

UJABB 4-NITRO-2-HIDROXI-KETONOK
ELŐÁLLÍTÁSA FRIES-REAKCIÓVAL

Doktori értekezés

Egyed József vegyész

Készült

A Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara
Alkalmazott Kémiai Intézetében és a pécsi
Állami Pedagógiai Főiskola Kémiai Tanszékén

1962.

1961. évi törvény a köznevelésről



Diss. B 118



BEVEZETÉS.

A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Intézetében 1950. óta folytak kisebb-nagyobb megszakítással a FRIES-átrendeződéssel kapcsolatban vizsgálatok.

Jelen értekezésem e vizsgálatok egy részét tartalmazza. A munkám célja újabb, eddig meg nem valósított FRIES-reakciók kivitelezése volt.

Értekezésem beosztása a következő:

I. Irodalmi áttekintés.

A. A FRIES-reakcióról általában.

B. Nitro-fenilészterek FRIES-reakciói.

II. Saját kísérleti eredmények ismertetése.

A. 3-nitro-fenilbutirát FRIES-átrendeződése

B. 3-nitro-fenil-3-nitro-benzoát FRIES-átrendeződése.

III. A kísérletek leírása.

IV. Összefoglalás.

V. Irodalom jegyzék.

Remélem, hogy ezen értekezés szerény eredménye már jelen formájában is hozzájárulhatott a szerves kémiának, mint tudománynak a fejlődéséhez.

Köszönetemet fejezem ki a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara Dékánjának, Dr. Koch Sándor Professzor Urnak, valamint az Alkalmazott Kémiai Intézet Vezetőjének, Sipos György adjunktus Urnak, amiért e munka elkészítését lehetővé tették.

Köszönettel tartozom, Dr. Széll Tamás kandidátusnak munkám közvetlen irányításáért, továbbá Dr. Furka Árpád tudományos kutatónak munkám ötletekkel, tanácsokkal való támogatásáért. A spektroszkópiai vizsgálatok elvégzéséért Dr. Hires József kandidátust illeti meg a köszönet.

Ugyancsak hálával tartozom Dr. Korcsmáros Iván tanszékvezető főiskolai tanár Urnak, amiért lehetővé tette, hogy munkám egy részét a pécsi Állami Pedagógiai Főiskola Kémiai Tanszékén dolgozzam ki.

E helyen is megköszönöm a Szerves Kémiai Intézet Mikroanalitikai Laboratórium dolgozóinak Dr. Lakosné Láng Kornéliának és Bartókné Bozóki Gizellának a mikroelemzések elvégzését.

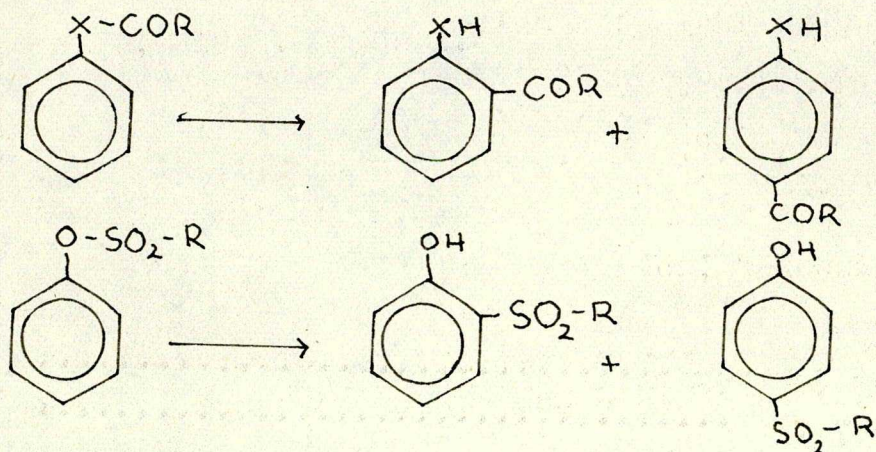
S z e g e d , 1962. május 1.

Egyed József
volt főiskolai adjunktus,
a Pécsi Uránércbánya Váll.
Vegyi Dúsitómű vegyésze.
Pécs, Rákóczi u. 62.

I. Irodalmi áttekintés.

A. A FRIES-reakcióról általában .

Fenoloknak és tiofenoloknak karbonsav, valamint szulfonsavval képezett észtereinek LEWIS-féle savak jelenlétében bekövetkező izomerizációját orto- és para-hidroxi- illetőleg orto- és para-szulfhidril/merkaptó/-ketonokká illetőleg szulfonokká, FRIES-reakciónak nevezik.



Ahol R = alkil vagy aril ; X = O vagy S

Noha ilyen jellegű átalakulások már a századforduló idején ismeretesek voltak, csak 1908-ban ismerték fel e reakció általános érvényét, s a reakciót K. FRIES professzor után nevezték el.

Az első FRIES-reakciók óta [1] eltelt 54 esztendő alatt nagyon sok reakciót irtak le, s a reakció mechanizmusával is sokan foglalkoztak. Az átalakulás azért került az érdeklődés középpontjába, mert szintetikus jellege kétségkívül számottevő [2] .

a. A FRIES-reakció mechanizmusa.

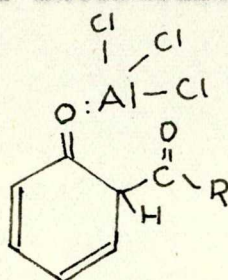
A FRIES-reakció mechanizmusával kapcsolatosan a mai napig igen sok vitás és ellentmondó nézet alakult ki.

Egyesek, így maga FRIES professzor is az átalakulást intramolekuláris átrendeződésnek tekintették [1] [3] [4] [5] [6] . Más szerzők azon a nézeten voltak, hogy a reakció intermolekulárisan játszódik le. [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] . A kutatók egy része a FRIES-reakciót ve-

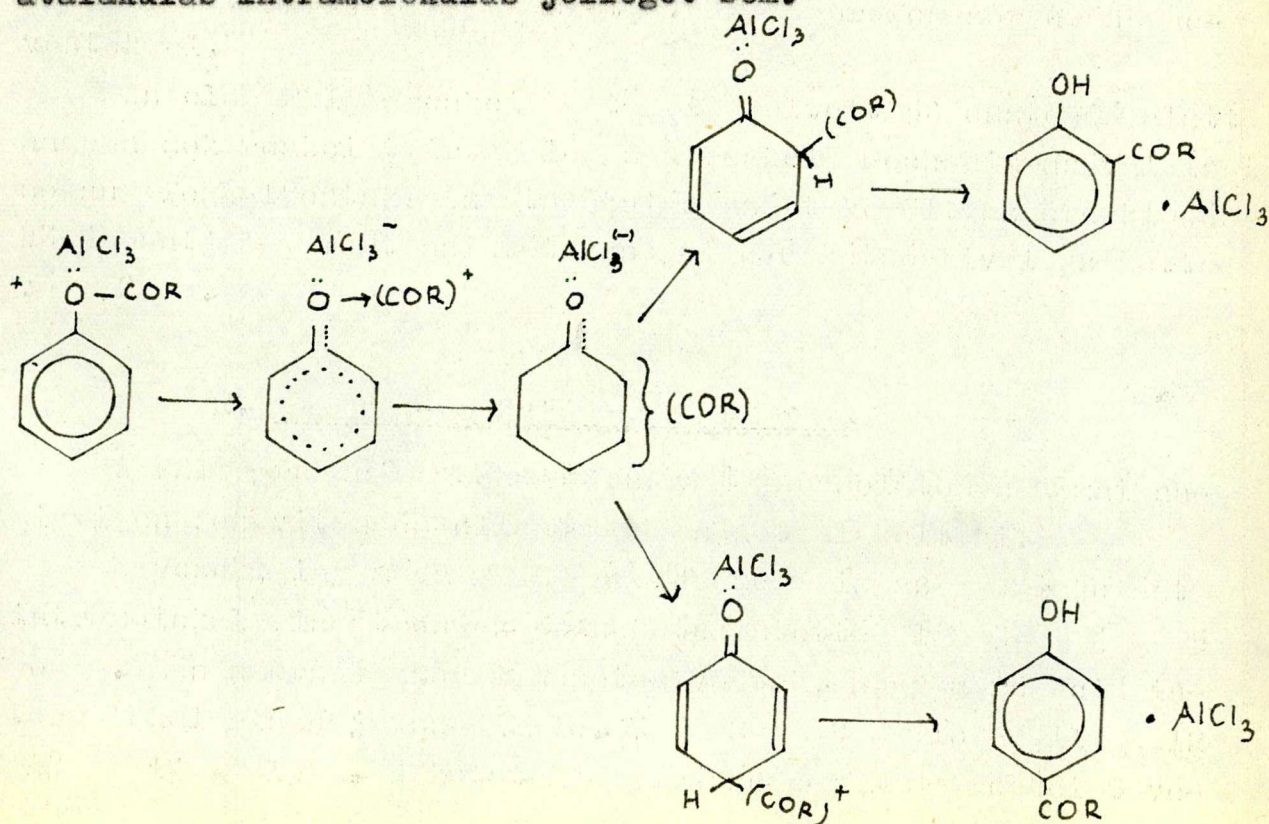
gyes jellegűnek fogták fel azt tartván, hogy egyaránt szerepelhet a reakció mechanizmusában inter- és intramolekulás átalakulás [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] .

Tekintettel arra, hogy értekezésem elsősorban új reakciók kidolgozását tűzte ki célul, a mechanizmus kérdésével behatóan nem kívánok foglalkozni. A továbbiakban mégis a legfontosabb álláspontokat röviden ismertetni fogom.

