

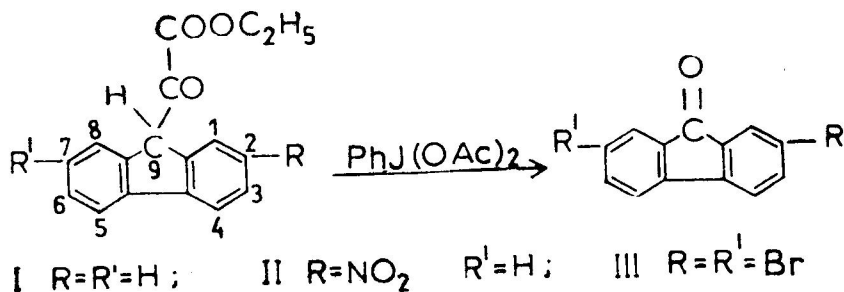
М. Р. Коруноски и Б. Д. Подолешов

ОКСИДАЦИОНО РАЗЛОЖУВАЊЕ НА ЕТИЛ ЕСТЕРОТ ОД ФЛУОРЕН—9—ГЛИОКСИЛНАТА КИСЕЛИНА И НЕКОИ НЕГОВИ СУПСТИТУИРАНИ ДЕРИВАТИ

Во една наша поранешна работа¹ беа изнесени резултатите од оксидационото разложување на етил естерот на флуорен—9-глиоксилната киселина и некои негови супстритуирани деривати со олово тетраацетат во 98% оцетна киселина. Беше утврдено дека, под приведените услови, само супституираните деривати од етил естерот на флуорен—9-глиоксилната киселина се оксидираат до соодветни флуорен—9-он деривати.

Продолжувајќи ги испитувањата врз оксидационото разложување на полиоксосоединенијата^{1,2} во оваа работа ги изнесуваме резултатите од оксидацијата на етил естерот на флуорен-9-глиоксилната киселина, етил естерот на 2-нитрофлуорен-9-глиоксилната киселина и етил естерот на 2,7-дибромфлуорен-9-глиоксилната киселина со фенилјодозоацетат. Оксидацијата на ове соединенија со фенилјодозоацетат е вршена во оцетна киселина во присуство на мала количина вода, со 20 часовно загревање на водена бања. Под вакви услови е утврдено дека оксидационата реакција протекува со издвојување на јаглен диоксид и како производи од споменатите естери се добиени: флуорен-9-он, 2-нитрофлуорен-9-он и 2,7-дибромфлуорен-9-он.

Добиените оксидациони производи се карактеризирани со елементарна анализа и со непроменетата точка на топење кога тие се помешани со соодветни автентични соединенија.



Од добиените резултати може да се заклучи дека при оваа реакција доаѓа до едно оксидационо разложување на групата $-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ сврзана за флуореновото јадро во положба 9. Испитувањата за утврдување на механизмот по кој се одвива оваа реакција се во тек и резултатите за тоа ќе бидат подоцна објавени.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Оксидација на етил естерот на флуорен-9-глиоксилната киселина со фенилјодозоацетат

2,66г (0,01 мола) од етил естер на флуорен-9-глиоксилната киселина³ се растворуваат во 30 мл ледена оцетна киселина и кон растворот се додаваат 9,7г (0,03 мола) фенилјодозоацетат. Кон реакционата смеса се додаваат 0,5 мл вода и се загрева на водена бања. За време на реакцијата се ослободува јаглен диоксид и дури по 20 часовно загревање таа речиси е завршена. За да се разложи неизреагираниот фенилјодозоацетат се додаваат неколку капки етиленгликол. По отстранувањето на оцетната киселина и образувањето јодбензол, со дестилација под вакум, образувањето оксидационен производ флуорен-9-он се пречистува со прекристализација од етанол-вода. Се добиваат 1,25г (70%) флуорен-9-он во вид на жолти кристали со точка на топење 86° (лит. $84-86^\circ\text{C}^4$).

