

platinized platinum electrodes was studied in acidic (1 N HClO<sub>4</sub>) medium. It was found that during electrohydrogenation a significant amount of ethane and propane, respectively, was formed. The oxidation process gave the corresponding carboxylic acid. The difficulties encountered in

the analysis of the polarization curves are discussed.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.  
Érkezett: 1971. X. 14.

## Flavonoidok, XXIV.\*

### Transz-kalkon-epoxidok és sztereoiszomer klórhidrinjeik reakciója hidrazinnal

LITKEI GYÖRGY, NEUBAUER ALFRÉD\*\* és BOGNÁR REZSŐ

Az utóbbi időben számos szerző vizsgálta a flavanon-, flavon- és kalkonszármazékok reakcióit hidrazinnal és szubsztituált hidrazinnal<sup>1-6</sup>. A kalkon-epoxidok alapvegyületének a 2-benzoil-3-fenil-oxiránnak hidrazinnal történő reakciójáról *Widmann*<sup>7</sup> és *Jörlander*<sup>8</sup> számoltak be először. A nyert vegyületet *Widmann*<sup>7</sup> hidrazonnak vélte, később korrigálta ezt és megállapította, hogy a reakció során 3,5-difenil-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin keletkezett<sup>9</sup>.

*Bodfors*<sup>10</sup> kísérrelte meg a 3-nitro-kalkon-epoxidból (Ic) kiindulva a 3-fenil-5-(3-nitro-fenil)-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (IVc) előállítását azonban „egyetlen preparálható terméként” a 3-fenil-5-(3-nitro-fenil)-pirazolin (XIVc) nyerte.

Később kerülő úton *Bodfors*<sup>11</sup> sikerült előállítani egy 4-hidroxi-pirazolin-származékot úgy, hogy a megfelelő kalkon-epoxidból (Ic) nyert 2-hidroxi-3-klór-propán-1-ont (Vc) reagáltatta hidrazin-hidráttal. Így 184–185 °C-on olvadó termékhez jutott.

Újabb sikerült nekünk egy azonos szerkezetű, de tulajdonságaiban eltérő 165 °C-on olvadó pirazolinszármazékot nyerni a 3-nitro-kalkon-epoxidból (Ic) hidrazin-hidráttal közvetlen reakcióban.

A két vegyület különböző tulajdonsága valószínűleg térszerkezeti okokra vezethető vissza és a kérdés tisztázásra szorult. Ezért is, valamint új származékok előállítása és azok reakcióinak tanulmányozása céljából részletesen megvizsgáltuk a szubsztituált kalkon-epoxidok (Ia–d) és a szte-

reoizomer 1,3-difenil-2-hidroxi-3-klór-propán-1-on-származékok (V, VI) reakcióit hidrazinnal. A nyert eredményekről a következőkben számolunk be.

A vizsgálatokhoz felhasznált kalkon-epoxidok (Ia–d) korábbi NMR-vizsgálataink szerint<sup>12, 13</sup> *transz*-konfigurációjúak, a C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>-protonok kapcsolási állandója 2 Hz.

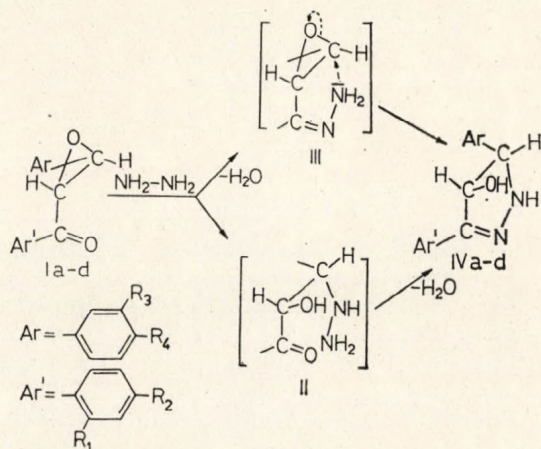
A különböző szubsztituenst tartalmazó *transz*-kalkon-epoxidokat (Ia–d) alkoholban reagáltattuk hidrazin-hidráttal és minden esetben csak egy terméket nyertünk, amelyek spektroszkópiás vizsgálatok, valamint kémiai reakciók alapján 3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolinoknak (IVa–d) bizonyultak.

A reakciómechanizmus kétféleképpen értelmezhető.

Az egyik alternatíva szerint az oxirángyűrű felnyílásával átmeneti terméként  $\alpha$ -hidroxi- $\beta$ -hidrazino-származék (IIa–d) képződne, majd ebből keletkezne a megfelelő pirazolin (IVa–d).