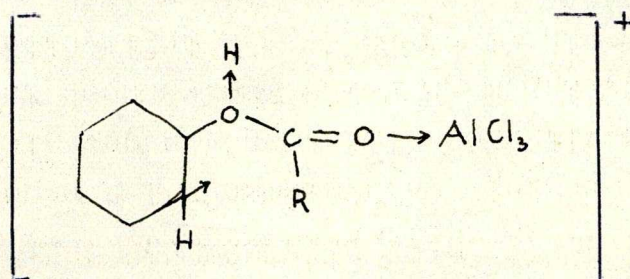
Az intramolekuláris átrendeződést valló kutatók legtöbbször megelégedtek az intramolekuláris jelleg le szögezésével anélkül, hogy a reakció finomabb mechanizmusára vonatkozóan közölték volna álláspontjukat. BALTZLY [20] valószínűnek tartja, hogy ezen átalakulás intermediere az alábbi típusú vegyület:



DEWAR [23] [24] [25] szerint az átalakulás úgynevezett π -komplexek feltételezésével játszódik le. Míg BALTZLY elképzelése szerint az intramolekulás átalakulás után csakis orto-izomérhez jutunk, addig DEWAR teóriája nem zárja ki a para-átalakulás intramolekulás jellegét sem.



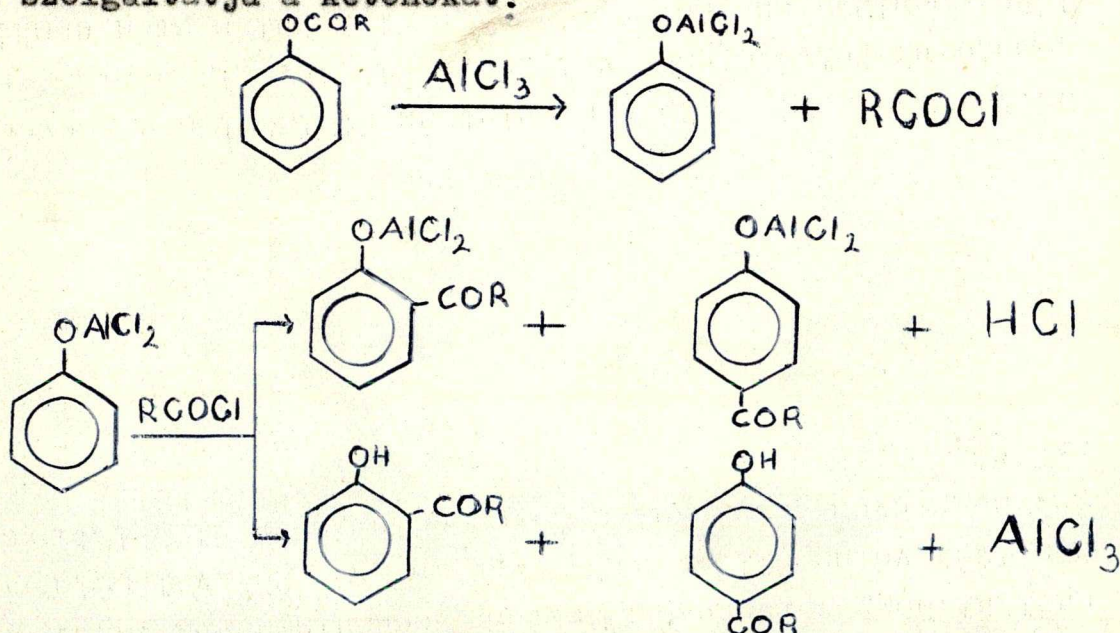
GERECS a következő ütközési komplexet tételezi fel:



DEWAR szerint a GERECS-féle komplex nem valószínű, mivel abban abban kétségtelenül túl nagy feszültség van.

Összefoglalóan a legvalószínűbb a BALTZLY-féle komplex, mert ilyen típusu intermediéereket másutt is találtak [26], továbbá ennek létezését BALTZLY és DEWAR egyaránt feltételezik.

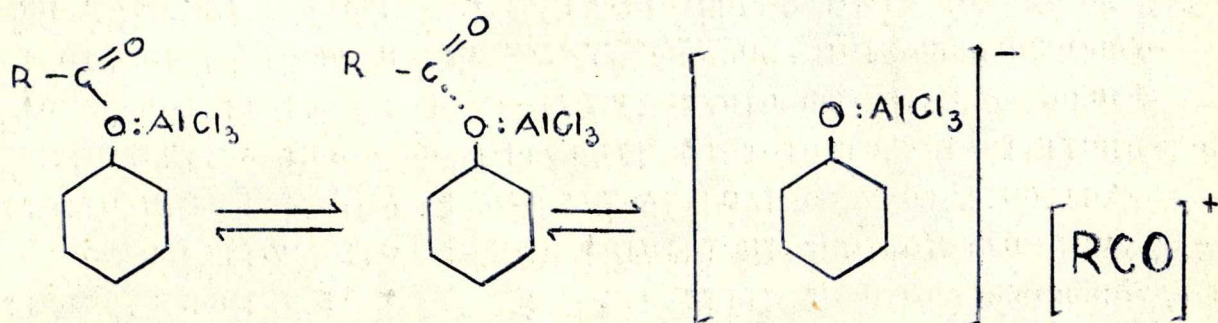
Ami az intermolekuláris mechanizmus elképzeléseket illeti, SKRAUP [7] szerint diklóralumíniumfenoxid és acilklorid az észter hasadási termékei. E termékek FRIEDEL-CRAFTS-reakciója szolgáltatja a ketonokat.



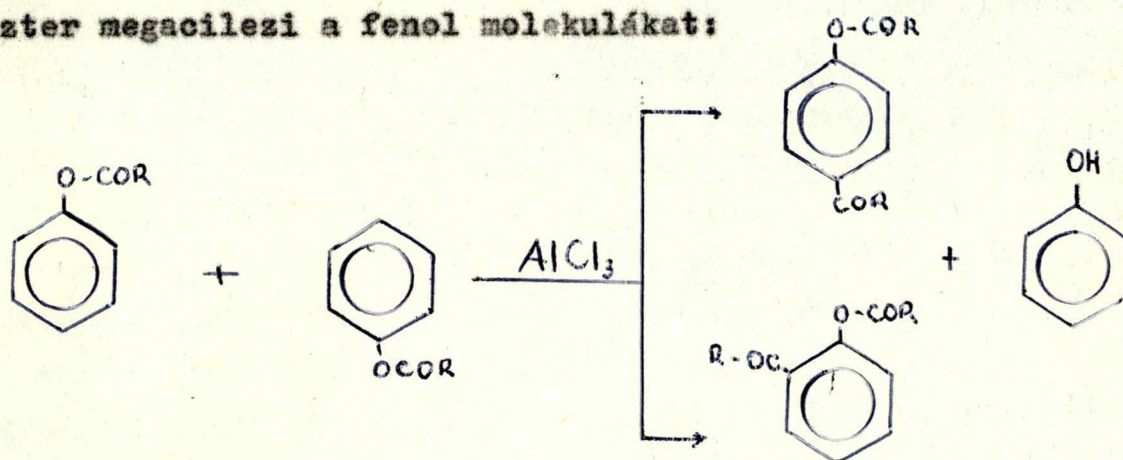
Csaknem ugyanezt állítja COX is [9]. Előbbinek sikerült kevés acilkloridot izolálnia, utóbbi pedig acilfogó vegyület /difeniléter/ segítségével igazolta vagy valószínűsítette az acilklorid jelenlétét. Lényegileg ugyanezt vallja BALTZLY is, azonban a modern elektronelmélethez igazított formában.

BALTZLY szerint [20] az észter előbb az alumíniumkloriddal komplexet alkot és polarizálódik, majd anélkül, hogy az ionpárra történő szétesést szükségképpen feltételeznék, úgy vélekedik, hogy bimolekulás acilezés révén képződnek a ketonok. Természetesen a polarizáció határesetek az ionpárra történő

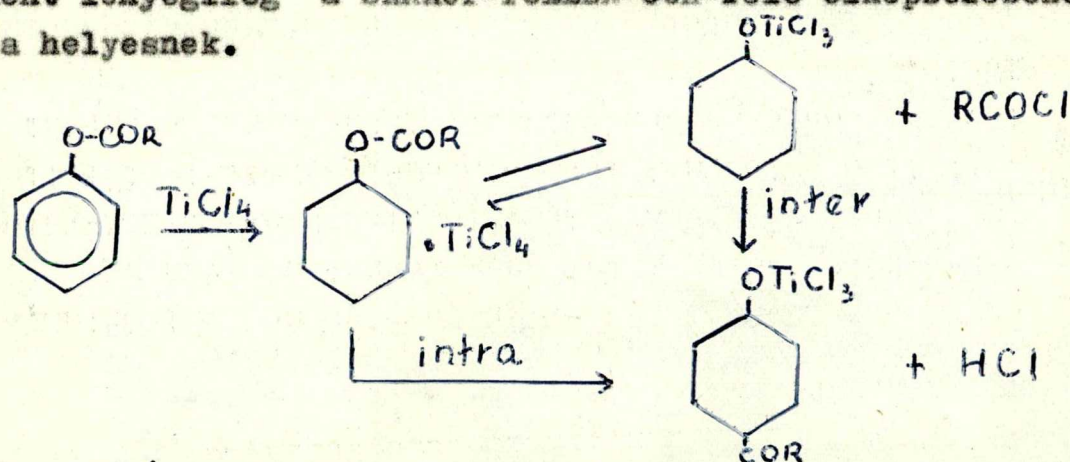
hasadás:



ROSENMUND szerint [8] két észter bimolekulás reakciója acil-fenilésztert és fenolt szolgáltat. Ezt követően az acil-fenilészter megacilezi a fenol molekulákat:



CULLINANE [21]- vizsgálatai alapján-intra- és intermolekuláris átalakulásokat tételez fel. Az utóbbi reakciómechanizmusaként lényegileg a SKRAUP-POLLER-COX-féle elképzeléseket tartja helyesnek.



E különböző éntermolekuláris elképzelések között gyakran nagyon nehezen tehető különbség. Így pl. az eredményes acilfogás valamennyi elképzeléssel összhangban van. Másrészt nem egy esetben a közölt kísérletek bizonyító erejét fenntartással lehet fogadni.

PURKA a legutóbbi időben folytatott vizsgálatai alapján arra a még közzé nem tett következtetésre jutott, hogy a para-átalakulás intermolekuláris. Az első lépésben a pillanatszerűen keletkező észter-aluminiumklorid komplex egyensúlyi reakcióval hasad, majd e hasadási termékek reagálnak egymással. Pillanatnyilag az ő eredményei - melyek a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott Kémia I. Intézetében GERECSE és SZÉLL kutatásainak önálló folytatását képezik - képviselik tudomásom és megítélésem szerint a legmagasabb fokon alátámasztott korszerű nézetet.

b. A FRIES-reakció gyakorlati kivitelezése.

