries-reakció sebessége - az AlCl_3 koncentráció növelése szintén pozitív értelemben változtatja meg. A timol és ketonészter reakciója a Fries-reakcióval azonos sebességgel ment végbe. A vizsgált reakciók mindegyike azonos végterméket adott: timil-metil-ketont. A nyert kísérleti eredmények alapján valószínűnek látszó reakciómechanizmust körvonalaztam. Megjegyzendő, hogy a nyert adatok némelyike hasonlóságot mutat N.M.CULLINANE által más alapvegyület és katalizátor esetén elért eredményeivel [33]. Az alkalmazott mérési módszer (amely a NaF felhasználásán alapszik) általában használható AlCl_3 tartalmu reakciós elegyekben az észtertartalom kvantitatív meghatározására és hidroxiketonok könnyebb kinyerésére.

G.) Summary.

In the course of this work the aluminiumchloride catalyzed Fries-reaction of thymilacetate in homogeneous nitrobenzen solution was kinetically studied. The effect of following factors on the rearrangement were examined: ester-catalist ratio, temperature, end product, thymole, acetylchloride, hydrogenchloride and reduced pressure. The Friedel-Crafts reaction of thymole with acetylchloride and the possibility of transforming thymoxyaluminiumdichloride to thymyl-methyl-ketone were also examined. It was found, that formation of thymyl-methyl-ketone with good approximation may be considered as a process of first order. The rate of reaction may change with scale on variation the ester-catalyst ratio and there is an interval where a little change in the concentration of aluminiumchloride gives a great one in the rate of reaction. The activation energy of the reaction does not depends on the concentration of catalyst. Hydrogenchloride and acetylchloride increase, thymole and thymyl-methyl-ketone decrease the reaction rate, while, reduced pressure has no effect. The rate of Friedel-Crafts reaction - which is much higher than that of the Fries-reaction - also increases when applying more catalyst. The rate of the reaction of thymole and acetic ester of thymyl-methyl-ketone, and that of the Fries-reaction were the same. Every reaction studied gave the same product: thymyl-methyl-ketone. Mechanism based upon these results is outlined. It must be noted that some of our results show similarity to those obtained by N.M.CULLINANE who used other subject and catalyst [33]. The method used for measurements (which is based on using sodiumfluoride) is generally applicable for quantitative determination of esters and preparation of hydroxyketones in the presence of aluminiumchloride.



E helyen is elsősorban kell köszönetet mondanom a munkások és parasztek hatalmát képviselő államunknak azért a segítségért, amely nélkül e munka elkészítésére sohasem gondolhattam volna.

Ezenkívül köszönettel tartozom Dr. Széll Tamás egyetemi adjunktusnak e munkában való tevékeny részvételéért, a Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete Mikroanalitikai Laboratóriumának a mikroanalizisekért és Kissely Jenő tanszéki laboránsnak az alapanyagok elkészítésében nyújtott technikai segítségéért.

III.

Irodalom

- [1] Fries, K., G. Flack: Ber. 41, 4271 (1908).
- [2] Miss A.A. Alaykuty, V. Baliah: Jour. Indian Chem. Soc. 32, 773 (1955).
- [3] Miss A.A. Alaykuty, V. Baliah: Jour. Indian Chem. Soc. 34, 581 (1957).
- [4] Fries, K., W. Pfaffendorf: Ber. 43, 212 (1910); C.A. 4, 1046
- [5] Fries, K., R. Frellstedt: Ber. 54, 715 (1921); C.A. 15, 2873
- [6] Fries, K., H. Ehlers: Ber. 56, 1304 (1923); C.A. 17, 3533
- [7] Witt, O.N., O. Braun: Ber. 47, 3216 (1914).
- [8] von Auwers, K., W. Mauss: Ann. 464, 293-311 (1928).
- [9] von Auwers, K., W. Mauss: Ber. 61, 1495 (1928).
- [10] Ballio, A.: Gazz. chim. ital. 79, 924 (1949).
- [11] Ballio, A., L. Almirante: Ricerca Sci 21, 85 (1951).
- [12] Illari, G.: Gazz. chim. ital. 77, 339 (1947).
- [13] Illari, G.: Gazz. chim. ital. 77, 492 (1947).
- [14] Skraup, S., K. Poller: Ber. 57, 2033 (1924).
- [15] Rosenmund, K.W., W. Schnurr: Ann. 460, 56 (1928).
- [16] Thomas, C.A.: "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry." Reinhold Publ. Corp. (New York 1941).
- [17] Cox, E.H.: J. Amer. Chem. Soc. 52, 352 (1930).
- [18] Ralston, A.W., S.T. Bauer: J. Org. Chem. 5, 165 (1940).
- [19] Ralston, A.W., M.R. McCorkle, E.W. Segelbrecht: J. Org. Chem. 6, 750 (1941).
- [20] Ralston, A.W., M.R. McCorkle, S.T. Bauer: J. Org. Chem. 5, 645 (1940).
- [21] Ralston, A.W., A. Ingle, M.R. McCorkle: J. Org. Chem. 7, 457 (1942).
- [22] Ralston, A.W., E.W. Segelbrecht, M.R. McCorkle: J. Org. Chem. 7, 522 (1942).
- [23] Marey, A.F., F.G. Baddar, W.J. Awad: Nature 172, 1186 (1953).
- [24] D'Ans Jean, H. Zimmer: Ber. 85, 585 (1952).