A másik lehetőség az, hogy a *transz*-kalkon-epoxidból instabil hidrazonszármazékon (IIIa–d) keresztül intramolekuláris szubsztitúcióval keletkezik a  $\Delta^2$ -pirazolin-származék (IVa–d).

a) Valószínűbbnek látszik a második reakcióút, mivel analóg kalkon-aziridin-származékokból az



- a: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H  
 b: R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>  
 c: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = H; R<sub>3</sub> = NO<sub>2</sub>  
 d: R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H; R<sub>1</sub> = OCH<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>4</sub> = OCH<sub>3</sub>

\* XXIII. közlemény: Gy. Litkei, R. Bognár, P. Szigeti and V. Trapp: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 73. 69. 1972.

\*\* Berlin, Humboldt Egyetem Kémiai Szekció.

<sup>1</sup> P. Venturella: Atti Accad. Sci., Lettere Arti Palermo, 21. 23. 1962.

<sup>2</sup> P. Venturella, A. Bellino, S. Cusmano: Atti Accad. Sci., Lettere Arti Palermo, Pt. I. 24. 189. 1965.

<sup>3</sup> F. Kállay, G. Janszó and I. Koczor: Tetrahedron, 21. 19. 1965.; 22. 2909. 1966.; Tetrahedron Letters, 35. 3853. 1968.

<sup>4</sup> R. H. Wiley, C. H. Jarboe, F. N. Hayes, E. Nansbury, J. I. Nielsen, P. X. Callahan and M. C. Sellars: J. Org. Chem., 23. 732. 1958.

<sup>5</sup> V. Zukerman, E. G. Buryakovskaja, J. S. Rozumi, V. F. Lavrusin: Zs. Prikl. Spekt., 8. 453. 1968.

<sup>6</sup> K. C. Joshi and A. K. Janhar: J. Indian Chem., 42. 733. 1965.

<sup>7</sup> O. Widman: Ber., 49. 477. 1916.

<sup>8</sup> H. Jörlander: Ber., 49. 278. 1916.

<sup>9</sup> O. Widman: Ber., 49. 2778. 1916.

<sup>10</sup> S. Bodfors: Ber., 49. 2795. 1916.

<sup>11</sup> S. Bodfors: Ber., 51. 192. 1918.

<sup>12</sup> L. Reichel und A. Neubauer: Z. Chem., 8. 180. 1968.

<sup>13</sup> Litkei Gy. és Bognár R.: Kém. Közl., 34. 249. 1970.

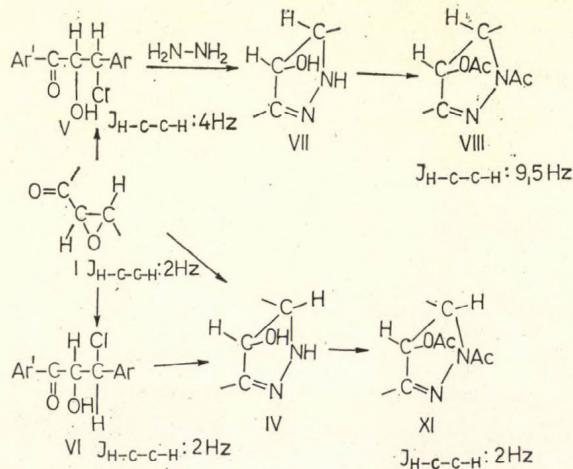
instabil hidrazon egyes esetekben el is különíthető<sup>14, 15</sup>. Természetesen ezekből a sztereoizomer pirazolinszármazékok könnyen nyerhetők.

b) Egységes pirazolinszármazékok képződése csaknem kvantitatív hozammal azt mutatja, hogy a hidrazinmolekula támadása a karbonilcsoporton valósul meg. Nem zárható ki azonban az egyidejűleg végbemenő és egységes térszerkezetű termékhez vezető reakcióút sem.

A feltételezett reakciómechanizmus szerint figyelembe véve a kiindulási epoxid térszerkezetét, valamint a bekövetkező konfigurációváltást, olyan pirazolinszármazékoknak kell keletkeznie amelynél a heterociklikus gyűrű C<sub>4</sub>- és C<sub>5</sub>-helyein levő protonok *transz*-térállásúak. Ezt a később ismertetett NMR-vizsgálatok egyértelműen alátámasztották.