Amint ezt BLATT [27] és THOMAS [28] összefoglaló munkáiban lefektetik, rendkívül változatos kísérleti körülmények mellett lehet a FRIES-reakciót eredményesen kivitelezni. Alkalmaztak oldószereket is /klórozott oldószerek, szénkéneg, benzol, nitrobenzol stb. /, melyeket szobahőfokon, egyes esetekben pedig akár 150-160^o-on is használtak. Sok FRIES-reakció oldószer nélkül is kivitelezhető ümlesztéssel. Katalizátorként legelterjedtebben az aluminiumkloridot használták, bár számos reakcióhoz $TiCl_4$ -ot, $SnCl_4$ -ot, $AlBr_3$ -ot BF_3 -ot, sőt $FeCl_3$ -ot, $ZnCl_2$ -ot, $GaCl_3$ -ot, $CrCl_3$ -ot is alkalmaztak katalizátorként. A katalizátorokkal kapcsolatos közlések ellentmondóak. Annyi azonban megállapítható, hogy ^x leghatékonyabb katalizátorok az általánosan használható aluminiumklorid, a főleg orto-vándorlást kiváltó $TiCl_4$ és $SnCl_4$ [30].
x ezeknek határozottan irányító hatásuk van [29] és hogy a

B. Nitro-fenilészterek FRIES-reakciói.

0
RSENMUND és SCHNURR [8] és később SETALVALD [31] megállapították, hogy a FRIES-átrendeződést a fenilészterek meta-irányító helyettesítői gátolják vagy éppen megakadályozzák. Ez a gátló hatás igen jól tanulmányozható a nitro-fenilésztereknél. PLATT [27] és THOMAS [28] arról számoltak be 1940 körül, hogy a

nitro-csoport teljesen lehetetlenné teszi a FRIES-reakciót. Ez a megállapítás később még sem bizonyult igaznak. Az bizonyos, hogy 1946-ig nem számoltak be nitro-fenilészterek átrendeződéséről. Először BROWN [32] oldotta meg sikeresen a nitro-csoportot tartalmazó fenilészterek FRIES-átrendeződését. A reakciót 2-nitro-fenilacetáttal végezte el, melyet 33 %-os kitermeléssel 3-nitro-4-hidrox-acetofenonná izomerizált. Magasabb észterhomológok átrendeződéséről azonban nem számoltak be. OGATA és RYOHEI ODA [15] nem tudták a 4-nitro-fenilacetátot sikerrel átrendezni toluolban. Ez később HAUSER-nek sem sikerült [13]. SETALVALD és SHAH [33] ugyancsak eredménytelenül kísérelte meg a 7-acetoxi-6-nitro-4-metil-kumarin átrendeződését, noha ez nitro-csoport nélküli vegyület esetében sikeresen oldható meg. AMIN a nitro-rezorcin-acetátot később sikerrel rendezte át [34].

GERECS és munkatársai sikerrel oldották meg a 3- és 4-nitro-fenilacetát átrendeződését [17] és [35]. Később SZÉLL a 3-nitro-fenilpropionát átrendeződéséről [36], majd a 2- és 4-nitro-fenilpropionát Fries-reakciójáról számolt be [37]. A homológ sorban tehát a nitrofenolok vajsav-észtereinek FRIES-átrendeződése volt a következő feladat.

FURKA és SZÉLL a nitrofenolok benzoátjainak sikeres átrendeződéseivel az aromás észterek FRIES-reakcióinak sorát is megnyitotta [38] [39] [40].

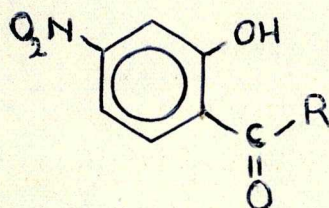
Az említettektől függetlenül JOSHI és SING [41], valamint CHOUGHULAY és AMIN [42] is megvalósították a 4-nitro-fenilacetát FRIES-átrendeződését.

II. Saját kísérleti eredményeim ismertetése.

Az előbbiekből kitűnt, hogy a nitro-fenilészterek FRIES-átrendeződései terül tén még több kutatásra váró feladat van. Ennek megfelelően munkám során a nitro-fenilbutirátok, valamint a 3-nitro-fenil-3-nitro-benzoát FRIES-átrendeződésének megvalósítását tűztem ki célul.

Meg kell említenem, hogy az eddig közzétett hasonló jellegű FRIES-reakcióknál csak nagyon alacsony termelést tudtak elérni / 3-33 % / és a reakciók feldolgozásánál éppen ezért sok gondot okoz a reakciótermék izolálása, a képződő nagy mennyiségű kátrányos anyagok mellett.

Meglepő, de az irodalomban teljesen hiányoznak a 4-nitro-2hidroxi-ketonok.

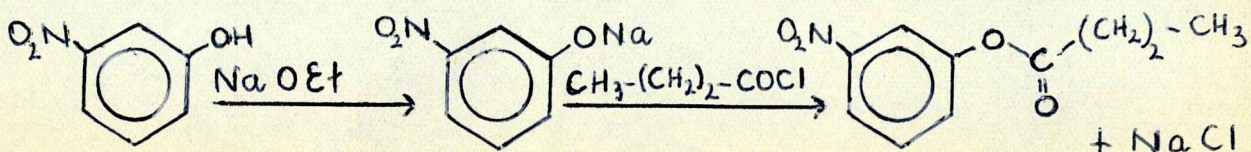


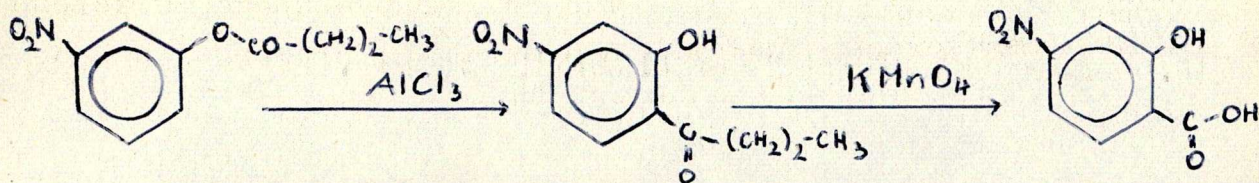
R = Me, Et, Pr, stb.,
vagy Ar és helyettesítette Ar
stb.

Ennek valószínűleg az az oka, hogy az említett ketonok előállítása másuttan, tehát nem FRIES-átrendeződéssel, rendkívül körülményes. Az előzőből ismeretes, hogy a megfelelő acetofenont, propiofenont, ω-fenil-acetofenont és benzofenont már előállították.

A. A 3-nitro-fenilbutirátok FRIES-átrendeződése.

Az átredeződéshez szükséges, az irodalomban eddig ismeretlen 3-nitro-fenilbutirátot a 3-nitrofenol nátriumsójából és vajsavkloridból állítottam elő





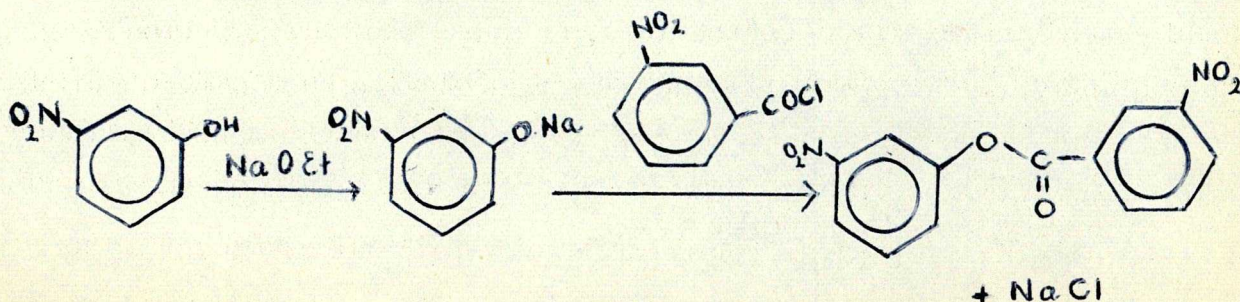
Hosszas eredménytelen kísérletezés után, melynek kapcsán a körülményeket igen tág határok között változtattam, végül is sikerült megvalósítanom a 3-nitro-fenilbutirát PRIES-átrendeződését. Eredményt oly módon sikerült elérnem, hogy az észtert két és fél órán át oldószer nélkül ekvimoláris mennyiségű alumíniumkloriddal 145° -on tartottam. A reakció terméke 4-nitro-2-hidroxi-butiropfenon volt, melyet 3,5 - 5 % - os termeléssel izoláltam. E keton szerkezetét káliumpermanganáttal végrehajtott oxidációval igazoltam, amennyiben sikerült azt 4-nitro-2-hidroxi-benzoesavvá alakítanom. Az oxidációs terméket autentikus para-nitro-szalicilsavval azonosítottam [43]. Az előbb említett ketonnak előállítottam fenilhidrazonját is.

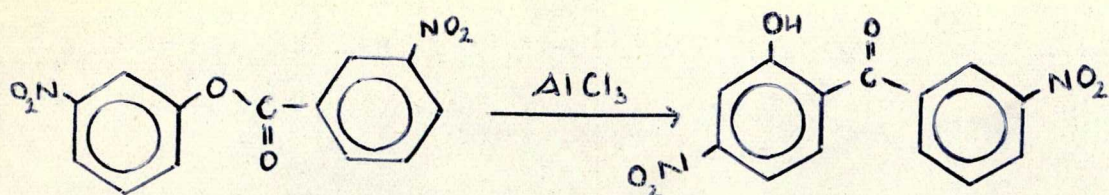
Megjegyzem, hogy előállítottam az irodalomban ismeretlen 2-nitro-fenilbutirátot is, melyet azonban hasonlóan BROWN - hoz [32] nekem sem sikerült PRIES-átrendeződésre készíteni.

A 2-nitro- valamint a 3-nitro-fenilbutirát légköri nyomáson lefolytatott desztilláció közben megfigyelésem szerint részleges bomlást szenvedtek.

