

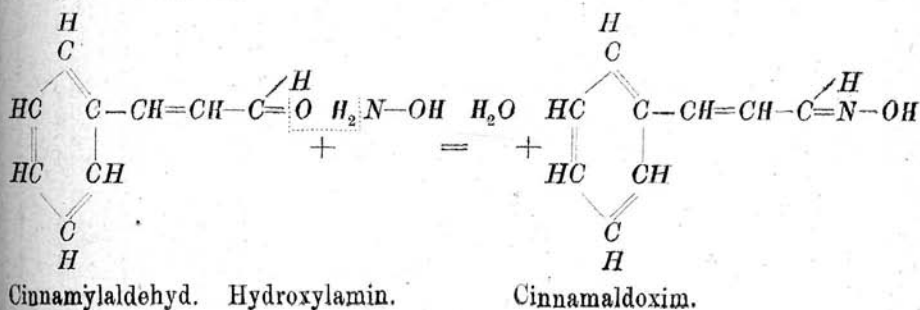
NEHÁNY ÚJ SZERVES VEGYÜLETRŐL.

(Előleges közlemény).

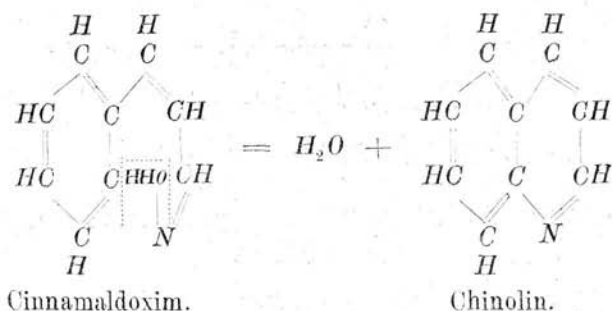
Dr. Fabinyi Rudolf egyet. tanártól.

1. Adatok a Chinolingyűrű képződésének mechanizmusához.

A Chinolinnak, úerivatumainak és homologjainak szintézisénel, mind a Skraup-féle Glycerinreakcióval, mind egyéb úton, mint alapvegyület az Amidobenzol (kivételesen Nitrobenzol) vagy annak valamely. derivatuma szerepel, tehát a Pyridingyűrűhöz szükséges Nitrogén, már kezdettől fogva, közvetlenül magához a Benzolgyűrűhöz van kapcsolva, s valóban úgy látszik, hogy ez a reakció sikerének egyik alapföltétele, s hogy az oldalláncokon levő, vagy Alkylaminek stb. alakjában a reakcióba vitt Nitrogén, a Benzolba, Pyridingyűrűt alkotandó, nem lép be. A Pyridingyűrű képződésének e sajátyszerű mechanizmusa, a mennyire rejtélyes, ép oly kívánatosá tette a kérdés behatóbb megvizsgálását. A Cinnamylsav (fahéjsav) aldehydje találatott e kérdés tanulmányozására legalkalmasabb kiinduló anyagnak, a mennyiben a V. Meyer által fölfedezett Aldoximreakció felhasználásával, belőle egy oly vegyületnek előállíthatása volt remélhető, mely a kérdés megválaszthatására szükséges föltételeket, a lehető legtökéletesebb alakban egyesíti magában. A Cinnamaldoxim előállítása tényleg könnyen sikerült, s ez új vegyület csaknem fehér, prizmatikus kristályokat képez, melyek 132°-nál olvadnak:



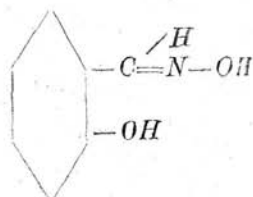
A Cinnamaldoximból egy tömecs víz kilépésével képződhetnék a Chinolin:



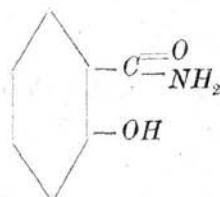
A legkülönbözőbb módon megkísértett vizelvonás azonban e részt negativ eredményű maradt. Csupán Kénsavval történt behatásnál volt a Chinolin nyomokban való föllépése észlelhető. (Bizonyos körülmények között a Skatól intenzív szaga lép föl, mely irányban a vizsgálat tovább foly).

