

XIII\_007

ГОДИШЕН ЗБОРНИК  
НА ФИЛОЗОФСКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ  
Природно-математички оддел  
Книга 11 (1958) № 3  
ANNUAIRE  
DE LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE SKOPJE  
Section des sciences naturelles  
Tome 11 (1958) № 3

---

J. JANČULEV

UEBER EINE SYNTHESE VON 1,6-DI (2-FLUORENYL)  
1, 3, 4, 6-HEXANTETRON

J. ЈАНЧУЛЕВ

СИНТЕЗА НА 1, 6, Ди- (2-ФЛУОРЕНИЛ) 1, 3, 4, 6-ХЕКСАНТЕТРОН

СКОПЈЕ—SKOPJE  
1958

UEBER EINE SYNTHESE VON 1,6-DI (2-FLUORENYL)  
1, 3, 4, 6- HEXANTETRON

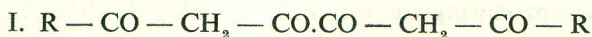
*Beitrag zur Kenntnis der Polyoxo-Verbindungen.*

J. JANČULEV

Chemisches Institut,  
Universität Skopje, Macedonien, Jugoslawien.

Tetraketone von der Formel I wurden vor längerer Zeit synthetisiert (1, 2). Später wurden verschiedene charakteristische Reaktionen solcher Tetraketone beschrieben (3, 4, 5) und auch manche neue Tetraketone synthetisiert (6, 7).

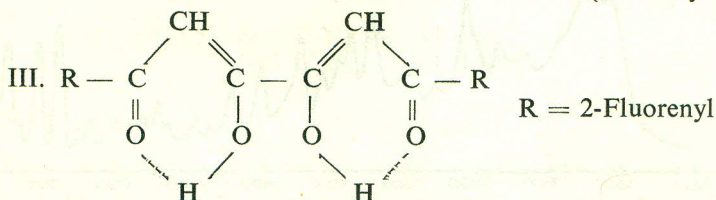
Nun wurde es versucht die Kondensation von 2 Mol 2-Acetylfluoren mit einem Mol Oxalester nach Claisen auszuführen. Es sollte dabei festgestellt werden, ob eine etwaige Kondensation an der Methyl- oder Methylen-Gruppe des 2-Acetylfluorens stattfinden würde. Es besteht offenbar die Möglichkeit, dass die erwähnte Kondensation nach zwei verschiedenen Richtungen verläuft: (Möglichkeit Ia), oder die Kondensation des Oxalester mit zwei Methylengruppen des Fluorengerüstes (Möglichkeit II).



Ia.  $R=2\text{-Fluorenyl}$



$R=9\text{-(Fluorenyl-2-acetyl)}$



<sup>1)</sup> E. Brömme und L. Claisen, Ber. **20** (1.888) 1134.

<sup>2)</sup> L. Claisen und N. Stylos, Ber. **20** (1888) 1141.

<sup>3)</sup> K. Balenović *Experientia* **2** (1946) 406.

<sup>4)</sup> K. Balenović und R. Munk, *Archiv kem.* **18** (1946) 41.

<sup>5)</sup> K. Balenović, D. Cerar und L. Filipović *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1556.

<sup>6)</sup> B. Gašpert und S. Ghyczy, *Archiv. kem.* **26** (1954) 101.

<sup>7)</sup> M. Lačan, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät der Universität Zagreb, 1957.

Es wurde nun versucht mit Hilfe des IR-Spektrums die Struktur des erhaltenen Kondensationsproduktes zu bestimmen.

Die Unterscheidung der Struktur Ia von der möglichen Struktur II nur unter Benützung der charakteristischen Gruppenfrequenzen und ohne Vergleich mit verwandten Substanzen gesicherter Struktur ist wohl schwer durchzuführen.