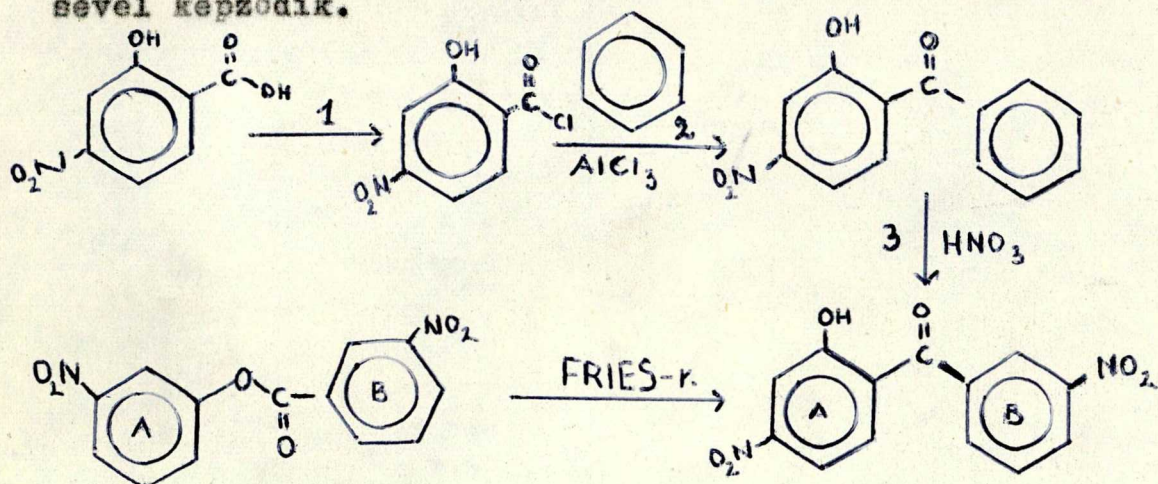
B. A 3-nitrofenil-3-nitro-benzoát PRIES-átrendeződése.

A 3-nitrofenil-3-nitro-benzoátot 3-nitrofenol-Na-ból és 3-nitro-benzoilkloridból állítottuk elő [46]. Az így nyert észtert ekvimoláris mennyiségű alumíniumkloriddal 175° -on olajfürdőben tartva 2-3 % -os termeléssel 3,4-dinitro-2-hidroxi-benzofenon képződik. E ketonnak előállítottam fenilhidrazonját, valamint nátriumsóját is.





A vegyület szerkezetének igazolása érdekében az autentikus szerkezetű 4-nitro-2-hidroxi-benzofenont kívántam nitrálni. Az volt az elképzelésünk, hogy így azt a ketont kellmegkapunk, mely a 3-nitrofenil-3-nitro-benzoát orto-átrendeződésével képződik.



A fentiekben szinbolizált szintézist végrehajtottam, azonban a zárólépésnél - a nitrálásnál - azt tapasztaltam, hogy nem azonos terméket kapok a FRIES-reakció termékével. Ez elvileg két féle képpen értelmezhető:

Vagy arról van szó, hogy a FRIES-reakció nem orto- hanem para-hidroxi-ketont szolgáltat, vagy a fenti reakciósémában a "3"-mal jelzett lépés nem a feltüntetett módon játszódik le. Bizonyos jelek arra mutattak, hogy a nitrálásnál kapott, egyébként kétségtelenül dinitro-termékben mindkét nitro-csoport az "A" gyűrűben foglal helyet. Ezen jelek között megemlítem azt, hogy a vegyület pH-érzékenysége, vízóldékonysága, illékonysága és szaga nagyban emlékeztet a 2-nitro- és 2,3-dinitro-fenol e tulajdonságaira. Ettől eltekintve semmi okunk nincs annak feltételezésére, hogy a szóbanforgó FRIES-reakciónál ne orto-, hanem para-izomerizáció játszódott le. A 3-nitrofenol eddig ismert összes FRIES-átrendeződése esetén kizárólag orto-izomerizációról számoltak be a kutatók és a szóban-

forró észterhez kémiaiilag legközelebbi rokonságot mutató 3-nitro-fenilbenzoát esetén is bizonyított módon orto-izomerizáció játszódik le [40]. Azt, hogy jelenleg is orto-átalakulással állunk szemben, síteti a viszonylag alacsony olvadáspont értéke, is, ugyanis a para-izomerizációs termékek olvadáspontjai lényegesen magasabbak, mint az orto-hidroxiketonoké.

A kérdés tisztázása végett a FRIES-reakció útján nyert ketont spektroszkópiai vizsgálatnak vetettük alá.

A spektroszkópiai vizsgálatok - hasonlóan a kémiai jelenségekhez /viszonylag alacsony olvadáspont, könnyen képződő fenilhidrazon, nehezen hidrolizálható fenilhidrazon/ - és az analóg átrendeződésekből levonható következtetéshez, a 3,4-dinitro-2-hidroxibenzofenon szerkezet valószínűsíthető.

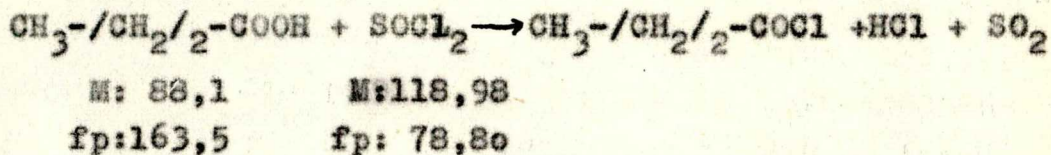
Megjegyzem, hogy az előbb említett nitrálási reakciónál kapott dinitro-hidroxibenzofenonnak fenilhidrazonját is előállítottam. Minden arra irányuló erőfeszitésem azonban, hogy a ketont vagy fenilhidrazonját valamelyik, az irodalomban eddig leírt dinitro-hidroxibenzofenonnal azonosítsam, teljesen eredménytelennek bizonyult. Eszerint egy új vegyülettel állunk szemben, melynek szerkezetével kapcsolatos ^{problémák} tisztázását esetleg más alkalommal megkíséreltem.

III. A kísérletek leírása.

/Az olvadáspontok nem korrigáltak!/

1. Vajsavklorid előállítása.

Reakció:

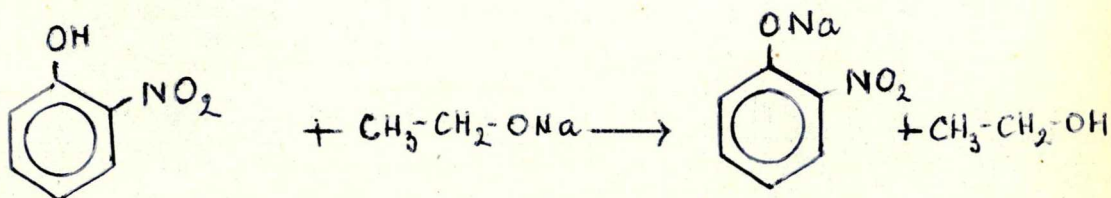


Vajsavat és tionilkloridot 1 : 1,1 molarányban reagáltattam /344,2 g vajsav, 3,90 mol és 500 g tionilklorid, 4,2 mol/, majd 2 órán át 60-70°-os vízfürdőn visszafolyóhűtővel ellátott gömb-lombikba tartottam. A sósav fejlődésének megszűnése után az elegyet ledesztilláltam. Először 78° körüli hőmérsékleten a tionilklorid feleslege desztillált le, majd 102-104°-on a vajsavkloridot fogtam fel. Kb. 10 ml desztillációs maradéknál a desztillációt befejeztem.

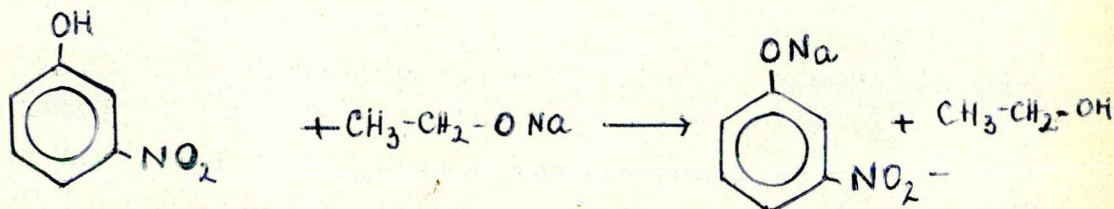
2. A Na-nitrofenolátok előállítása.

Reakciók:

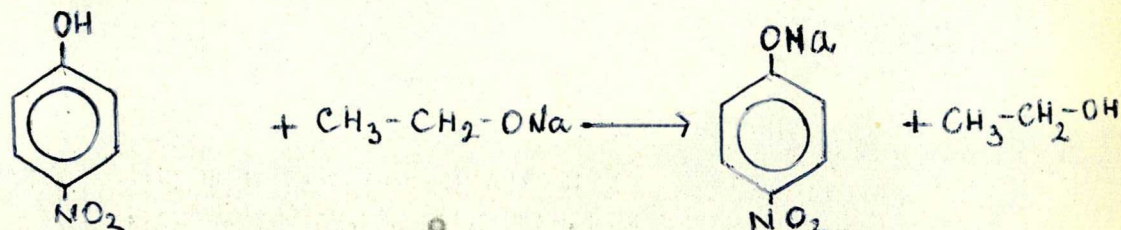
a.



b.

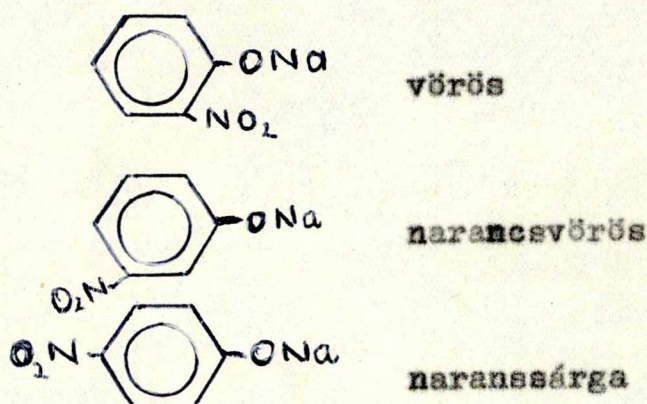


c.



