

CCA-158

457.678.3-292:547.443:547.678.3.024

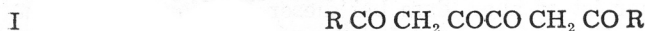
Über eine Synthese von 1,6-Di-(2-fluorenyl)-1,3,4,6-hexantetrone

J. Jančulev

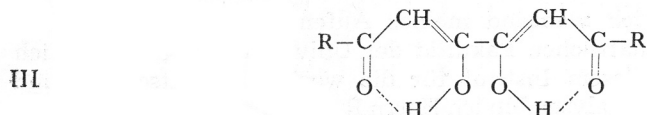
Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Skopje, Skopje, Mazedonien, Jugoslawien

Eingegangen am 18. September 1959.

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}.



a, R = 2-Fluorenyl



R = 2-Fluorenyl

Es wurde nun versucht die Kondensation von zwei Mol 2-Acetylfluoren mit einem Mol Oxalester nach Claisen auszuführen. Es sollte dabei festgestellt werden, ob eine etwaige Kondensation an der Methyl- oder Methylengruppe 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 Oxalesters mit zwei Methylengruppen des Fluorengerüsts (Möglichkeit II).

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

Die Unterscheidung zwischen den Strukturen Ia und II wäre, nur unter Benützung der charakteristischen Gruppenfrequenzen und ohne Vergleich mit verwandten Substanzen gesicherter Struktur schwer durchführbar.

In beiden Fällen haben wir je eine Carbonylgruppe, die mit dem Ringe konjugiert ist, und je zwei Gruppen die die Merkmale der α -Diketone zeigen sollten und die in beiden Fällen kleine Frequenzunterschiede zeigen dürften. Die Unterschiede in der Anwesenheit von Methyl- bzw. 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 keine von

den oben angeführten ist. Dieses Spektrum hat zwei besonders wichtige Merkmale und zwar eine starke, komplexe Bande die sich zwischen ungefähr 1540 und 1590 cm^{-1} ausbreitet und eine schwache, sehr breite Bande mit der Mitte um 910 cm^{-1} . Über 1600 cm^{-1} treten keine Karbonylbanden auf. Für die Deutung der erstgenannten Bande (mit der Mitte um 1570 cm^{-1} , gibt es praktisch nur eine Möglichkeit, und dies ist die Zuordnung zur Valenzschwingung der konjugiert-chelatierten Karbonylgruppe, wie sie bei den halbenolisierten β -Diketonen auftritt^{3,9}. Diese Bande überdeckt, wegen ihrer Breite, auch die aromatischen bzw. Doppelbindungsbanden. Im Einklang mit dieser Deutung ist auch das Vorhandensein der Bande bei 910 cm^{-1} , die, der aus der Ebeneschwingung der chelatierten OH-Gruppen zugeschrieben wird⁹. 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 schon längere Zeit bekannt^{3,5}. Obwohl hier zwei Hydroxylgruppen anwesend sind, wurde nach der entsprechenden OH-Valenzschwingung gar nicht gesucht, da diese bei den enolisierten Diketonen wegen der Chelatierung sehr schwach auftritt und im festen Zustande praktisch nicht merkbar ist^{3,9}. Eine Enolisation wäre auch bei Struktur II möglich; es ist jedoch keine grosse Tendenz dazu zu erwarten. Noch wichtiger ist es aber, dass bei dieser Enolform aus sterischen Gründen keine starke Chelatierung möglich ist und deshalb auch keine bei so tiefen Frequenzen sich zeigende Karbonylbanden möglich sind. Somit ist es gesichert, dass sich die Kondensation an der seitlichen Methylgruppe vollzogen hat.

Diese Arbeit begann ich während meines Aufenthaltes im Chemischen Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zagreb, und ich danke allen Kollegen in diesem Institut für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen. Für die Mikroanalysen bin ich Herrn R. Ferdinand verpflichtet. Ich danke bestens auch Prof. D. Hadži, Ljubljana, für die ausgeführten Messungen und Interpretation der IR-Spektre.

