

ГОДИШЕН ЗБОРНИК
НА ФИЛОЗОФСКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ
Природно-математички оддел
Книга 11 (1958) № 4
ANNUAIRE
DE LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE SKOPJE
Section des sciences naturelles
Tome 11 (1958) № 4

J. JANČULEV und B. PODOLEŠOV

UEBER KONDENSATIONSPRODUKTE VON 5-ACETYLACENAPHTEN
UND 2-ACETYLFUOREN MIT OXALESTER

J. ЈАНЧУЛЕВ и Б. ПОДОЛЕШОВ

КОНДЕНЗАЦИОНИ ПРОДУКТИ ОД 5-АЦЕТИЛАЦЕНАФТЕН И
2-АЦЕТИЛФЛУОРЕН СО ОКСАЛНИ ЕСТЕР

UEBER KONDENSATIONSPRODUKTE VON 5-ACETYLACENAPHTEN UND 2-ACETYLFLUOREN MIT OXALESTER

J. JANČULEV und B. PODOLEŠOV

*Chemisches Institut der
Universität Skopje, Macedonien — Jugoslawien*

Eingegangen am 7. V. 1959

Wie vor kurzem mitgeteilt wurde (1,2), ist der Versuch gemacht worden, die Synthese von 1,6-Di-(5-Acenaphtenyl) — 1,3,4,6- Hexantetron nach Claisen und Brömme (3,4) durchzuführen.

Es ist dabei festgestellt worden, dass bei der Kondensation von 2 Mol 5-Acetylacenaphten und 1 Mol Oxalester mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel nicht das erwartete 1, 6-Di-(5-Acenaphtenyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron entsteht, sondern, dass die Reaktionspartner hier im Verhältnis 1:1 in Reaktion treten unter Bildung von 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure-aethylester. (I)

Der Ester wurde charakterisiert durch sein Chinoxalin-derivat (II).

Aus dem erhaltenen Ester ist durch Verseifung die 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure erhalten worden (III).

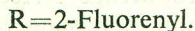
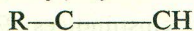
Durch Kondensation von 1 Mol 2-Acetylfluoren mit 1 Mol Oxalester, in Gegenwart von Natriumäthylat, ist der 2-Fluorenoylbrenztraubensäure-aethylester synthetisiert worden (IV).

Der Ester wurde durch sein Chinoxalin-(IV) und sein Pyrazol-derivat (VI) charakterisiert worden.

Aus dem Ester ist durch Verseifung die 2-Fluorenoylbrenztraubensäure hergestellt worden (VII)



(VI) 3-(2-Fluorenyl)-Pyrazol-5-Karbonsäure-aethylester.



Da bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2-Fluorenylbrenztraubensäure-aethylester ein Pyrazol-derivat (VI) entsteht, kannman wohl schliessen, dass in 2-Fluorenylbrenztraubensäure-aethylester (IV), zwei Ketogruppen in 1—3 Stellung vorhanden sind.

Die Kondensation von 2-Acetylfluoren mit Oxalester führt zum Ester (IV), sie findet somit an der Methylgruppe des 2-Acetylfluorens statt. Auf dieselbe Art und Weise geht wohl auch die Kondensation zwischen zwei Mol 2-Acetylfluoren und einen Mol Oxalester vor, die zu 1,6-Di-(2-Fluorenyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron mit folgender Struktur führt:



In einer früheren Mitteilung (I) haben wir diese Struktur auch mit Hilfe des I. R. Spektrums festgestellt.

Beschreibung der Versuche.

(I). 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure-aethylester.

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr werden in 20 mm. absoluten Aether 0.46 g (0.02 Mol) Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Nacher wird noch sowiel Aether zugesetzt, dass das Natrium mit dem Aether bedeckt wird. Nun wird durch den Kühler tropfenweise 0.92 g (0.02 Mol) absoluten Alkohol (5) zugegeben. Das Gemisch lässt man 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, gibt dazu 3.92 g (0.02 Mol) 5-Acetylacenaphten vom Schmp. 69° C. (6) und lässt sodan innerhalb 5 Minuten, unter ständigem Schütteln, 2.92 g (0.02 Mol) frisch destillierten Oxalester in Aether gelöst tropfenweise zufließen. Das Reaktionsgefäss wird nötigenfalls mit Eiswasser gekühlt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich nach kurzer Zeit, allmählich, von Gelb ins Grünlichgelb. Das Reaktionsgemisch lässt man 3-4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, saugt sodann das Natriumsalz ab, wäscht es zweimal mit 20 ml. absoluten Aether und lässt es an der Luft trocknen. Nun wird das Natriumsalz in einer Reibschale mit konz. Salzsäure und Eis (1:1) gerieben. Man filtriert den erhaltenen Ester (Rohprodukt 4.93 g, 83% der Th.) und kristallisiert ihn aus absoluten Alkohol um. Der 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure-aethylester kristallisiert in schönen gelben Nadeln aus und zeigt einen Schmp. 134,5° C.