100 g /0,71 mol/ nitrofenolt 60°-os benzol /300 ml/ és etanol /40 ml/ elegyében feloldottam, majd csontszénnel derítettem. Az így kapott oldathoz Na-etilátot/200 ml etanol + 17 g fém Na/ ün-

töttem, mire a következő színű Na-fenolátok váltak ki az oldatból:



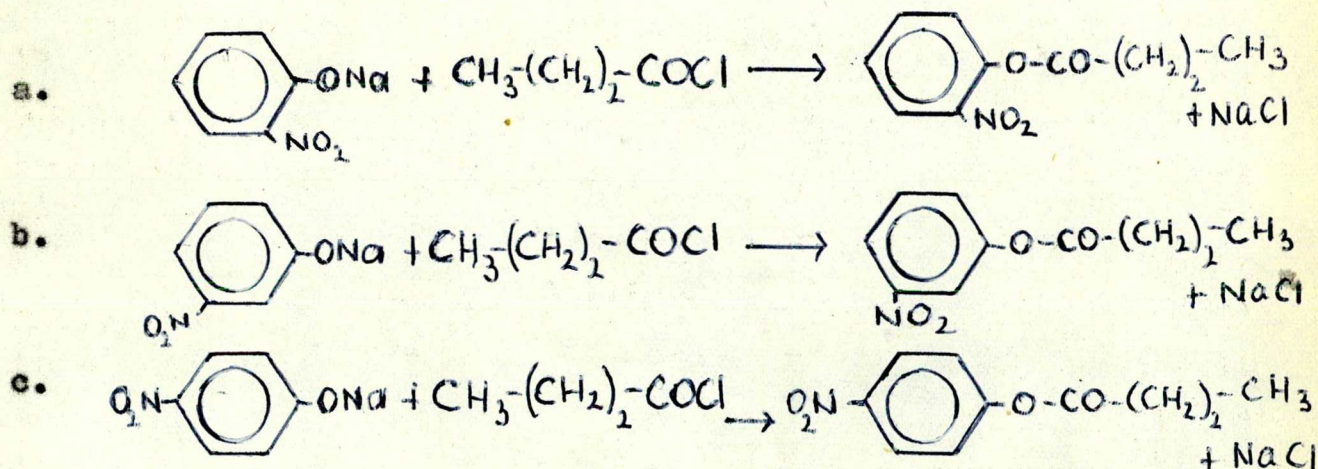
Az így nyert zagyot 1 napon keresztül állni hagytam, szűrtem, s a kapott csapadékot 3 x 15 ml benzollal mostam, majd szobahőmérsékleten 2-3 napon át száradni hagytam.

Száradás után az orto-nitrofenol -Na vörös, a meta-izoméré na - narancsvörös, míg a para-nitrofenol-Na citromsárga színű.

3. A nitrofenolok vajsavésztereinek előállítása.

Mindhárom sóból 25 %-os zagyot készítettem benzollal/50 g só és 150 g benzol/ és apró részletekben ekvivalens mennyiségű vajsavkloridot / 33,08 g, 0,31 mol/ adtam hozzájuk.

Reakciók:



A reakciók lefolyását színváltozás kísérte. Az orto-nitrofenolát-nál sárga, a metánál sárgásbarna, a paránál enyhén sárga színű oldatot kaptam és mindháromnál fehér csapadék keletkezése jelezte a NaCl jelenlétét. A csapadéktól a kivált észtert szűréssel különí-

tettem el, majd 90° körüli hőmérsékleten az észtert benzolmentesítettem. Az így nyert folyadék kb. 95 %-os tisztaságú észter.

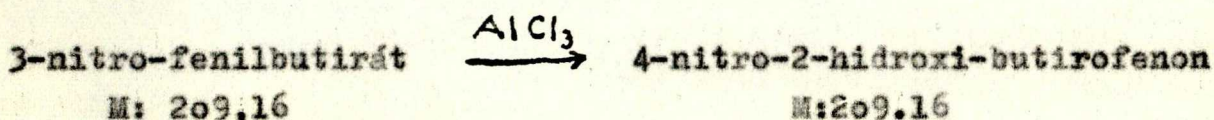
Analízis: $C_{10}H_{11}O_4N$ M: 209,16

nitrogén_{sz} : 6,73 %

nitrogén_t : 6,40 %

4. A 3-nitro-fenilbutirát FRIES-átrendeződése. 44 .

Reakció:



Az észtert és az aluminiumkloridot ekvivalens mennyiségben összekevertem/10,5 g észter, 0,05 mol és 6,55 g BDH aluminiumklorid, 0,05 mol/, majd klórkalciumos csővel elzárt lombikban $135-140^{\circ}$ -on olajfürdőben tartottam 2 és fél órán át. A reakció kezdetén enyhe sósav fejlődést tapasztaltam. Az előbb jelzett idő eltelte után nyert dermedéket 20 ml etanolban oldottam, majd 10 ml tömény sósav és 150 ml víz elegyében öntöttem. Az így nyert vizes fázist 4 x 40 ml tetraklórmetánnal, majd 2 x 15 ml benzollal kiráztam, és az egyesített extraktot a szerves fázis oldására használtam. Az oldatot 8 x 50 ml vízzel kimostam, majd nátriumsulfáttal szárítottam, majd vattán szűrtem. Az oldószer eltávolítása után kapott barna olaj egy részét 70 %-os etanolban oldottam, majd fenilhidrazin-bázis hozzáadása után 2-3 percig forraltam. Ezután egy éjszakán át állni hagytam és $179-189^{\circ}$ -on olvadó vörös tűkristályok különültek el.

Analízis: $C_{13}H_{17}O_3N_3$ M: 299,30

nitrogén_{sz} : 14,04 %

nitrogén_t : 14,30 %

Az olajos maradék másik részét néhányszor desztillált vízzel

összeráztam, majd a kimosott maradékot petroléterrel extraháltam. A petroléteres extrakt betöményítésekor olajos, sárga kristályok különültek el, melyet etanolból kristályosítottam át. Olvadáspont: 63,5 - 64 °.

Analízis: $C_{10}H_{11}O_4N$ M: 209,16

nitrogén_{sz}: 6,73 %

nitrogén_t: 6,81 %

5. A 4-nitro.2.hidroxi-butiropfenon oxidációja 4-nitro-2-hidroxi-benzoosavvá.

0,46 g átkristályosított 4-nitro-2-hidroxi-butiropfenont / op.: 63,5-64 °/ ekvivalens mennyiségben káliumhidroxidot tartalmazó 10 %-os káliumhidroxid oldatban oldottam és ehhez a vízfürdő hőfokán az elméleti mennyiséghez képest 25 %-nyi felesleget tartalmazó 5 %-os káliumpermanganát oldatot csepegtettem /1,13 g káliumhipermanganát és 22,5 ml víz /. A beadagolás után még másfél órán át vízfürdőn tartott elegyet szűrtem, a mangániszapot kevés desztillált vízzel mostam, s a szűredéket 1,5 ml tömény sósavval megsavanyítottam. A kiváló nyers terméket forró vízből átkristályosítottam. Az anyag 218-219 °-on megsoftétedik, 225 °-on megolvad. Keverék op. más uton előállított 4-nitro-2-hidroxi-benzoosavval 225,5 °. Az elemzések eredményei megfelelőek.

Titrlási próbák, valamint az oldhatósági mérések és a fentiek alapján az oxidálás során kapott vegyület valóban a 4-nitro-2-hidroxi-benzoosav.

Analízis: $C_7H_5O_5N$ M: 183,12

oxigén_{sz}: 45,90 %

oxigén_t: 45,99 %

nitrogén_{sz}: 7,65 %

nitrogén_t: 7,95 %

hidrogén_{sz}: 2,73 %

hidrogén_t: 2,84 %

6. A 2- és 4-nitro-fenilbutirát megkisérelt FRIES-átrendeződése.

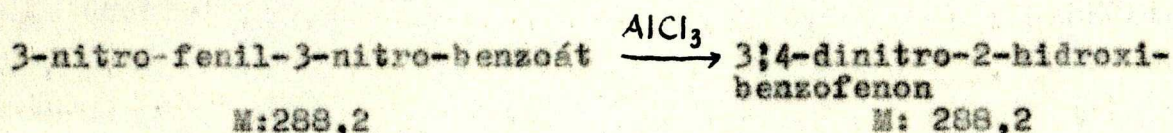
A címben megjelölt észtereket 100 és 160° között különböző észter :aluminiumklorid mellett kíséreltem meg átrendezni, azonban eredménytelenül. Aluminiumklorid felesleg jelenlétében a vegyületek enyhe explózió szerű bomlást szenvednek, összhangban FURKA és SZÉLL megfigyeléseivel [45] .

7. 3-nitro-fenil-3-nitro-benzoát

Ezen észtert Furka állította elő, aki azt 3-nitro-fenil-Na és 3-nitro-benzoilkloridból nyerte [46] .

8. A 3-nitro-fenil-3-nitro-benzoát FRIES-átrendeződése.

Reakció:



Az észtert és aluminiumkloridot ekvimoláris mennyiségben /17,87 g észter, 0,062 mol és BDH aluminiumklorid 8,25 g, 0,062 mol/ összekevertem és 500 ml-es csiszolatos, klórkalciumcsővel ellátott visszafolyóhűtő alatt hideg olajfürdőbe helyeztem. Az olajfürdő hőfokát lassan 175°-ra emeltem, majd 173-176°-on tartottam 2 órán át. Ilymódon fekete, felhályagosodott kemény ömledéket kaptam.

Feldolgozás: Az ömledéket 60 ml etanollal főztem 20 percen keresztül, majd a kapott szilárd, oldatlan részecskéket is tartalmazó feketekévé színű zagyot 12 ml tömény sósav és 600 ml víz elegyibe öntöttem, s egy éjtszakán át állni hagytam. A jelzett idő eltelte után a rendszer 2 fázisra vált szét: egy éles enyhén barnás vizes fázisra és egy kátrányszerű és konzisztenciájú organikus fázisra. A vizes fázist kiráztam 6 x 50 ml

35-40°-os benzollal, majd 2x50 ml 35-40°-os benzollal. Az egyesített tetrahlórmetános-benzolos frakciókat 6 x 100 ml vízzel kimosztam / a 3-nitro-benzoesav eltávolítása végett/, majd nátriumsulfáttal szárítottam.