In beiden Fällen haben wir je eine Carbonylgruppe, die mit dem Ringe konjugiert ist, und je zwei Gruppen, die die Merkmale der  $\alpha$ -Diketone zeigen sollten und die in beiden Fällen kleine Frequenzunterschiede zeigen dürften. Die Unterschiede in der Anwesenheit von Methyl- bzw. von Methylene-gruppen wären im Spektrum, angesichts der schwachen Absorption, schwer zu fassen.

Das gefundene Spektrum des Kondensationsproduktes gibt aber einen unzweideutigen Beweis der tatsächlichen Struktur, die eigentlich nicht den oben angeführten entspricht. Dieses Spektrum hat zwei besonders wichtige Merkmale und zwar eine starke, komplexe Bande die sich zwischen 1540 und 1590  $\text{cm}^{-1}$  ausbreitet und eine schwache, sehr breite Bande mit der Mitte um 910  $\text{cm}^{-1}$ . Ueber 1600  $\text{cm}^{-1}$  treten keine Carbonylbanden auf. Für die Deutung der erstgenannten Bande (mit der Mitte um 1.570  $\text{cm}^{-1}$ ) gibt es praktisch nur eine Möglichkeit, und dies ist die Zuordnung zur Valenzschwingung der konjugiert-chelatierten Carbonylgruppe, wie sie bei den halbenolisierten  $\beta$ -Diketonen auftritt (8, 9). Diese Bande überdeckt, wegen ihrer Breite, auch die aromatischen bzw. die Doppelbindungsbanden. Im Einklang mit dieser Deutung ist auch das Vorhandensein der Bande bei 910  $\text{cm}^{-1}$ , die, der aus der Ebene-Schwingung der chelatierten OH-gruppen zugeschrieben wird (9). Somit muss man der Verbindung die Struktur III zuschreiben. Die Annahme, dass die Tetraketone der Formel I in Lösungen wahrscheinlich die Struktur III haben, ist bekannt schon längere Zeit (3, 5).

Obwohl hier zwei Hydroxylgruppen anwesend sind, wurde nach den entsprechenden OH Valenzschwingung gar nicht gesucht, da diese bei den

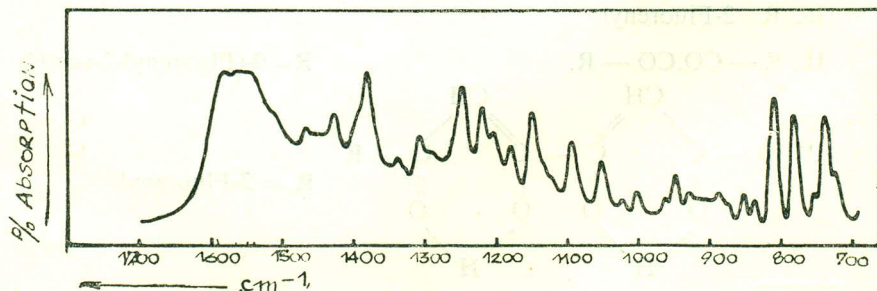


Fig. 1

Fig. 1. — Das Ultrarotspektrum von 1,6-Di-(2-Fluorenyl)-1,3,4,6-hexantetron im Gebiet 1700 bis 700  $\text{cm}^{-1}$  (aufgenommen mit dem Perkin—Elmer Spektrophotometer Mod. 21, KBr-Pressling.)

<sup>8)</sup> Rasmussen, Tunnicliff, Brattain, J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 1068.

<sup>9)</sup> Bratož, Hadži, Rossmly, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 464.

enolisierten Diketonen wegen der Chelatierung sehr schwach auftritt und im festen Zustande praktisch nicht merkbar ist (8, 9). Eine Enolisation wäre auch bei Struktur II möglich, jedoch ist keine grosse Tendenz dazu zu erwarten. Noch wichtiger ist es aber, dass bei dieser Enolform aus sterischen Gründen keine starke Chelation und deshalb auch keine bei so tiefen Frequenzen sich zeigender Carbonylbanden möglich sind. Somit ist es gesichert, dass sich die Kondensation an der seitlichen Methylgruppe vollzogen hat (12).