Magyarázatlan a két izomer 3-fenil-5-(3-nitro-fenil)-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (IVc, VIIc) (op.: 165 °C és 184–185 °C) keletkezése. Ezeknek feltehetően sztereoizomereknek kell lenni.

Mint korábban rámutattunk<sup>16</sup>, a Bodfors<sup>11</sup> által szintetizált 3-fenil-5-(3-nitro-fenil)-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (VIIc) (op.: 184–185 °C) szintéziséhez használt klórhidrin *eritro*-1-fenil-3-(3-nitro-fenil)-2-hidroxi-3-klór-propán-1-on (Vc) volt. A megfelelő sztereoizomer klórhidrinek (V, VI) szintetizálhatók. Lehetséges *transz*-epoxidból különböző reakciófeltételek megválasztása mellett *eritro*- vagy *treo*-1,3-diaril-2-hidroxi-3-klór-propán-1-on-hoz (V, VI) jutni<sup>16</sup>.



Ha ezeket a diasztereomer klórhidrineket (V, VI) hidrazinnal reagáltatjuk, úgy sztereoizomer 4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolinokhoz (IV, VII) jutottunk.

A *treo*-klórhidrinekből (VI) azonos 4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (IV) nyerhetünk, mint a *transz*-kalikon-epoxidból (I) közvetlenül hidrazinnal.

A klórhidrinek hidrazinnal reagálva első lépésben feltehetően hidrazont mint köztterméket adnak, majd második lépésként intramolekuláris szubsztitúció eredményezi a megfelelő  $\Delta^2$ -pirazolin (IV, VII).

<sup>14</sup> N. H. Cromwell: J. Amer. Chem. Soc., 73. 1044. 1951.

<sup>15</sup> N. H. Cromwell and J. L. Martin: J. Org. Chem., 33. 1890. 1968.

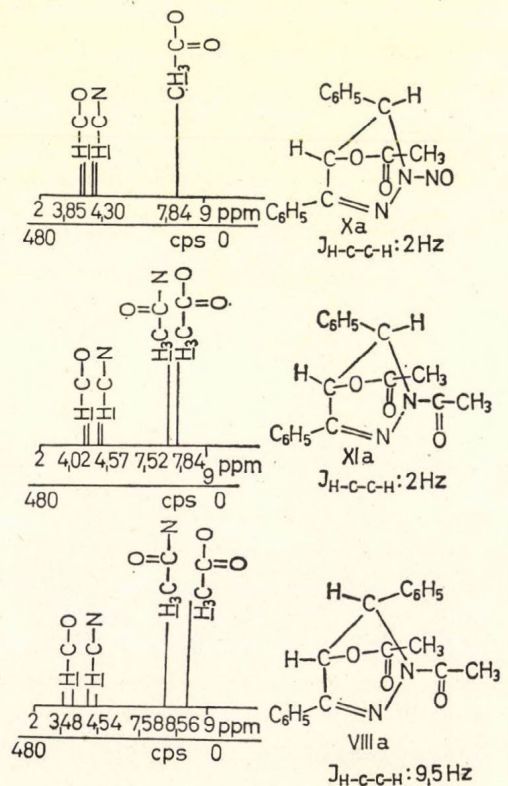
<sup>16</sup> L. Reichel und A. Neubauer: Z. Chem., 8. 423. 1968.

A feltételezés szerint két különböző konfigurációjú átmeneti termékhez jutunk, majd a diasztereomer klórhidrin-hidrazon további átalakulása a sztereoizomer pirazolinok képződését könnyen magyarázza.

*Eritro*-klórhidrinekből (V) kiindulva ilyen úton olyan 3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolinokhoz (VII) jutottunk, ahol a heterogyűrűben levő C<sub>4</sub> és C<sub>5</sub>-H atomok *cisz*-térállásúak. *Treo*-klórhidrinből (VI) kiindulva a megfelelő *transz*-3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (IV) nyerhető.

A sztereoizomer  $\Delta^2$ -pirazolin-származékok (IV), (VII) keletkezése kizárja azt a reakcióutat, amely szerint a bázis hatására bekövetkező sósav-eliminációval nyerhető  $\alpha$ -hidroxi-kalkon, illetve  $\alpha$ -diketonszármazék reagálna hidrazinnal, mivel ezen reakciómechanizmus szerint nem volna értelmezhető az, hogy az *eritro*-klórhidrinből a *cisz*-, a *treo*-klórhidrinből a *transz*- $\Delta^2$ -pirazolin-származék képződik.