- [25] Schönberg, A., A. Mustafa: J.Chem.Soc. 1943. 79.
- [26] Baltzly, R., P. Phillips: J.Amer.Chem.Soc. 70, 4191 (1948).
- [27] Hauser, R., E.H. Man: J.Org.Chem. 17, 930 (1952).
- [28] Gershen, G.Z.: Zs.Obs.Him. 16, 82 (1943).
- [29] Klamann, D.: Ann. 583, 63 (1954).
- [30] Baltzly, R., S.W. Ide, A.P. Phillips: J.Am.Chem.Soc. 77, 2522 (1955).
- [31] Gerecs, A., T. Széll, M. Windholz: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 3, 459 (1953).
- [32] Gerecs, A., M. Windholz: Naturw. 24, 414 (1955).
- [33] Cullinane, N.M., A.G. Evans, E.T. Lloyd: J.Chem.Soc. 1956. 2222.
- [34] Cullinane, N.M., D.F.R. Edwards: J.Chem.Soc. 1957. 3016.
- [35] Kastner: Thesis Marburg 1937.
- [36] Saharia, G.S., B.R. Sharma: Jour. Indian Chem.Soc. 33, 788 (1956).
- [37] Saharia, G.S., B.R. Sharma: J.Sci. industr. Re. 16B, 125 (1957).
- [38] Dewar: "The Electronic Theory of Organic Chemistry" (Oxford Univ. Press. 1949).
- [39] Lunder and Zuffanti: "The Electronic Theory of Acids and Bases" (John Willey and Sons New York 1946)
- [40] Sharma, B.R.: M.Sc. Thesis Panjab University (1954).
- [41] Amin, G.C., N.M. Shah: J.Univ. Bombay 17A, 1-12 (1948).
- [42] Tarbell, D.S., A.H. Herz: J.Amer.Chem.Soc. 75, 1668 (1953).
- [43] Craig, Th. J. J.: Chem. Zentr. 82, I. 1443 (1911).
- [44] Scott, W.W.: Chem. Zentr. 87, I. 488 (1916).
- [45] Bushey, A.H.: Anal. Chem. 20, 169 (1948).
- [46] Bock, M.T., Z.G. Szabó: Anal. Chim. Acta 6, 316 (1952).
- [47] Spasov, A.: Ann. Univ. Sofia II. Faculté Phys.-math. II. 35, 289 (1938-39); C.A. 34, 2343⁶ (1940).
- [48] Széll Tamás és Furka Árpád: közléséttele folyamatban van
- [49] Dewar, M.J.S.: J.Chem.Soc. 1946. 406.
- [50] Dewar, M.J.S.: J.Chem.Soc. 1946. 777.

TARTALOMJEGYZÉK

I. A Fries-reakcióval kapcsolatos irodalom áttekintése	
A.) Bevezetés	1
B.) Az átrendeződés mechanizmusával kapcsola- tos korábbi vizsgálatok	2
II. Saját vizsgálataim	
A.) A vizsgálatok célja és tárgya	11
B.) Az alkalmazott mérési módszer	13
C.) Kísérleti eredmények és azok értékelése . .	16
D.) A reakció mechanizmusára vonatkozó fel- tevés	37
E.) Kísérleti rész	41
F.) Összefoglalás	48
G.) Summary	49
III. Irodalom	51
Tartalomjegyzék	53

