

M. Lazarević, M. Jančevska und J. Jančulev

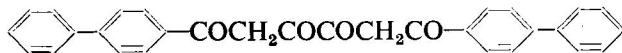
ÜBER DIE SYNTHESE EINIGER DIPHENYL-DERIVATE

Durch Acylierung von *p*-Phenylacetophenon mit Diäthyl-oxalat in Anwesenheit von Natriumäthylat, gemäss Claisen Kondensationen, sind folgende Verbindungen erhalten: 1,6-Di-(Diphenyl)-1, 3, 4, 6-hexantetron und Diphenyl- α,γ -diketobuttersäure-äthylester. Das tetraketon ist über sein Chinoxalin-derivate identifiziert.

In Anlehnung an unsere früheren Arbeiten haben wir Kondensationen von *p*-Phenylacetophenon mit Diäthyl-oxalat studiert.

Die Synthese der unter beschriebenen Verbindungen ist, gemäss Claisen Kondensationen, durch Acylierung von *p*-Phenylacetophenon mit Diäthyl-oxalat in Anwesenheit von Natriumäthylat in absol. Äther durchgeführt.

Zuerst ist die Acylierung im Verhältnis 2:1 durchgeführt, wobei 1,6-Di-(Diphenyl)-1, 3, 5, 6-hexantetron (I) in Form von gelben Nadeln mit Schmp. 273—274°C erhalten worden.



I

Des Tetraketons bildet mit *o*-Phenylendiamin entsprechende Chinoxalinderivat (orange gefärbte Blättchen, vom Schmp. 288—289°C).

Durch Acylierung von *p*-Phenylacetophenon mit Diäthyl-oxalat im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von Natriumäthylat wurde Diphenylketobuttersäure-äthylester (II) in Form von light-gelbe Blättchen mit Schmp. 113—114°C hergestellt.



II

EXPERIMENTALLER TEIL

1,6-Di (Diphenyl)-1, 3, 4, 6-hexantetron

Dem Natriumäthylat, hergestellt aus 1,15 g (0,05 Mol) Natrium und 2,34 g (0,05 Mol) absol. Äthylalkohol in 50 ml absol. Äther wurde 4,81 g

(0,05 Mol) p-Phenylacetophenon und 3,65 g (0,05 Mol) frisch destillierten axalester in absol. Äther eingetrofft. Nach kurzer Zeit fällt die gelbe Natriumverbindung des Kondensationsproduktes aus. Das Reaktionsgemisch wird bei Zimmertemperatur 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 getrocknet.

Die erhaltene Natriumverbindung wurde dann mit eisgekühlter HCl (1:1) behandelt. Man erhält 9 g (80,7%) rohes Tetraketon mit Schmp. 271—272°C. Nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhält man gelbe Nadeln mit Schmp. 273—274°C. Das Tetraketon ist schwer löslich in Äthylalkohol, Petroläther, Eisessig, Benzol.

Analyse: $C_{30}H_{22}O_4$ (446,48)

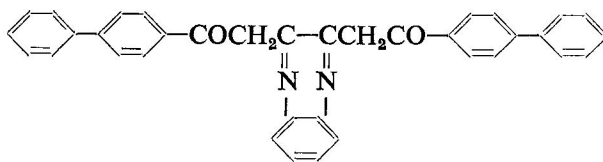
Ber.: C 80,70 H 4,97%

Gef.: C 80,85 H 4,70%

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

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

Nach Umkristallisieren des ausgeschiedenen Niederschlages aus absol. Äthylalkohol erhält man das Chinoxalinderivat in Form von orang gefärbte Blättchen mit Schmp. 288—289°C.



III

Analyse: $C_{36}H_{26}O_2N_2$ (518,58)

Ber.: C 83,37 H 5,05 N 5,40%

Gef.: C 83,55 H 5,12 N 5,22%

Diphenyl- α , γ -diketobuttersäure-äthylester

Dem Natriumäthylat, hergestellt aus 1,15 g (0,05 Mol) Natrium und 2,3 g (0,05 Mol) absol. Äthylalkohol in 40 ml absol. Äther, wurde 9,81 g (0,05 Mol) p-Phenylacetophenon und 7,3 g (0,05 Mol) Diäthylloxalat in 50 ml

absol. Äther zugesehen. Nach dreitägigem Sthen des Reaktionsgemisches wurde die ausgeschiedene lichtgelbe Natriumverbindung abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und 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 12,2 g (82,4%) des Rohproduktes.

Nach Umkristallisieren aus absol. Äthylalkohol erhält man lichtgelbe Blättchen mit Schmp. 113—114°C.

Analyse: $C_{18}H_{16}O_4$ (296,31)

Ber.: C 72,96 H 5,44%

Gef.: C 72,79 H 5,58%

LITERATUR

1. J. Jančulev, Croat. Chem. Acta 31 (1959) 127.
2. J. Jančulev und B. Podolešov, Bulletin de la société chimique—Beograd 27 (1962) 415.
3. M. Jančevska, L. Fukara und J. Jančulev, God. zbornik na PMF 19 (1969) 99.
4. Beuer C. und L. Claisen, Ber. 20 (1887) 2078.
5. Long and Henze., J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1939.

М. Лазаревик, М. Јанчевска и Ј. Јанчулев

СИНТЕЗА НА НЕКОИ ДИФЕНИЛ ДЕРИВАТИ

ИЗВОД

Со ацилирање на р-фенилацетофенон со диетилхосалат во присуство на натриуметоксид се врши кондензација по Клајзен и се добиени следните соединенија:

1,6-ди (дифенил)-1,3,4,6-хексантетрон (I) (жолти иглици со Т.Т. 273—274°C) и етил-естер на дифенил- α , γ -дикетобутерна киселина (II) (светложолти плочки со Т.Т. 113—114°C).

Тетракетонот е докажан преку неговиот хиноксалински дериват (III) (оранжови плочки со Т.Т. 288—289°C).

Хемиски институт

Природно-математички факултет