

ÜBER DIE SYNTHESE EINIGER PHENYLCYCLOHEXAN-  
-DERIVATE

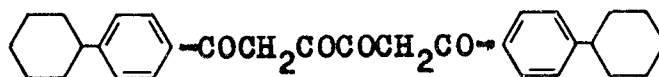
von

MARIJA D. LAZAREVIĆ und MIROSLAVA D. JANČEVSKA

In Anlehnung an unsere früheren Arbeiten (1, 2, 3) haben wir Kondensationen von p-Cyclohexylacetophenon mit Diäthylacetalat studiert.

Die Synthese der unten beschriebenen Verbindungen ist, gemäss den Claisen-Kondensationen (4), durch Acylierung von p-Cyclohexylacetophenon (5) mit Diäthylacetalat in Anwesenheit von Natriumäthylat in absol. Äther durchgeführt worden.

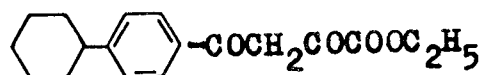
Zuerst ist die Acylierung im Verhältnis 2:1 durchgeführt, wobei 1,6-Di-(p-Cyclohexylphenylen)-1,3,4,6-hexantetron (I) in Form von gelben Nadeln vom Schmp. 229—230°C erhalten worden ist.



I

Das Tetraketon wurde durch sein Chinoxalinderivat (orange Nadeln, Schmp. 179—180°C) identifiziert.

Durch Acylierung von p-Cyclohexylacetophenon mit Diäthylacetalat im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von Natriumäthylat wurde der (p-Cyclohexylphenylen) —  $\alpha$ ,  $\gamma$ -diketobuttersäureäthylester (II) in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 194—195°C hergestellt.



II

## EXPERIMENTALER TEIL

## 1,6-Di-(p-Cyclohexylphenylen)-1,3,4,6-hexantetron

In einen Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr, werden in 80 ml. absol. Äther 2,3 gr. (0,1 Mol) Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Darauf wird soviel Äther zugesetzt, so dass das Natrium mit Äther bedeckt wird. Nun wird durch den Kühler tropfenweise 4,6 gr. (0,1 Mol) absol. Äthylalkohol zugegeben. Die Mischung lässt man einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen (6).

Danach wird der Kolben mit Eiswasser gekühlt. Zu dem entstandenen Natriumäthylat wurde zuerst 10,1 gr. (0,05 Mol) p-Cyclohexylacetophenon und 7,3 gr. (0,05 Mol) frisch destillierten Oxalester in 50 ml. absol. Äther eingetropf. Nach kurzer Zeit fällt die gelbe Natriumverbindung des Kondensationsproduktes aus. Das Reaktionsgemisch wird drei-vier Tage stehen gelassen und von Zeit zu Zeit gerührt. Die Farbe des Gemisches ändert sich allmählich von hellrot bis dunkelrot.

Das entstandene gelbe Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die erhaltene Natriumverbindung wurde dann mit eisgekühlter HCl (1:1) behandelt.

Man erhält 21gr. (91,7%) rohes Tetraketon mit Schmp. 210—220°C. Nach der Umkristallisierung aus Dimethylformamid erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 229—230°C. Es ist schwer löslich in Äthylalkohol, Petroläther, Eisessig, Benzol.

Analyse:  $C_{30}H_{34}O_4$  (458,57)

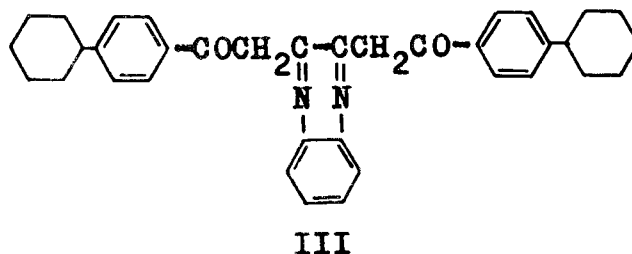
Ber: C 78,60 H 7,47

Gef: C 78,75 H 7,75

Chinoxalinderivat des 1,6-Di-(p-Cyclohexylphenylen)-1,3,4,6-hexantetron

Das Chinoxalinderivat (III) wurde durch einstündiges Erwärmen von äquimolekularen Mengen o-Phenylendiamin und 1,6-Di-(p-Cyclohexylphenylen)-1,3,4,6-hexantetron in einem Äthylalkohol-Benzol-Gemisch hergestellt.