Einwaage: 4,963 mg Subst. 13,225 mg CO₂ 2,528 mg H₂O

Analyse: C₁₈H₁₆O₄ (296,31) Ber: C 72,96 H 5,44%

Gef: C 72,69 H 5,70%

(II) Chinoxalin-derivat des 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure-aethylesters.

Das Chinoxalin-derivat ist durch ein einstündiges Erwärmen von äquimolekularen Menge 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure-aethylester und o-Phenylendiamin in Lösung von Aethanol dargestellt worden. Es fällt ein orangegefärbter Niederschlag aus. Nach abfiltrieren und umkristallisieren aus Xylol erhält man glänzende orangerote Kristalle von Schmp. 274—275° C.

Anal: 6,552 mg Subst. 18,776 mg CO_2 2,879 mg H_2O
1,937 mg „ 0,13 ccm N (22°, 744 mm)
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (368,42) Ber: C 78,23 H 5,43 N 7,60%
Gef: C 78,20 H 4,91 N 7,46%

(III) 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure.

1 g 5-Acenaphtenoylbrenztraubensäure-aethylester wird mit 20 ml. einer Mischung von konz. Salzsäure und Eisessig (1:1) auf dem Wasserbad zwei Stunden lang erwärmt. Man erhält ein dunkelgrünes Reaktionsgemisch, das man mit Wasser verdünnt. Das erhaltene 0,9 g dunkelbraune Rohprodukt wird abfiltriert. Die Säure ist in Natronlauge und Eisessig löslich. Die Säure hat nach dem Umkristallisieren aus Xy.lol eine olivgelbe Farbe und den Schmp. 176° C.

Anal: 3,563 mg Subst. 9,327 mg CO_2 1,350 mg H_2O
 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (268,26) Ber: C 71,64 H 4,51%
Gef: C 71,44 H 4,24%

(IV) 2-Fluorenylbrenztraubensäure-aethylester.

Dargestellt wie bei (I) durch Kondensation von äquimolekularen Mengen 2-Acetylfluoren (7) und Oxalester. Die Farbe des Kondensationsgemisches ist orange. Das ocker gefärbte Natriumsalz wird mit Eis und konc. Salzsäure (1:1) zersetzt. Ausbeute an Rohprodukt 97,4% der Th. Der Ester ist im Aethanol, Essigsäure und im Methylaethylketon leicht löslich. Nach Umkristallisieren aus Petrolaether 60—80° C, Aethanol oder Benzol erhält man Tafeln von goldgelber Farbe mit Schmp. 92—93° C.

Anal: 2,510 mg Subst. 6,813 mg CO_2 1,148 mg H_2O
 $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (308,32) Ber: C 74,01 H 5,23%
Gef: C 74,08 H 5,11%

(V) Chinoxalinderivat des 2-Fluorenylbrenztraubensäure-aethylesters.

Das Chinoxalinderivat ist durch dreistündiges Erwärmen von äquimolekularen Mengen 2-Fluorenylbrenztraubensäure-aethylester und o-Phenylendiamin in Lösung von Aethanol dargestellt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Das Chinoxalinderivat löst sich im Eisessig. Nach Umkristallisieren aus Dioxan erhält man gelbe Kristalle vom Schmp. 320° C.

Anal: 1,728 mg Subst. 4,978 mg CO_2 0,849 mg H_2O
2,925 mg „ 0,195 ccm N (24°C, 737 mm)
 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (380,46) Ber: C 78,91 H 5,30 N 7,36%
Gef: C 78,61 H 5,49 N 7,28%

(VI) 3-(2-Fluorenyl)-pyrazol- 5-karbonsäure-aethylester.

Aequimolekularen Mengen von 2-Fluorenylbrenztraubensäure-aethyl-ester und Hydrazinhydrat im Aethanol gelöst, mischt man unter Kühlung und Schütteln zusammen und erwärmt auf dem Wasserbad zwei Stunden lang unter Rückflusskühler. Es entsteht dabei ein weisser Niederschlag. Das ganze wird mit Eiswasser verdünnt, der weisse Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. Dann wird der Niederschlag im Nitrobenzol durch Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich in geringen Mengen schwach gelb gefärbte Kristalle aus, die bei 330° C nicht schmelzen.