Вака добиениот флуорен-9-он помешан со автентичен флуорен-9-он⁴ не дава депресија на точката на топење.

Анализа $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ (180,06) пресметано	C 86,66%	H 4,44%
најдено	C 86,49%	H 4,30%

За карактеризирање на добиениот флуорен-9-он е приготвен исто така и неговиот хидразон според Wieland и Rose⁵ со точка на топење 149°C .

Оксидација на етил естерот на 2-нитрофлуорен-9-глиоксилната киселина со фенилјодозоацетат

На истиот начин како понапред, при оксидацијата на 3,1г (0,01 мола) од етил естер на 2-нитрофлуорен-9-глиоксилна киселина⁶ со 9,7г (0,03 мола) фенилјодозоацетат се добиваат 1,42г (63%) 2-нитрофлуорен-9-он во облик на долги светли игли. Прекристализиран од оцетна киселина има точка на топење 217°C (лит.⁷ $218,5^\circ\text{C}$).

Вака добиениот 2-нитрофлуорен-9-он помешан со автентичен 2-нитрофлуорен-9-он⁷ не дава никаква депресија на точката на топење.

Анализа $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_3$ (225,06) пресметано	C 69,33%	H 3,13%
најдено	C 69,20%	H 3,22%

Оксидација на етил естерот на 2,7-дибромфлуорен-9-глиоксилната киселина со фенилјодозоацетат

Според погоре опишаниот начин при оксидацијата на 4,24г (0,01 мола) етил естер на 2,7-дибромфлуорен-9-глиоксилна киселина⁸ со 9,7г (0,03 мола) фенилјодозоацетат се добиени 2,2г (65%) 2,7-дибромфлуорен-

9-он во вид на жолти игли. Прекристализиран од етанол има точка на топење 202°C (лит. 202°C^9).

Вака добиениот 2,7-дибромфлуорен-9-он помешан со автентичен 2,7-дибромфлуорен-9-он⁹ не дава никаква депресија на точката на топење.

Анализа $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{OBr}_2$. (338,05) пресметано С 46,19% Н 1,78%
најдено С 46,28% Н 1,60%

Хемиски институт
Природно-математички факултет
Скопје

LITERATURA

1. B. D. Podolešov Glasnik Hem. Društva Beograd 29,51—6 (1964).
2. J. Jančulev i B. Podolešov Croat. Chim. Acta 33, 59 (1961).
3. Wyslicenus, W., Chem. Ber. 33,772 (1900).
4. J. Schmidt, Wagner, Chem. Ber. 43,1798 (1910).
5. Wieland, Roseau Ann. 381, 231.
6. Wyslicenus, W. u. Weitmeyer, A., Ann. 436,6.
7. Ullmann, F. u. Mallet, Ed., Chem. Ber. 31, 1696 (1898).
8. Tobler, R., Holbro, Th., Sutter, P. u. Kern, W., Helv. Chim. Acta 24,100—9 (1941).
9. Schmidt, J. u. Bauer, K., Chem. Ber. 3754, 3767 (1905).

M. R. Korunoski and B. D. Podolešov

THE OXIDATIVE CLEAVAGE OF ETHYL FLUORENE-9-GLYOXYLATE AND SOME OF ITS SUBSTITUTED DERIVATIVES

SUMMARY

The reaction of ethyl fluorene-9-glyoxylate, ethyl 2-nitrofluorene-9-glyoxylate and ethyl 2,7-dibromofluorene-9-glyoxylate with phenyl iodoacetate in acetic acid in presence of a small quantity of water, was studied.

It was found that an oxidative cleavage of the $\text{-CO-COOC}_2\text{H}_5$ group, bound on the fluorene moiety, occurred.

As the reaction products, fluorene-9-on (70%), 2-nitrofluorene-9-on (63%) and 2,7-dibromofluorene-9-on (65%) were obtained.

Hemiski institut
Prirodno- matematički fakultet
Skopje