A nyert sztereoizomer pirazolinok szerkezetét az NMR-spektroszkópiás vizsgálatok is alátámasztották. Különösen alkalmasnak mutatkoztott ezekhez a vizsgálatokhoz az 1-nitrozo-4-acetoxi- (X) és az 1-acetil-4-acetoxi-3,5-diaril- $\Delta^2$ -pirazolinok (XI).



A Xa NMR-spektrumában a C<sub>4</sub>- és C<sub>5</sub>-protonok esetében tipikus AB spektrumot találunk. Ezen *transz*-állású protonok rezonanciaszignálja minden esetben 2 Hz spin-spin kapcsolási állandójú dubletté hasad fel. Az acetoxicsoprot három protonjának rezonanciaszignálja 7,84 ppm-nél található.

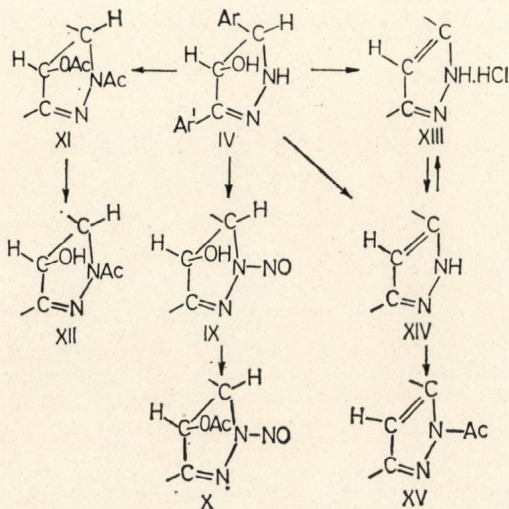
A *transz*-1-acetil-4-acetoxi-3,5-difenil- $\Delta^2$ -pirazolin (XIa) NMR-spektruma a Xa NMR-spektrummal analóg. Újabb szignált találtunk 7,52 ppm-nél

amely az  $N_1$ -acetyl-csoport három protonjának rezonanciaszignálja.

A VIIIa NMR-spektrumában a *cis*-konfigurációra jellemző nagyobb 9,5 Hz kapcsolási állandó mutatkozik. Feltűnő, hogy az acetoxycsoport rezonanciaszignálja erősen eltolódott a magasabb tartomány felé (8,56 ppm), míg az  $N_1$ -acetyl-csoport rezonanciaszignálja a XIa izomerrel azonos helyen jelenkezik.

Az a jelenség, hogy a *cis*-protonok kapcsolási állandója nagyobb, mint a *transz*-protonoké más  $\Delta^2$ -pirazolin-származékoknál is megfigyelhető. Így Hassner és Michelson<sup>17</sup> a *cis*-3,4-dikarbomethoxy-5-fenil- $\Delta^2$ -pirazolin esetében  $J_{H-C-C-H}$  13 Hz, míg a *transz*-izomernél  $J_{H-C-C-H}$  10 Hz értéket talált.

A következőkben a 3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolinok (IV) néhány reakcióját és átalakítási lehetőségeit mutatjuk be:



1. A nitrozálás 1-nitrozo-4-hidroxi-pirazolinhoz (IX) vezet, amely 1-nitrozo-4-acetoxi-pirazolinná (X) acetilezhető.

2. Acetilezés ecetsavanhidrid piridin jelenlétében O,N-diacetil-származékot (XI) eredményez, az 1-acetyl-4-acetoxi-pirazolin-származék (XI) nátrium-hidroxiddal parciálisan 1-acetyl-4-hidroxi-pirazolinná (XII) szappanosítható el.

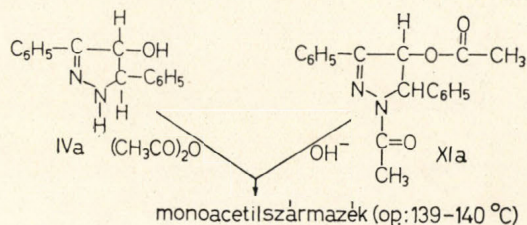
3. Metanolos sósavval dehidratizálás következtében (szin-víz-elimináció) pirazol-hidrokloridhoz (XIII) jutottunk.

4. A megfelelő 4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolinak (IV) pirazollá (XIV) történő dehidratizálása történhet: a) nátrium-metiláttal<sup>7</sup>, b) alkoholos alkálilúggal<sup>8</sup>, c) jégeccettel<sup>8</sup>, d) polifoszorsavval, e) hevítéssel.