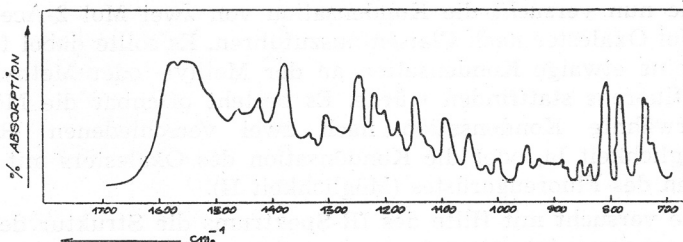


Abb. 1. Das Ultrarotspektrum von 1,6-Di-(2-fluorenyl)1,3,4,6-hexantetrone im Gebiet 1705 cm^{-1} (aufgenommen mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer Mod. 21; KBr-Pressling).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1,6-Di-(2-fluorenyl)-1,3,4,6-hexantetrone

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr werden in 40 ml absoluten Aether 1,15 g (0,05 Mol) Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Nachher wird noch soviel Aether zugesetzt, dass das Natrium mit Aether bedeckt wird *cca* 15 ml). Nun wird durch den Kühler tropfenweise 2,5 g (0,05 Mol) absoluten Alkohol¹⁰ zugegeben. Das Gemisch lässt man 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, dann gibt man 10,42 g (0,05 Mol) 2-Acetylfluoren¹¹ 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 man das Reaktionsgefäß mit Eiswasser kühlen muss. Nach kurzer Zeit fällt das gelbe Natriumsalz des Kondensationsproduktes aus. Die Farbe ändert sich allmählich von gelb in grünlichbraun. Das Reaktionsgemisch lässt man 3—4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, saugt sodann das Natriumsalz ab, wäscht es zweimal mit 40 ml absoluten Alkohol und lässt an der Luft trocknen. Nun wird das Natriumsalz in einer Reibschale mit 60 ml konz. Salzsäure und Eis (1:1) gerieben und sodann eine Stunde auf dem Wasserbad bei 40—50°C erwärmt. Man sammelt das erhaltene 1,6-Di-(2-fluorenyl)-1,3,4,6-hexantetrone am Filter und wäscht es mit Wasser. Die Ausbeute war 10,4 g (83,4% d. Th.). Das Produkt wurde wiederholt aus Acetessigester bzw. Dioxan umkristallisiert. Es ist schwer löslich in Aethanol, Petroläther, Aether und Eisessig. Die reine Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 258°C.

Anal. 6,742 mg Subst.: 20,163 mg CO₂, 2,813 mg H₂O
 C₃₂H₂₂O₄ (470,5) ber.: C 81,34; H 4,69%
 gef.: C 81,61; H 4,67%

Das Chinoxalinderivat ist durch vierstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen von 1,4-Di-(2-fluorenyl)-1,3,4,6-hexantetrone und *o*-Phenylendiamin in Eisessig dargestellt worden. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man schöne rote Nadeln vom Schmp. 263,5°C.

Anal. 3,423 mg Subst.: 10,510 mg CO₂, 1,586 mg H₂O
 3,866 mg Subst.: 0,168 ml N₂ (23°, 737 mm)
 C₃₈H₂₈O₂N₂ (542,64) ber.: C 84,11; H 4,83; N 5,16%
 gef.: C 83,74; H 5,18; N 4,84%

LITERATUR

1. E. Brömme und L. Claisen, *Ber.* **21** (1888) 1134.
2. L. Claisen und N. Stylos, *Ber.* **21** (1888) 1141.
3. K. Balenović, *Experientia* **2** (1946) 406.
4. K. Balenović und R. Munk, *Arhiv kem.* **18** (1946) 41.
5. K. Balenović, D. Cerar und L. Filipović, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1556.
6. B. Gašpert und S. Ghyczy, *Arhiv kem.* **26** (1954) 101.
7. M. Laćan, *Disertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät der Universität Zagreb*, 1957.
8. Rasmussen, Tunnicliff, Brattain, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 1068.
9. Bratož, Hadži, Rossmly, *Trans. Faraday Soc.* **52** (1956) 464.
10. H. Lund und I. Bjerrum, *Ber.* **64** (1931) 210.
11. F. E. Ray und G. Rieveschl, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, 23.

IZVOD

Sinteza 1,6-di-(2-fluorenil)-1,3,4,6-heksantetrone

J. Jančulev

Opisana je sinteza 1,6-di(2-fluorenil)-1,3,4,6-heksantetrone iz 2-acetilfluorena.

KEMIJSKI INSTITUT
 PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
 SKOPJE

Priljeno 18. rujna 1959.