#### Beschreibung der Versuche.

##### 1, 6-Di-(2-Fluorenyl) 1, 3, 4, 6-Hexantetron.

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr werden 40 ml. absoluten Aether, 1.15 g. (0.05 Mol) Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Nachher wird noch soviel Aether zugesetzt so dass, das Natrium mit Aether bedeckt wird (ca 15 ml). Nun wird durch den Kühler Tropfenweise 2.3 g (0,05 Mol) absoluten Alkohol (10) zugegeben. Das Gemisch lässt man 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, man gibt 10,42 g (0,05 Mol) 2-Acetylfluoren (11) in 20 ml. absoluten Alkohol gelöst hinzu und lässt sodann innerhalb 5 Minuten unter ständigem Schütteln 3.66 g (0.025 Mol) frisch destillierten Oxalester zutropfen.

Am Anfang geht die Reaktion stürmisch vor sich, so dass das Reaktionsprodukt durch Eiswasser gekühlt wird. Nach kurzer Zeit fällt das Natriumsalz als ein gelbes Kondensationsprodukt aus. Die Farbe geht allmählich vom gelben ins grünlichbraun über. Das Reaktionsprodukt lässt man 3-4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, saugt sodann das Natriumsalz ab, wäscht es zweimal mit 40 ml. absoluten Alkohol und lässt es an der Luft trocknen. Nun wird das Natriumsalz in einer Reibschale mit 60 ml. Eis und konz. Salzsäure 1:1 gerieben und sodann eine Stunde lang auf dem Wasserbad bei 40-50°C. erwärmt. Man filtriert das erhaltene Tetraketon und wäscht es mit Wasser ab. Die Ausbeute beträgt 10,4 g. (88,4% d. Th.). Das Produkt wird aus Acetessigester bzw. Dioxan wiederholt umkristallisiert. Es ist in Aethanol, Petrolaether, Aether und Eisessig schwer löslich. Die reine Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 258°C.

Anal.  $C_{32}H_{22}O_4$  (470,5) Ber. C 81,34, H 4,69%  
Gef. C 81,61, H 4,67%

##### Chinoxalinderivat des 1, 6-Di-(2-Fluorenyl)- 1, 3, 4, 6-Hexantetron

Das Chinoxalinderivat ist durch vierstündiges Erwärmen von äquimolekulären Mengen von 1,6 Di-(2-Fluorenyl)- 1, 3, 4, 6-Hexantetron und o-Phenylendiamin in Eisessig dargestellt worden. Nach wiederholtem Um-

<sup>10)</sup> H. Lund und I. Bjerrum, Ber. 64 (1931) 210.

<sup>11)</sup> F. E. Ray und G. Rieveschl, Org. Synth., Coll. Vol. III, 23.

<sup>12)</sup> Die Messung und Interpretation des Ultrarotspektrums wurde von D. Hadži ausgeführt im Institut „B. Kidrič“ — Ljubljana. An dieser Stelle möchte ich ihm bestens danken.

kristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man schöne rote Nadeln vom Schmp. 263,5°C.

Anal.  $C_{38}H_{28}O_2N_2$  (542,64) Ber. C 84,11, H 4,83% Ber. N 5,16%  
 Gef. C 83,74 H 5,18% Gef. N 4,84%

Der Vollständigkeit halber sei noch das Ultravioletspektrum (13) gezeigt:

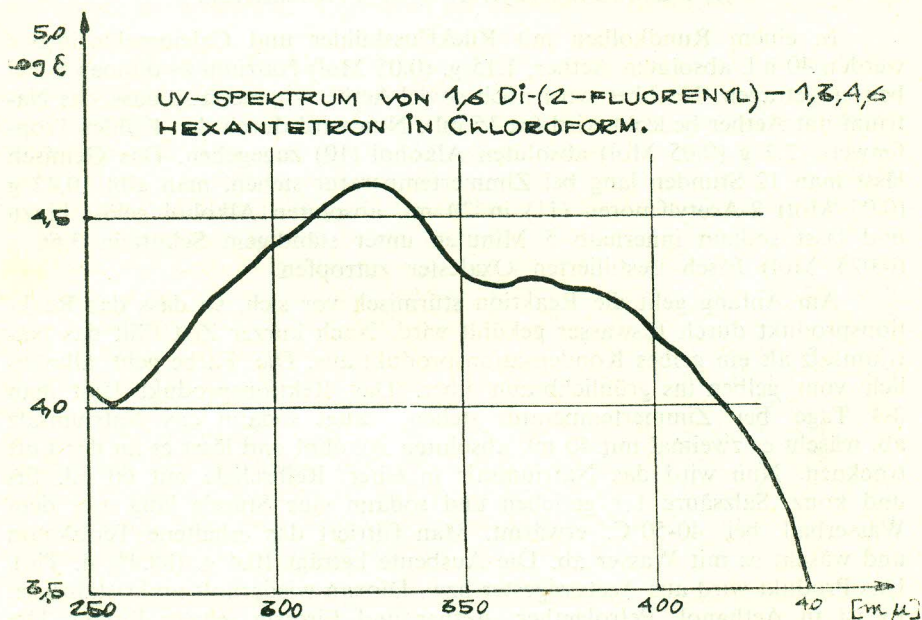


Fig. 2 UV-Spektrum von 1,6 Di-(2-Fluorenyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron in Chloroform.

Durch Ueberlagerung der Elektronenanregungszustände der Diketo-Gruppierung und der Ketofluorenyl-Gruppierung, die beide für sich einigermassen unabhängige, konjugierte Systeme bilden, kommt es zur Ausbildung des gezeigten Spektrums. Dadurch ist z. Beispiel die Bande der Diketo-Gruppierung nur aus einem undeutlichen Buckel bei 286  $\mu$  zu ersehen. Das Spektrum erklärt aber gut die gelbe Farbe der Verbindung auch im gelösten Zustand durch die breite Absorptionsbande mit Maximum bei 326  $\mu$ .

<sup>13)</sup> Die Messung des UV-Spektrums wurde von H. Mössner ausgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle danken möchte. (Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen).

*Хемиски илустрации*

3. I. 1959 г.

*J. Јанчулев*

## СИНТЕЗА НА 1, 6 Ди- (2-ФЛУОРЕНИЛ) 1, 3, 4, 6-ХЕКСАНТЕТРОН

*прилој кон познавањето на полиоксо соединенија*

*(Избор)*

Со кондензирање на два мола 2-ацетилфлуорен со еден мол ди-етилноксалат е синтезиран 1,6-ди (2-флуоренил) 1, 3, 4, 6-хексантетрон. Доприносот е 88,4%. Тетракетонот представува жолти кристали и се топи со распаѓање при 258° С.

Соединението е карактеризирано и со неговиот хиноксалински дериват. Хиноксалинскиот дериват представува црвени кристали со т. т. 263,5° С.

Поради активноста на метиленската, како и на метилната група во 2-ацетилфлуоренот може да се очекува реакцијата да тече према формулата I или II.

Со мерење на ултрацрвениот спектар на тетракетонот се докажа, дека реакцијата наставува на метилната група и дека структурата не соединението ќе одговара на формулата III, каде имаме енолизирани дикетони со водородни врски.

Исто и во структурата II имаме можност на една енолизација, но овде поради просторни причини не можат да настанат водородни врски, поради кое и структурата II не одговара на соединението.

И на крај е даден и ултравиолетовиот спектар на соединението во хлороформ. Спектарот ја објаснува исто така и жолтата боја на соединението во раствор со широка абсорпциона врвца со максимум при 326 м $\mu$ .