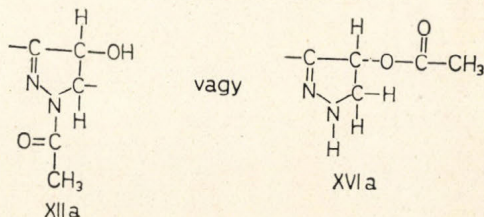
5. A nyert pirazolok (XIV) a megfelelő acetyl-pirazolokká (XV) alakíthatók.

Végül a *transz*-3,5-difenil-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (IVa) monoacetilezésének egy problémájáról szeretnénk beszámolni. Widman<sup>7</sup> a IVa acetilezésével egy monoacetilszármazékot nyert, amit

kezdetben kalkon-epoxid-acetyl-hidrazonnak vélt. Később<sup>9</sup> korrigálta ugyan, hogy a kiindulási termék nem kalkon-epoxid-hidrazon, hanem 3,5-difenil-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin, azonban továbbra is nyitott kérdés maradt, hogy az acetilezett termék XIIa vagy XVIa szerkezetű.



monoacetilszármazék (op.: 139–140 °C)



H-C-N:  $\tau$  4,62 ppm      N-C-CH<sub>3</sub>:  $\pi$  7,45 ppm  
 H-C-OH:  $\tau$  5,00 ppm      J<sub>H-C-C-H</sub>: 2 Hz  
 OH :  $\tau$  4,78 ppm  $\xrightarrow{+D_2O}$  nines OH-szignál

Mi ugyanezt a vegyületet a *transz*-1-acetyl-4-acetoxi-3,5-difenil- $\Delta^2$ -pirazolin (XIa) parciális dezacetilezésével nyertük. Az infravörös és NMR-spektrum vizsgálata egyértelműen azt mutatja, hogy ez a vegyület *transz*-acetyl-4-hidroxi-3,5-difenil- $\Delta^2$ -pirazolin (XIIa).

Köszönettel tartozunk R. Dávid Évának, Dinya Zoltánnak és Szabó Sándornak (Debrecen), valamint Kirschhof Évának és Vogt Krisztánnak (Berlin) a mikroanalízisekért és a spektroszkópiai vizsgálatokért, valamint Hajnal Sándornak és Holz Günternek az értékes technikai segítségükért. Külön köszönettel tartozunk Dr. G. Engelhardtnek (Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin) az NMR-vizsgálatokért.

### Kísérleti rész\*

#### *transz*-3,5-Diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (IVa–d)

a) 0,01 mól Ia 50 ml alkoholos szuszpenzióját 0,02 mól hidrazin-hidráttal reagáltattuk szobahőfokon 24 óráig keverés közben. A terméket alkoholból kristályosítottuk, és a 63%-os hozammal nyert IVa termék 208–209 °C-on olvadt. Hasonlóan, 1 órás forralással a hozam 83%.

b) 0,01 mól VIa-klórhidrit 0,02 mól hidrazin-hidráttal 20 ml alkoholban 5 percig forraltunk, és a 43%-os hozammal nyert termék 208–209 °C-on olvadt (irodalmi op.<sup>7</sup>: 209 °C). A két úton nyert termék olvadáspont-depressziót nem adott és spektrális tulajdonsága is megegyezett.

Hasonlóan az Ib, c és Id<sup>18</sup>-ből a) módszerrel 65%-os, b) úton a VIb, c-ből 37%-os hozammal nyertük a IVb-t, op.: 175–176 °C (irodalmi op.<sup>8</sup>: 176–177 °C).

IVc, 79%, illetve 10%, op.: 164–165 °C.

Analízis:

Számított: C: 63,55%, H: 4,63%, N: 14,80%

Talált: C: 63,69%, H: 4,50%, N: 14,98%

\* Az olvadáspontok nem korrigáltak.

<sup>18</sup> R. Bognár and G. Litkei: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 67. 83. 1971.

IVd, 93%, op.: 151–153 °C.

Analízis:

Számított: C: 73,78%, H: 5,92%, N: 7,48%

Talált: C: 74,13%, H: 6,18%, N: 7,45%

*cisz*-3,5-Diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (VIIa, b, c)

A b) módon Va, b, c, klórhidrinből nyert termékek adatai a következők.

VIIa, hozam 46%, op.: 172–173 °C.

Analízis:

Számított N: 11,78%

Talált N: 11,93%

VIIb, 16%, op.: 185–187 °C.