Az előbb említett kátrányos fázisnak 50 ml forróletá-
 nolban képzett szuszpenzióját elegyítettem a tetraklórmetán-
 benzolos oldattal, majd az egyész rendszert 12 órán át visz-
 szafolyóhűtő alatt forraltam. Ezután a zagyot vattán vattán
 langyosan szűrtem a szenes,gyantás részek eltávolítása vé-
 gett. A szűrletről ^{kb.} 200 ml oldószert ledesztilláltam, majd
 a maradékot 4 x 40 ml 1 n nátriumhidroxiddal kiráztam. Az
 egyesített lugos extraktot tömény sósavval átsavanyítottam
 és egy éjtssakai jég szekrényben történő állás után a kivált
 aszfaltszerű, sötétbarna, ragacsos anyagot szűrőpapíron szür-
 tem, szobahőfokon szárítottam, majd összetörtem/ 7,25 g /.

A kátrányos megszilárdult aprított anyagot egy 250 ml-
 es gömblombikban két ízben 100 ml petroléterrel főztem ki,
 majd aze enyhén sárga petroléteres oldatot kb. 40 ml-re be-
 töményítettem. Jég szekrényben ebből az oldatból 0,12 g sár-
 ga tükristályok váltak ki, melyek 102-110°-on olvadtak.

A gyantás maradékot ezután 4 x 15 ml ligroinnal/fp:122-
 123°/ főztem ki, és a nyert sárga oldatot desztillációval fe-
 lére töményítettem. Jég szekrényben az oldatból 0,26 g sárga
 kristályos anyag vált ki, olvadáspontja 116-125°. Az összes
 termék tehát 0,38 g, amely megfelel 2,1 %-os termelésnek.
 Megjegyzem, hogy a gyantás maradék további extrakciójával
 kristályos anyagot nem sikerült nyernem.

A nyers keton tisztítása végett többféle átkristályosi-
 tást kíséreltem meg. Ezek közül a következő látszott legcélra-
 vezetőbbnek:

Először átkristályosítottam 50 %-os etanolból / a ter-
 mék olvadáspontja ekkor 151-153°/, majd kétszer 96 %-os etanol-
 ból, így homokszínű tükristályokat kaptam, melynek olvadáspont-
 ja 159°.

Analízis:



M: 288,2

szén _{sz}	:	54,17 %
szén _t	:	54,06 %
hidrogén _{sz}	:	2,80 %
hidrogén _t	:	3,08 %
nitrogén _{sz}	:	9,72 %
nitrogén _t	:	9,62 %

A 3;4-dinitro-2-hidroxi-benzofenon 60 %-os etanolos oldatához kevés fenilhidrazin-bázist adtam, majd 4-5 percig forraltam, utána jégszekrényben sötétsárga tűkristályos anyag vált ki, melynek olvadáspontja $240-242^{\circ}$.

Analízis: $C_{19}H_{14}O_5N_4$ M: 378,3

nitrogén_{sz}: 14,81 %

nitrogén_t: 14,80.%

A keton benzol^{os} oldatából metanolban oldott nátriummetiláttal/nátriumra nézve 10 %-os/ narancsvörös nátriumsó válik ki.

9. A 4-nitro-2-hidroxi-benzofenon nitrálása.

A kiindulási 4-nitro-2-hidroxi-benzofenont FURKA és SZÉLL előírata alapján [39] 4-nitro-2-hidroxi-benzoilkloridból és benzolból FRIEDEL-CRAFTS-reakcióval állítottam elő. A nitrálást HAASE kísérletei [47] [48] mintájára a következőképpen végeztem:

Egy 25 ml-es Erlenmeyer-lombikba bemértem a porított ketont/1,22 g, 0,005 mol/, majd 4 ml 1,43 fajsúlyú salétromsavat öntöttem rá és szobahőmérsékleten 3 órán át állni hagytam. Ezután $50-55^{\circ}$ -os vízfürdőn 2 órán át melegítettetem az eleinte heterogén rendszert, mely 1 óra alatt lassan homogén lett. A reakció oldatából a végén újra anyag kezdett kiválni, ekkor 80 ml jegesvizbe öntöttem azt. A vizből kiszűrhető sárga kristályos, kissé ragacsos nyers terméket 60 %-os etanolból háromszor átkristályosítottam, így 145.146° -on olvadó anyagot kaptam.

Analízis: $C_{13}H_8O_6N_2$ /azaz dinitroszármazék/ M:288,2

nitrogén_{sz}: 9,72 %

nitrogén_t: 9,99 %

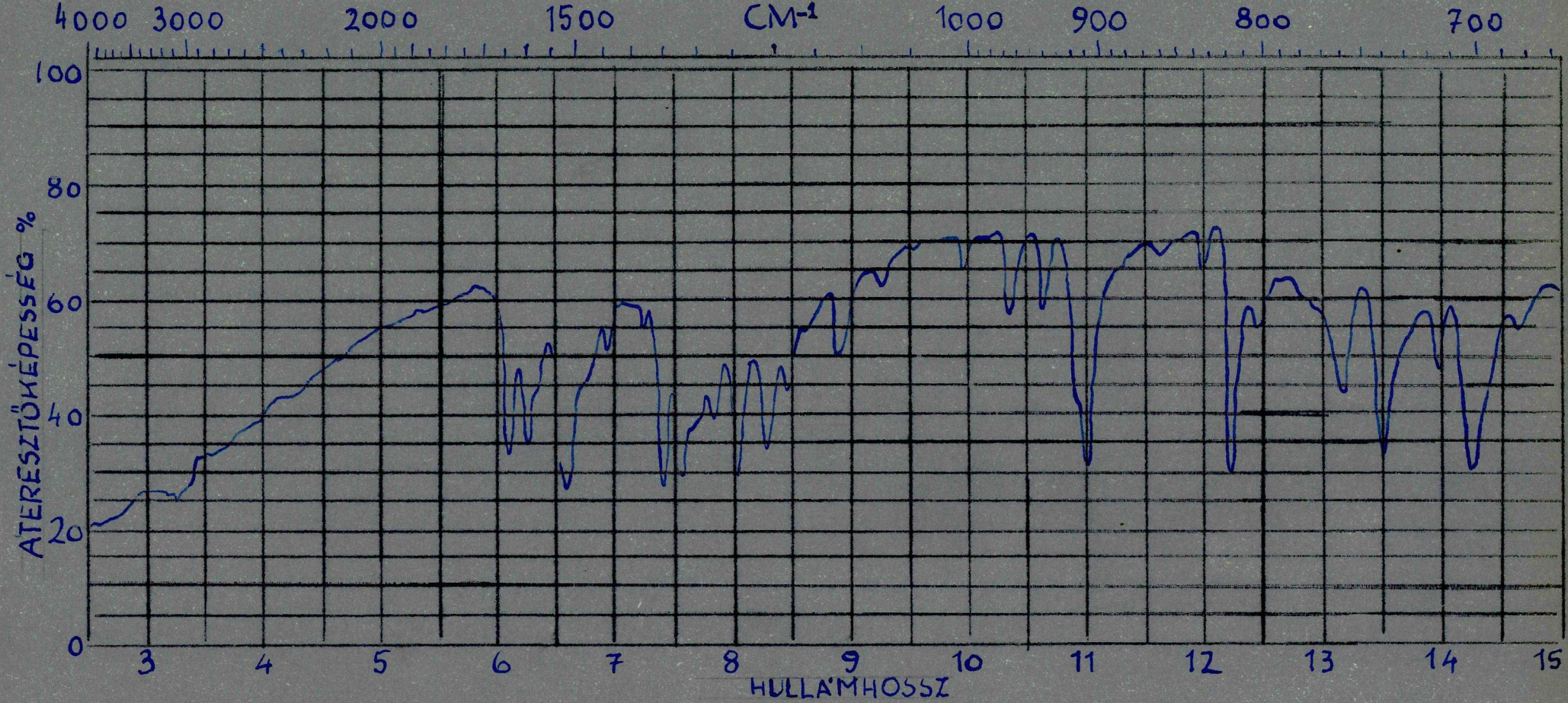
Ezen ismeretlen szerkezetű dinitro-hidroxi-benzofenon 60 %-os oldatából fenilhidrazin-bázis hozzáadása és/ rövid melegítés hatására narancssárga tükristályokból álló fenilhidrazon válik ki. Olvadáspont: 208-210°.