Aus dem abfiltriertem Nitrobenzol, beim stehen im Kühlschrank, scheiden sich erneut blasgelbe Kristalle, die sich im Aethanol lösen, und bei Verdünnen mit Wasser wieder ausscheiden. Bei fortgesetzter Reinigung erhält man einen Schmp. von 221—222° C. Die Substanz wurde für die Analyse durch Sublimation im Hochvakuum (170° C und 0,08 mm Hg) gereinigt. Man erhält weisse Kristalle von Schmp. 223° C.

Anal: 3,524 mg Subst. 9,644 mg CO₂ 1,641 mg H₂O
:1,279 mg „ 0,105 ccm N (22° C, 744 mm)

C₁₉H₁₆N₂O₂ Ber: C 74,98 H 5,30 N 9,21%
Gef: C 74,69 H 5,21 N 9,11%

(VII) 2-Fluorenylbrenztraubensäure.

Die 2-Fluorenylbrenztraubensäure erhält man durch die Verseifung des 2-Fluorenylbrenztraubensäure-aethylesters wie bei (III). Man erhält eine rote Lösung, aus der die Säure, nach dem Verdünnen mit Wasser ausfällt. Nach Umkristallisieren aus Benzol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 188° C. Die Säure ist im Eisessig leicht löslich.

Anal: 2,877 mg Subst. 7,663 mg CO₂ 1,158 mg H₂O
C₁₇H₁₂O₄ (280,27) Ber: C 72,85 H 4,32%
Gef: C 72,69 H 4,50%

LITERATUR

1. J. Jančulev, *Jahres-Berichte Naturwissenschaftl.* — Math. Fakultät Skopje (1958).
2. J. Jančulev und B. Podolešov, *Jahres-Berichte Naturwissenschaftl.* — Math. Fakultät Skopje (1958).
3. C. Beyer und L. Claisen, *Ber.* **20** — 2078 (1887).
4. E. Brömme und Claisen, *Ber.* **21** — 1134 (1888).
5. H. Lund und Bjerrum, *Ber.* **61** — 210 (1931).
6. C. Graebe und P. Haas, *A.* **327** — 91—99 (1903).
7. *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 23 — (1955).

Хемиски институт,
Универзитет Скопје, Македонија — Југославија
Мај 1959.

Ј. Јанчулев и Б. Поголешов

КОНДЕНЗАЦИОНИ ПРОДУКТИ ОД 5-АЦЕТИЛАЦЕНАФТЕН, И 2-АЦЕТИЛФЛУОРЕН СО ОКСАЛНИ ЕСТЕР

(Избoг)

Во една наша претходна работа (1), при обидот да се добие 1,6-ди-(5-аценафтил) 1, 3, 4, 6-хексатетрон, се утврди, дека на место очекуваното соединение се добива 5-аценафтоил-пирогроздова-киселина стилестер (I) При оваа реакција значи реагира 1 мол 5-ацетилаценафтен со еден мол етилн естер на оксалната киселина. Како кондензационо средство во оваа и следните синтези е употренеб натриуметилат. Овај естер (I) претставува жолти иглици со т. т. 134.5° С и е идентифициран со неговиот хиноксалински дериват (II) кој кристализира во оранж-црвени кристали со т. т. 274—275° С.

Од естерот (I) со сапунификација добиваме 5-аценафтоил-пирогроздова киселина (III) чии кристали имаат маслинесто-жолта боја со т. т. 176° С.

На ист начин беше синтетизиран и 2-флуореноил-пирогроздова киселина етил-естер (IV), чии кристали имаат златно-жолта боја со т. т. 92—93° С. Овај естер беше идентифициран со неговиот хиноксалински дериват (V) кој се добива во вид на жолти кристали со т. т. 320° С. Естерот е исто така идентифициран и со неговиот пиразол-дериват; 3-(2-флуоренил) пиразол 5-карбонска киселина етил-естер (VI) кој прекристализиран од нитробензол а потоа и сублимиран во високи вакуум представува бели кристали со т. т. 223° С.

Со сапунификација на последниов естер (IV) се добива 2-флуореноил-пирогроздова киселина (VII) која кристализира во жолти иглици со т. т. 188° С.

Бидејќи при дејството на хидразинхидрат врз 2-флуореноил-пирогроздова киселина-етил-естер настанува пиразол дериват (VI), може да се заклучи дека во 2-флуореноил-пирогроздова киселина-етил-естер мора да се присутни две кетонски групи во 1—3 положај. па според тоа реакцијата на 2 ацетил-флуорен со етил-естерот на оксалната киселина е настаната на метилната група од 2-ацетилфлуоренот. Од тука произлегува дека во 2-ацетилфлуоренот метилната група е по активна од метиленската група. До тоа сознание дојдовме и во една претходна работа (1), имено при определувањето на структурата на 1,6-ди-(2-флуоренил)-1, 3, 4, 6-хексатетрон со помош на инфрацрвениот абсорпционен спектар.