Analízis:

Számított N: 10,44%

Talált N: 10,63%

VIIc, 42%, op.: 184–185 °C (irodalmi op.<sup>11</sup>: 184–185 °C).

*transz*-1-Acetil-3,5-diaril-4-acetoxi- $\Delta^2$ -pirazolin (XIa–d)

0,05 mól IVa-pirazolint 15 ml ecetsavanhidriddel 0,5 ml absz. piridin jelenlétében 2 óráig gőzfürdőben melegítettünk. Jégre öntés után nyert terméket alkoholból kristályosítottuk és 81%-os hozammal nyertünk XIa-t, op.: 176–177 °C.

Analízis:

Számított: C: 70,90%, H: 5,62%, N: 8,70%

Talált: C: 71,15%, H: 5,53%, N: 8,93%

Hasonló módon nyert XIb hozama 77%, op.: 195–196 °C (irodalmi op.<sup>8</sup>: 195–196 °C).

XIc, 54%, op.: 218–219 °C.

Analízis:

Számított: C: 62,10%, H: 4,64%, N: 11,45%

Talált: C: 62,15%, H: 4,78%, N: 11,47%

XId, 97%, op.: 142–144 °C.

Analízis:

Számított: C: 70,72%, H: 5,72%, N: 6,11%,

Ac: 18,77%

Talált: C: 70,54%, H: 5,73%, N: 6,15%,

Ac: 19,07%

*cisz*-1-Acetil-3,5-diaril-4-acetoxi- $\Delta^2$ -pirazolin (VIIIa–d)

Előző módon VIIa-pirazolinból 56%-os hozammal nyert VIIIa, op.: 165–166 °C.

Analízis:

Számított: C: 70,80%, H: 5,59%, N: 8,69%

Talált: C: 70,55%, H: 5,67%, N: 8,74%

VIIIb, 45%, op.: 171–172 °C.

Analízis:

Számított: C: 68,20%, H: 5,68%, N: 7,95%

Talált: C: 68,16%, H: 5,40%, N: 8,11%

VIIIc, 53%, op.: 183–184 °C.

Analízis:

Számított: C: 62,20%, H: 4,63%, N: 11,46%

Talált: C: 62,20%, H: 4,84%, N: 11,80%

*transz*-1-Acetil-3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (XIIa–d)

0,01 mól XIa-t 40 ml alkoholban 10 ml 2 n nátrium-hidroxid-oldat jelenlétében 3 óráig melegítettünk. Ezután ecetsavval az oldat pH-ját 5-re állítottuk. A nyert terméket alkoholból kristályosítottuk és az 50%-os hozammal nyert XIIa 139–140 °C-on olvadt (irodalmi op.<sup>7</sup>: 139–140 °C).

Analízis:

Számított: C: 72,90%, H: 5,72%, N: 10,00%

Talált: C: 73,10%, H: 5,65%, N: 10,29%

Hasonló módon nyert XIIb hozama 80%, op.: 160–162 °C.

Analízis:

Számított: N: 6,74%, N–Ac: 10,03%

Talált: N: 6,91%, N–Ac: 10,09%

*transz*-1-Nitrozo-3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin (IXa–d)

0,01 mól IVa 25 ml jégecetes oldatához 0,015 mól nátrium-nitrit 3 ml vizes oldatát adtuk kevertetés közben. A reakcióelegyhez egy óra állás után vizet adtunk és alkoholból történő kristályosítás után nyert IXa hozama 49%, op.: 154–158 °C (irodalmi op.<sup>9</sup>: kb. 155 °C). Hasonlóan nyert IXb hozama 54%, op.: 147–148 °C (irodalmi op.<sup>8</sup>: 148 °C).

IXc, 79%, op.: 150–153 °C.

Analízis:

Számított: C: 57,60%, H: 3,85%, N: 17,95%

Talált: C: 57,70%, H: 3,82%, N: 17,85%

IXd, 92%, op.: 140–142 °C.

Analízis:

Számított: C: 68,65%, H: 5,25%, N: 10,04%

Talált: C: 68,68%, H: 5,26%, N: 9,84%

*transz*-1-Nitrozo-3,5-diaril-4-acetoxi- $\Delta^2$ -pirazolin (Xa–d)

0,001 mól IXa, 5 ml ecetsavanhidrid és 0,5 ml absz. piridin elegyét 2 óráig gőzfürdőben reagáltattuk. A jégre öntés után nyert Xa-t alkoholból kristályosítottuk, hozam 71%, op.: 182–182 °C.