2. A Phenylhydratin behatása aromás Aldoximekre.

A Phenylhydrazin behatása vizsgáltatott az aromás sor Aldoximjeire, azon reményben is, hogy ezen vegyületek között talán egy hármás Nitrogén láncz lesz létesíthető. Legelőbb a már ismert Benzaldoxim és Salicylaldoxim állítatott elő. Az elsővel a kísérletek még folyamatban vannak. A Salicylaldoxim, mely 57°-nál olvad, Phenylhydrazinnal főzetvén, egy 142°-nál olvadó, kristályos anyaggá alakul át, mely úgy látszik nem egyéb Salicylamidnál, úgy hogy itt a két vegyület összelépése helyett, csupán atomáthelyeződésben következik be a Salicylaldoxim, belőle a vele isomér Salicylamid képződvén:



Salicylaldoxim. Op. 57°

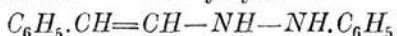


Salicylamid. Op. 142°

Az új 132°-nál olvadó Cinnamaldoxim Phenylhydrazinnal magában vagy Benzolos oldatban főzetvén, egyaránt egy narancs-sárga 150°-nál olvadó anyagot ad. A főzés alatt CO és NH_3 távozik el. Az új vegyület empirikus képlete $C_{14}H_{14}N_2$ s valószínűen Styrolénphenylhydrazin:



Cinnamaldoxim. Phenylhydrazin.

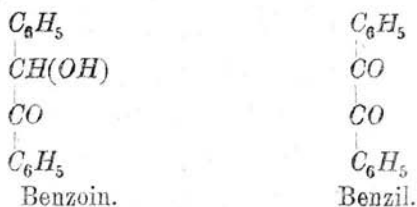


Styrolénphenylhydrazin.

Meglehet, hogy itt is először a Cinnamylsav amidje áll elő, mint intermediár termék, mely aztán a Carbonyl és Amido-csoport vesztésével, egyesül a Phenylhydrazinnal Styrolénphenylhydrazinná.

3. Adatok a Benzoin és Benzil, a Mesityloxyd és a Phorón constitutiójához.

A Benzoin és Benzil constitutiója az alábbi képletekkel szokott kifejezteni:



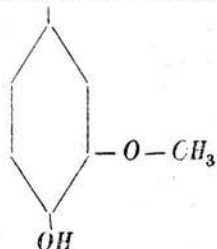
E képletek helyes volta iránt, különösen a Benzilét illetőleg, az utóbbi időben kétely támasztatott. Így V. Meyer mindkét vegyületbe csak egy $=N-OH$ csoportot tudott bevinni, a Hydroxylamin reakcióval, a mi megegyezésben van ugyan a Benzoin számára fölvett képlettel, de nem a Benzilével, melynek mint kettős ketónak szabályszerűen az $=N-OH$ csoportot kétszer kellett volna fölvennie. E kérdés megvilágítására újabb adatot nyerni, megvizsgáltatott a Phenylhydrazin behatása a két vegyre. A Benzoin könnyen condensálható a Phenylhydrazinnal s 95°-nál olvadó, alig sárgás színű kristályokban adja a Benzazint:

fölmelegszik, a Mesityloxyd és Hydrazin 80°-ra ($\frac{1}{100}$ -ad, illetve $\frac{5}{100}$ -ad tömeccsúly) s mindkettőnél víz lép ki. A nyert Mesitylazin és Phorónazin olajképző, folyó anyagok.

4. A Protocatechualdehyd derivatumainak, a Vanillinak és Piperonalnak, valamint az Anisaldehydnek condensálása Phenylhydrazinnal.

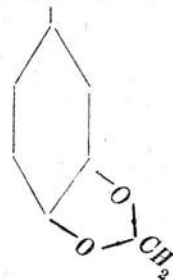
A számos ismert Aldehyd és Hydrazin condensatio analogiájára, előállítottat a vegytani intézet laboratoriumában, Nyiredi Géza vegyész növendék úr által a czimben megnevezett Aldehydekből Phenylhydrazinnal a:

Vanillazin $H-C=N-NH.C_6H_5$



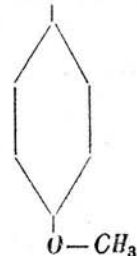
($C_{14}H_{14}N_2O$) Csaknem fehér tűk. Op. 105°

Piperazin $H-C=N-NH.C_6H_5$



($C_{14}H_{12}N_2O_2$) Fehér lemezek. Op. 106°

Anizazin $H-C=N-NH.C_6H_5$



($C_{14}H_{14}N_2O$) Fehér lemezek. Op. 121°

Valamennyi könnyen nyerhető s szépen kristályosodik. Könnyen bomló a Vanillazin. A Piperazin is érzékenyebb mint alapanyaga a Piperonál, nemcsak Sósav, hanem Chloroform behatásánál is elveszti Methyléncsoportját.