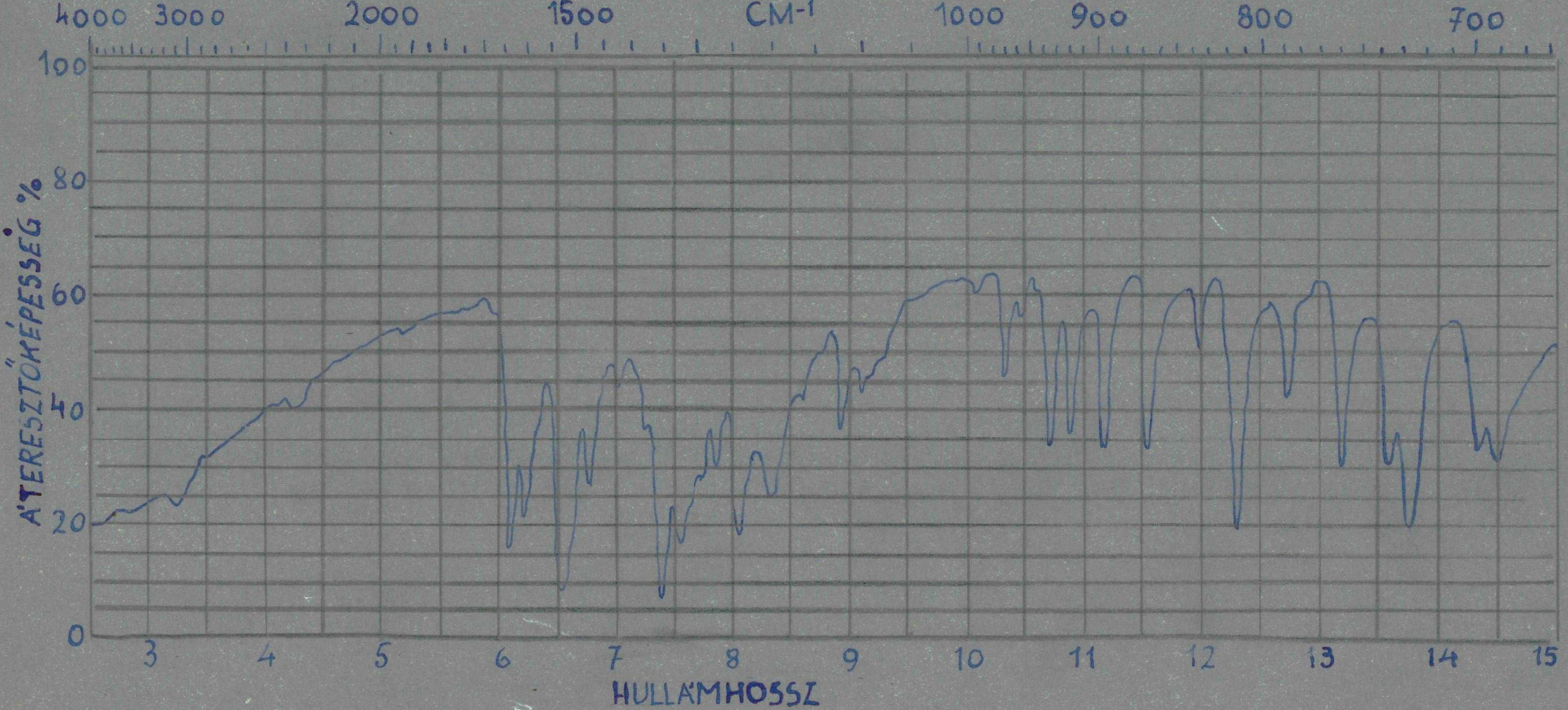
Ez a most említett dinitro-benzofenon, valamint fenilhidrazonja olvadáspont-depressziót ad a 3-nitrofenil-3-nitro-benzoát FRIES-átrendeződése útján nyert termékkel illetve fenilhidrazonjával.

10. A 3,4-dinitro-2-hidroxi-benzofenon szerkezetfelfedezése.

E vegyület szerkezetének tisztázását infravörös spektroszkópiával igyekeztem tisztázni. III célból a 4-nitro-2-hidroxi-benzofenonnak, a 3-nitrofenil-3-nitro-benzoát FRIES-átrendezése útján várható 3,4-dinitro-2-hidroxi-benzofenonnak és a 4-nitro-2-hidroxi-benzofenon nitrálása során kapott ismeretlen szerkezetű dinitro-hidroxi-benzofenonnak spektrumát kellett felvenni.

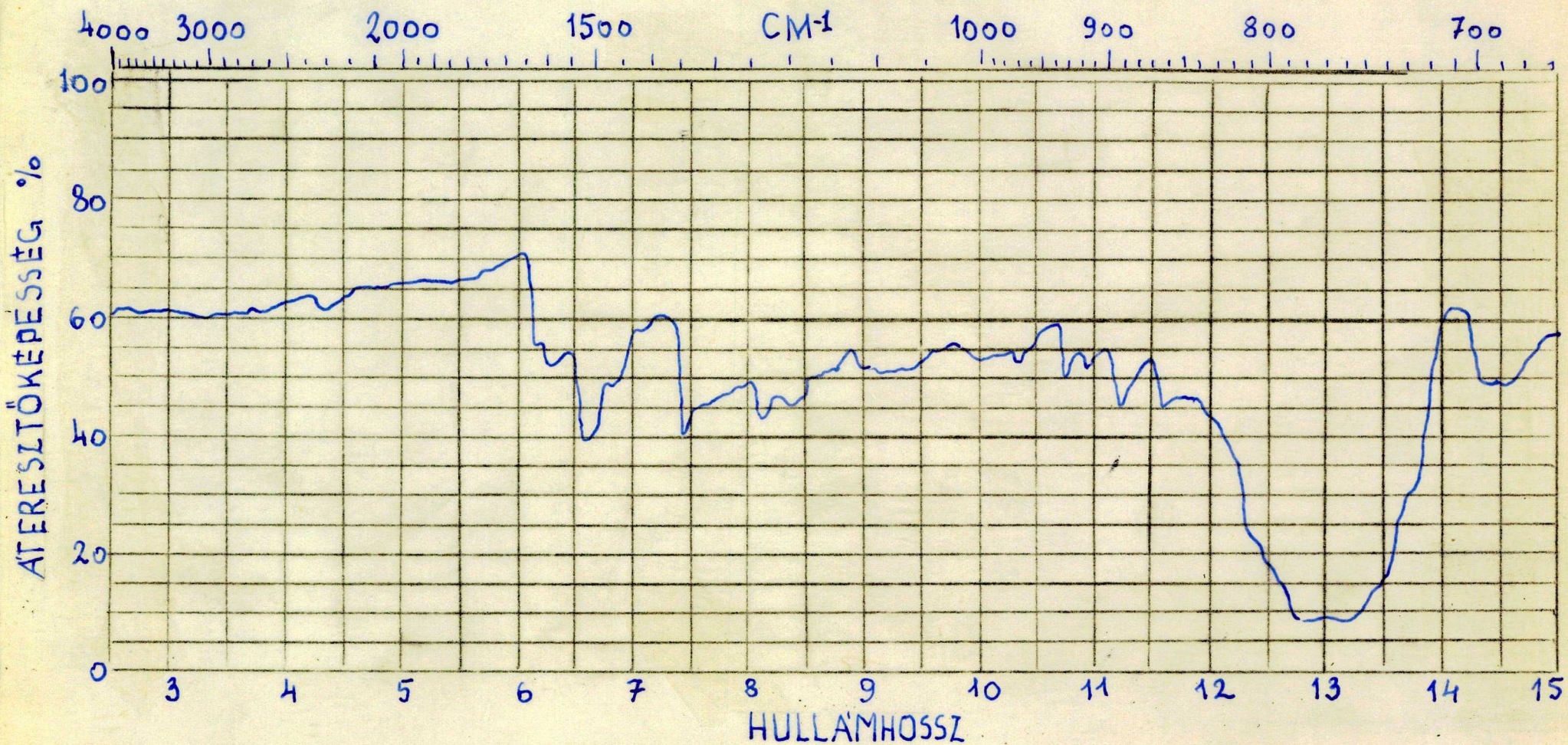
A 4-nitro-2-hidroxi-benzofenon /I./ és az ismeretlen szerkezetű dinitro-hidroxi-benzofenon /III/ spektrumát káliumbromiddal pasztillázott formában, a FRIES-átrendeződés során kapott - a fentiek alapján valószínűsített - 3,4-dinitro-2-hidroxi-benzofenon /II./ spektrumát pedig tetraklórmetánsos oldatból vették fel.



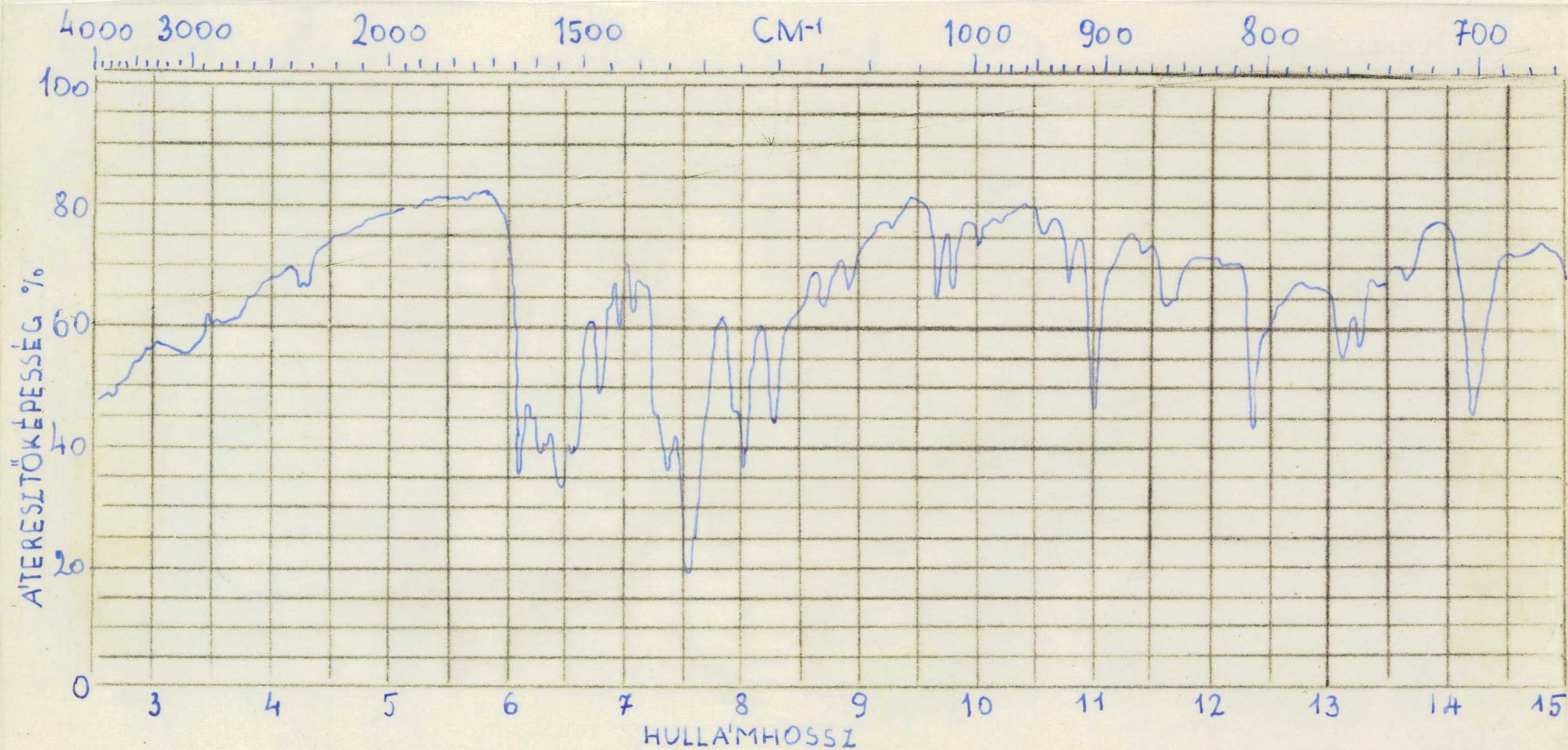


I. 4-nitro-2-hidroxi-benzofenon.

II. 3,4-dinitro-2-hidroxi-benzofenon.



III. Dinitro-hidroxi-benzofenon.



IV: Összefoglalás .