Analízis:

Számított: C: 66,00%, H: 4,86%, N: 13,59%

Talált: C: 65,82%, H: 4,98%, N: 13,20%

Hasonló módon nyert Xb, 61%, op.: 176–177 °C (irodalmi op.<sup>8</sup>: 177 °C) (kénsavkatalizátorral 48 óráig szobahőfokon végezve az acetilezést a hozam 68,4%, op.: 176–177 °C).

Xc, 56,5%, op.: 165–170 °C.

Analízis:

Számított: C: 57,60%, H: 3,96%, N: 15,81%

Talált: C: 57,87%, H: 4,18%, N: 15,59%

Xd, 90,5%, op.: 134–136 °C.

Analízis:

Számított: N: 9,42%, Ac: 9,68%

Talált: N: 9,42%, Ac: 9,53%

3,5-Diaril-pirazol-klórhidrát (XIIIa–d)

a) 0,05 mól XIVa, 50 ml alkohol és 2,5 ml konc. sósav elegyét infralámpa alatt szárazra pároltuk. Ezt a műveletet még kétszer megismételtük. A nyert XIIIa-t alkoholból kristályosítottuk, hozam 78%, op.: 225–230 °C.

Analízis:

Számított: C: 70,20%, H: 5,07%, N: 10,90%,

Cl: 13,88%

Talált: C: 70,34%, H: 5,01%, N: 10,93%,

Cl: 14,78%

Hasonló módon nyert XIIIb, 35%, op.: 228–232 °C.

Analízis:

Számított: N: 9,77%, Cl: 12,40%

Talált: N: 9,84%, Cl: 11,80%

XIIIc, 58%, op.: 225–230 °C.

Analízis:

Számított: N: 13,95%, Cl: 11,79%

Talált: N: 13,68%, Cl: 11,67%

b) 0,005 mól IVa, 40 ml alkohol és 2 ml konc. sósav elegyét szárazra pároltuk. A műveletet háromszor megismételtük és a nyert XIIIa hozama 83,5%, op.: 225–230 °C.

Analízis:

Számított: C: 70,20%, H: 5,07%, N: 10,90%,

Cl: 13,88%

Talált: C: 69,82%, H: 5,12%, N: 11,13%,

Cl: 14,28%

Hasonló módon nyert XIIIb hozama 72,8%, op.: 228–232 °C.

Analízis:

Számított: N: 9,77%, Cl: 12,40%

Talált: N: 10,00%, Cl: 12,09%

XIIIc, 56,8%, op.: 225–230 °C.

Analízis:

Számított: N: 13,95%, Cl: 11,79%

Talált: N: 13,95%, Cl: 13,31%

XIII d, 94,5%, op.: 212–215 °C.

Analízis:

Számított: C: 70,32%, H: 5,38%, N: 7,13%,

Cl: 9,05%

Talált: C: 69,77%, H: 5,60%, N: 7,12%,

Cl: 8,84%

#### 3,5-Diaril-pirazol (XIVa–d)

a) 0,005 mól XIIIa és 1 ml 10%-os nátrium-hidroxid-oldat elegyét éterrel extraháltuk. Az éteres oldat bepárlásából nyert XIVa alkoholból kristályosítva, hozam 71,1%, op.: 198–199 °C (irodalmi op.<sup>7</sup>: 199 °C).

Hasonló módon nyert XIVb hozama 68%, op.: 159–160 °C (irodalmi op.<sup>8</sup>: 159–160 °C).

Analízis:

Számított: C: 76,80%, H: 5,59%, N: 11,20%

Talált: C: 76,56%, H: 5,72%, N: 11,20%

XIVc, 41,4%, op.: 204–205 °C (irodalmi op.<sup>10</sup>: 205 °C).

XIVd, 77%, op.: 115–117 °C.

Analízis:

Számított: C: 77,50%, H: 5,65%, N: 7,86%

Talált: C: 77,43%, H: 5,72%, N: 7,65%

b) 0,06 mól XIIa és 150 g polifoszforsav elegyét másfél óráig hevítettük 150 °C-on. Jégre öntés után a terméket digéráltuk telítet nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, majd vízzel semlegesre mostuk. Alkoholból kristályosítva 63%-os hozammal nyert XIVa, op.: 198–199 °C. Hasonló módon 48%-os hozammal nyert XIVb, op.: 159–160 °C; XIVc, 53,7%, op.: 205–206 °C.

c) 0,005 mól XIIIa-t nyitott lombikban 1 óráig 240 °C-on hevítettünk. A maradékot alkoholból kristályosítottuk. XIVa, 14,1%, op.: 198–199 °C; XIVd, 55%, op.: 114–117 °C. A különböző úton nyert termékek olvadáspont-depressziót nem adtak.