Nach der Umkristallisierung des ausgeschiedenen Niederschlages aus absol. Äthylalkohol erhält man das Chinoxalinderivat in Form von orangen Nadeln vom Schmp. 179—180°C.



Analyse:  $C_{36}H_{38}N_2O_2$  (530,68)

Ber: C 81,50 H 7,22 N 5,29

Gef: C 81,14 H 7,05 N 5,35

(p-Cyclohexylphenylen)- $\alpha$ ,  $\gamma$ -diketobuttersäure — äthylester

Dem Natriumäthylat, hergestellt aus 1,15gr. (0,05 Mol) Natrium und 2,3gr. (0,05 Mol) absol. Äthylalkohol in 40ml. absol. Äther, wurde ein Gemisch aus 10,1 gr. (0,05 Mol) p-Cyclohexylacetophenon und 7,3 gr. (0,05 Mol) Diäthyloxalat in 30 ml. absol. Äther zugegeben. Nach dreitägigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde die ausgeschiedene lichtgelbe Natriumverbindung abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Natriumverbindung wurde dann mit eisgekühlter HCl (1:1) behandelt.

Das ausgeschiedene lichtgelbe Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 10,5 gr. (69,5%) des Rohproduktes.

Nach der Umkristallisierung aus absol. Äthylalkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 194—195°C.

Analyse:  $C_{18}H_{22}O_2$  (302,356)

Ber: C 71,55 H 7,33

Gef: C 71,32 H 7,46

#### LITERATUR

1. *Janchulev J.*, Croatica Chemica Acta, **31**, 127 (1959).
2. *Janchulev J. und Podolshov B.*, Bulletin de la Société chimique — Beograd, **27**, 415 (1962).
3. *Janchevska M., Fukarova L. und Janchulev J.*, Annuaire de la Faculté des sciences de l'Université de Skopje, **19**, 99 (1969).
4. *Beuer C. und Claisen L.*, Ber., **20**, 2078 (1887).
5. *Mowry D., Renoll M. und Huber W.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1105 (1946).
6. *Lund H. und Bjerrum I.*, Ber., **64**, 210 (1931).

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Acylierung von p-Cyclohexylacetophenon mit Diäthyloxalat in Anwesenheit von Natriumäthylat, gemäss den Claisen Kondensationen, sind folgende Verbindungen erhalten worden: 1,6-Di-(p-Cyclohexylphenyl)-1,3,4,6-hexantetron und (p-Cyclohexylphenyl)- $\alpha$ ,  $\gamma$ -diketobuttersäure—äthylester

Das Tetraketon wurde durch sein Chinoxalinderivat bewiesen.

Lehrstuhl für Organische Chemie  
der Technologisch-Metallurgischen Fakultät-Skopje,  
Jugoslawien

Eingegangen den 19. Oktober 1970

#### ИЗВОД

#### СИНТЕЗА НЕКИХ ДЕРИВАТА ФЕНИЛЦИКЛОХЕКСАНА

од

МАРИЈЕ Д. ЛАЗАРЕВИЋ и МИРОСЛАВЕ Д. ЈАНЧЕВСКЕ

Ациловањем р-циклохексилацетофенона са диетилоксалатом у присуству натријуметоксида врши се кондензација Claisen-овог типа и добивају се следећа једињења:

1,6-ди-(р-циклохексилфенилен)-1, 3, 4, 6-хексантетрон; и етил-естар (р-циклохексилфенилен)- $\alpha$ ,  $\gamma$ -дикетобутерне киселине.

Тетракетон је доказан помоћу свог хиноксалинског деривата.

Катедра за Органску хемију  
Технолошко-металуршки факултет — Скопје  
Југославија

Примљено 19. октобра 1970.