Értekezésemben feldolgozott munkám a következőkben foglalható össze:

1. Rövid irodalmi áttekintést nyújtottam a FRIES-féle átrendeződésről, különös tekintettel a nitro-fenilészterek átalakulásaira.

2. Előállítottam az irodalomban eddig ismeretlen 2- és 3-nitro-fenilbutirátot.

3. A 3-nitro-fenilbutirátot sikerült átrendeznem az irodalomban eddig ismeretlen 4-nitro-2-hidroxi-butirofenonná. E vegyületet fenilhidrazonjával jellemeztem.

4. A 4-nitro-2-hidroxi-butirofenon szerkezetét azáltal igazoltam, hogy azt oxidálva 4-nitro-2-hidroxi-benzooesavat nyertem.

5. Ugyancsak sikerrel valósítottam meg a 3-nitrofenol 3-nitro-benzoátjának FRIES-átrendeződését. A reakció terméke: 3;4- dinitro-2-hidroxi-benzofenon. Ez a reakció az irodalomban a FRIES-átrendeződések között az első eset, melynél az átrendeződő fenilészterben két nitro-helyettesítő van. E ketonnak előállítottam fenilhidrazonját, valamint Na-sóját.

6. Az előbbieken említett 3;4-dinitro-2-hidroxi-benzofenon szerkezetének felderítését a 4-nitro-2-hidroxi-benzofenon nitrálásával kíséreltem meg. Ez azonban egy közelebbi^{tovalabb} ről általam nem vizsgált, valószínűleg ismeretlen, fenilhidrazonnal és elementár analizissel jellemzett dinitro-származékhoz vezetett, mely azonban nem bizonyult azonosnak a FRIES-reakció útján nyert ketonnal. A szerkezetet ezért infravörös spektroszkópiával igazoltam, amennyiben a lehetséges két keton /orto- és para-hidroxi-keton/ közül az orto-hidroxi-keton szerkezetével hozható összhangba a spektrum.

Short summary.

J. Egyed: Preparation of new 4-nitro-2-hydroxy-ketones by means of Fries reaktion.

The FRIES rearrangement of 3-nitrophenyl butyrate and that of 3-nitrophenyl-3-nitrobenzoate have been realised. The following up to now unknown Compounds were prepared: 2 and 3-nitrophenyl butyrate, 4-nitro-2-hydroxy-butyrophenone, 3,4-dinitro-2-hydroxy-benzophenone, their phenylhydrazones, and the sodium salt of 3,4-dinitro-2-hydroxy-benzophenone.

Краткое содержание.

Э. Эгед: Производство новейших 4- нитро-2-гидроксикетонов реакцией ФРИС-а.

Производилась изомеризация 3- нитрофенилбутирата и 3- нитро-фенил-3- нитробензоата по ФРИС-у. При изомеризации получились следующие, до сих пор неизвестные соединения: 2- и 3-нитрофенил бутират, 4-нитро-2-гидрокси-бутирофенон, 3,4-динитро-2-гидрокси-бензофенон и их фенилгидразоны и натриевая соль 3,4-динитро-2-гидрокси-бензофенона.

V. Irodalomjegyzék.

- [1] K.FRIES, G.FINCK. Chem.Ber., 1908, 41, 4271; J.Chem. Soc. Abs., 1909, 96 /L/, 42.
- [2] CONRAD WEYGANG. Organisch-Chemische Experimentierkunst, 1948 /leipzig/, 2 Auflage, 609.
- [3] O.N.WITT, O. BRAUN. Chem.Ber., 1914, 47,3216 ; J. Chem. Soc. Abs., 1915, 108,/I./, 1414.
- [4] K.FRIES, H. EHLERS. Chem. Ber., 1923, 56, 1304 ; C.A. 1923, 17, 3333.
- [5] K.VON AUWERS, W. MAUSS. Annalen, 1928, 464, 293 ; Brit. Chem. Abs., 1928, -A, 1013.
- [6] G. ILLARI. Gazzetta, 1947, 77, 339.
- [7] S. SKRAUP, K. POLLER. Chem. Ber., 1924,57, 2033; C.A. 1925, 19, 1257.
- [8] K.W. ROSENMUND, W.SCHNURR. Annalen, 1928, 460, 56 ; Brit.Chem.Abs., 1928, -A, 1010.
- [9.] E.H.COX. J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 352 ; Brit. Chem. Abs., 1930, -A, 344.
- [10] A.W. RALSTON, M.R. MC CORKLE, E.W.SEGEBRECHT. J. Org. Chem., 1941, 6, 750.
- [11] A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA. J., 1943,79.
- [12] D.S. TARBELL, P.E. PANTA. J. Amer. Chem. Soc., 1943,65,2169.
- [13] C.R. HAUSER, E.H. MAN. J. Org. Chem., 1952, 17, 390.
- [14] T. BISANZ. Roczniki Chem., 1956, 30, 87; C.A. 1957,51,323 b.
- [15] Y. OGATA, R. ODA. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research Komagome Hogo Tokyo, 1943, 41, 182.
- [16] G.Z.GERSHZON. Zhur. obshchei Khim., 1943,16,82; J. Gen. Chem.,/U.S.S.R./, 1943,13, 682.
- [17] Á.GERECS, T.SZÉLL, M.WINDHOLZ. Acta Chim.Acad.Sci: Hung., 1953, 3, 459.
- [18] D.KLAMANN. Annalen, 1954, 583, 63.
- [19] Á.GERECS, M: WINDHOLZ. Naturwiss., 1955, 42, 414.
- [20] R. BALTZLY, S.W. IDE, A.P. PHILLIPS. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2522.
- [21] N.M. CULLINANE, A.G. EVANS, E.T. LLOYD. J., 1955, 2222.
- [22] N.M. CULLINANE, B.F.R. EDWARDS. J., 1957, 3016.

- [23] M.J.S. DEWAR. The Electronic Theory of Organic Chemistry, 1949 /Oxford/, /University-press/.
- [24] M.J.S. DEWAR. J., 1946, 406; ugyanaz, ugyanott 777.
- [25] International Union of Pure and Applied Chemistry, Theoretical Organic Chemistry./Proceeding and Discussions of the Kekule-symposium London, Septembers 15-17, 1958 Butterworths scientific Publications. London 1959/ pp.179 M.J.S. Dewar/ Queen Mary College, London/;"Aromatic Rearrangements."
- [26] G.FODOR. Szerves kémia
- [27] A.H. BLATT. Chem. Rev., 1940, 27, 429; Org. Reactions, 1943/New-York/, /John Wiley and Sons. Inc./ I., 342.
- [28] C.A. THOMAS. Anhydrous Aluminiumchloride in Organic Chemistry, 1941/New-York/, /Reinhold Publ.Corp./, 696.
- [29] JEAN D'ANS, H. ZIMMER. Chem. Ber., 1952, 85, 585.
- [30] T. SZÉLL. Újabb adatok a Fries-reakció mechanizmusához. Kandidátusi értekezés 1958.
- [31] J.I. SETALVAD, N.M. SHAH. J. Indian. Chem. Soc., 1953, 30, 373.
- [32] F.C. BROWN. J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 872.
- [33] J.I. SETALVAD, N.M. SHAH. J. Indian. Chem. Soc., 1954, 31, 600.
- [34] G.C. AMIN, A.S.U. CHOUGHULAY. J. Sci. Ind. Res. India 1953, 12 B, 391.
- [35] T.SZÉLL, GY. SIPOS, Mrs.GY. SZENTGÁLI. Magyar Kém. Folyóirat, 1953, 59, 148; ref. Zsurnal Him. 1954, 23398, 76.
- [36] T.SZÉLL, A. BAJUSZ; Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged., 1956, 2, 137 ; C.A. 1967, 51, 16346 b.
- [37] T.SZÉLL, Á. FURKA, I. SZILÁGYI. J. Sci. Ind. Res. India, 1959, 18 B, 325.
- [38] Á. FURKA, T. SZÉLL. Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged., 1960, 6, 113.
- [39] Á. FURKA, T. SZÉLL. Acta PHYS. et Chem. Univ. Szeged., 1960, 6, 122.
- [40] Á. FURKA, T. SZÉLL. Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged., 1961, 7, 70.
- [41] SHIAM SUNDER JOSHI, HARI SINGH. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 4993.
- [42] A.S.U. CHOUGHULAY, G.C.AMIN. Science and Culture, 1954, 19, 614.
- [43] Степанов, Ф.Н., Н.С. Вульфсон, И.А. Микова. Журнал Прикл. Хим. 1957, 27, I 332.

- [44] T. SZÉLL, J. EGYED. J. Org. Chem., 1962, 27,
- [45] Á. FURKA, T.SZÉLL. Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged.,
1960, 6, 116
- [46] Á. FURKA, T. SZÉLL. Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged.,
1961, 7, 129.
- [47] E. HAASE. Annalen, 1894, 283, 167.
- [48] G. NEUMANN. Chem. Ber., 1886, 19, 2980.

T A R T A L O M J E G Y Z É K

Bevezetés	1
Irodalmi áttekintés	3
A. A Fries-reakcióról általában	3
a. A Fries-reakció mechanizmusa	3
b. A Fries-reakció gyakorlati kivitelezése.	7
B. Nitro-fenilészterek Fries-reakciói	7
Saját kísérleti eredményeim ismertetése.....	9
A. A 3-nitro-fenilbutirákok Fries-átrendeződése	9
b. A 3-nitrofenil-3-nitrobenzoát Fries- átren- deződése.....	10
A kísérletek leírása	13
Összefoglalás	24
Irodalom jegyzék	26