#### 1-Acetil-3,5-diaril-pirazol (XVa–d)

0,01 mól XIVa 15 ml ecetsavanhidrid és 0,5 ml absz. piridin elegyét gőzfürdőn két óráig melegítettük. A jégre öntés után nyert terméket alkoholból kristályosítottuk.

XVa, 72,5%, op.: 87–88 °C (irodalmi op.<sup>7</sup>: 87 °C);

XVb, 45,7%, op.: 84–89 °C (irodalmi op.<sup>8</sup>: 88 °C).

Analízis:

Számított: C: 74,00%, H: 5,47%, N: 9,60%

Talált: C: 74,35%, H: 5,28%, N: 9,70%

XVc, 62,1%, op.: 155–156 °C (irodalmi op.<sup>10</sup>: 156 °C).

XVd, 67,5%, op.: 140–142 °C.

Analízis:

Számított: N: 7,03%, N-Ac: 10,80%

Talált: N: 7,05%, N-Ac: 10,52%

## Összefoglalás

A szerzők vizsgálták a szubsztituált *transz*-kalkon-epoxidok és az azokból nyerhető sztereoizomer *eritro*- és *treo*-klórhidrinek reakcióit hidrazinnal. Megállapították, hogy az epoxidok sztereo-specifikusan minden esetben *transz*-3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolint adnak hasonlóan a *treo*-klórhidrinekhez. Az *eritro*-klórhidrinekből az izomer *cisz*-3,5-diaril-4-hidroxi- $\Delta^2$ -pirazolin-származékok nyerhetők. A keletkezett termékek szerkezetét NMR-spektroszkópos vizsgálatokkal határozták meg.

Vizsgálták a hidroxi-pirazolin-származékok dehidratációs és egyéb reakcióit is.

A szerzők ismertetik a reakciómechanizmusokra, a reakciók térbeli lefutására és a végtermékek *térszerkezetére* vonatkozó elképzeléseiket.

**Flavonoiden, XXIV. Zur Reaktion von trans-Chalconepoxyden und stereoisomeren Chlorhydrinen mit Hydrazin.** Gy. Litkei, A. Neubauer und R. Bognár

Die Verfasser untersuchten die Reaktion von substituierten *trans*-Chalkonepoxyden bzw. die daraus gewonnenen stereoisomeren *erithro*- und *threo*-Chlorhydrine mit Hydrazin. Es wurde festgestellt, daß die Epoxyde ebenso wie die *threo*-Chlorhydrinen in jedem Fall stereospezifisch *trans*-3,5-Diaryl-4-hydroxy- $\Delta^2$ -pyrazolin geben. Aus den *erithro*-Chlorhydrinen können die *cis*-3,5-Diaryl-4-hydroxy- $\Delta^2$ -pyrazolin-Derivate gewonnen werden.

Die Struktur der entstandenen Verbindungen wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen festgestellt.

Die Dehydratation und andere Reaktionen von Hydroxyderivaten wurden untersucht.

Die Verfasser beschreiben ihre Vorstellungen über den stereochemischen Ablauf der Reaktionen und die Stereochemie der entstandenen Produkte.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1971. X. 22.

## Háromfázisú reaktorok, III.\*

Tartózkodásiidő-eloszlás és folyadékretenció gömb alakú katalizátortölteten egyenáramban lefelé haladó gáz/folyadék rendszerben

BAKOS MIKLÓS\*\* és CHARPENTIER JEAN-CLAUDE

A kémiai reaktort áramlási szempontból a *tartózkodásiidő-eloszlás* jellemzi legjobban. Ez ugyan nem mindig egyértelmű a koncentrációvi-

szonyok szempontjából, de a legjobb információt szolgáltatja a keveredési viszonyokról. A háromfázisú reaktorokban ez különösen fontos, mivel lényeges szerepet játszik bennük a folyadékfázis hidrodinamikája. Ezért részletesen vizsgáltuk a tartózkodásiidő-eloszlást és az axiális keveredést a folyadékfázisban.

\* II. közlemény: Magyar. Kém. Folyóirat, 77. 441. 1971.

\*\* Budapest, Magyar Vegyipari Egyesülés Mérnöki Irodája.