

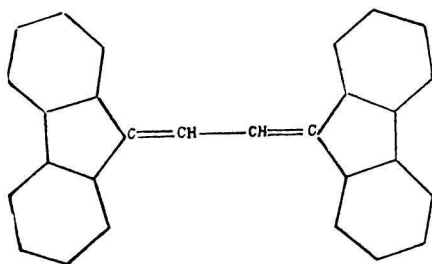
## SYNTEZY NIEKTORÝCH DERIVÁTOV DI-BIFENYLÉN BUTADIÉNU

I. KRASNEC, J. HEGER

*Chemický ústav Farmaceutickej fakulty Slovenskej univerzity v Bratislave*

Di-bifenylenbutadién  $C_{28}H_{18}$  (I) bol pripravený rozličnými spôsobmi [1, 2, 3, 4]. V literatúre však neboli opísané deriváty tohto uhľovodíka so substituentmi na druhom a treťom uhlíku. Úlohou práce bolo preskúšať možnosti prípravy derivátu di-bifenylenbutadiénu s fenylni na týchto uhlíkoch, prípadne s fenylni substituovanými v parapolohe.

(I)



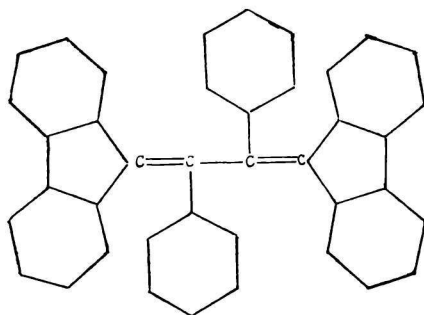
Na prípravu týchto derivátov sa využila schopnosť fluorénu kondenzovať sa s aldehydmi a ketónmi, zapríčinená reaktívnou metylénovou skupinou v systéme konjugovaných dvojitých väzieb. Fluorén sa postupne kondenzoval s benzilom, 4-metoxybenzilom a anizilom (4,4'-dimetoxybenzilom). Kondenzácia sa robila v rôznych prostrediach, k cieľu však viedla jedine kondenzácia v alkalickom prostredí, hoci aj tu konkurenčná reakcia — benzilové prešmykovanie — zapríčinila veľmi nízke výťažky.

*Kondenzácia fluorénu s benzilom*

21 g benzilu (0,1 mólu) a 33,2 g fluorénu ( $2 \times 0,1$  mólu) sa 3 hodiny varí v 300 ml N/4 alkoholického KOH s nasadeným spätným chladičom. Po 3 hodinách sa ešte teplý roztok vyleje do 1 litra vody, krátko sa povarí, aby sa odstránila kyselina benzilová, a nechá sa vychladnúť. Vylúčená červeno sfarbená tuhá látka sa odsaje a na frite sa premýva väčším množstvom horúcej vody a potom horúcim alkoholom. Na frite ostane malé množstvo červenej látky, prakticky nerozpustnej v bežných rozpúšťadlách. Ako jediné vhodné rozpúšťadlo sa uplatnil cyklohexanol, z ktorého látka kryštaluje v ľahkých žltočervených ihličkách. Po trojnásobnom prekryštalovaní sa bod topenia ustáli a je 369,3. Výťažky sú veľmi nízke, asi 0,4% teórie. Aby sa výťažky

zvýšili, vykonal sa celý rad pokusov, ako menenie pomeru benzilu a fluorénu, menenie koncentrácie ľúhu, dĺžky varenia a pod., čo však nevedlo k zvýšeniu výťažku. Kondenzáciou s fluorénom v prostredí alkoholického KOH vznikol uhľovodík o sumárnom vzorci  $C_{40}H_{26}$  (II).

(II)



*Analýza:*

Pre  $C_{40}H_{26}$

vypočítané	94,84 % C	5,16 % H,
stanovené	94,84 % C	5,12 % H.

Empirický vzorec z výpočtu  $C_{20}H_{13}$  udáva polovicu molekuly, keďže je symetrická. Stanovenie molekulovej váhy ebulioskopickou alebo Rastovou metódou nebolo možné pre zľú rozpustnosť uhľovodíka. Preto sa vykonala redukcia  $C_{40}H_{26}$  kyselinou jodovodíkovou za prítomnosti červeného fosforu v zatavenej rúrke pri  $220^{\circ}C$ . Dvojité väzby butadiénu sa zredukovali a získal sa 1,2-di-(fluorenyl-9)-1,2-difenyletán. Je to biela kryštalická látka o bode topenia  $228^{\circ}C$  (z cyklohexanolu).

Molekulová váha stanovená Rastovou metódou je 494,5. Vypočítaná m. v. je 510,7.

Štruktúra  $C_{40}H_{26}$  sa ďalej dokázala oxydatívnym odbúraním kysličníkom chrómovým. Získaný fluorenon sa stanovil ako oxim a kyselina benzoová sa stanovila pomocou zmesového bodu topenia. Prítomnosť dvojitých väzieb sa dokázala odfarbením roztoku brómu. Adičný produkt sa izoloval, ale nepodarilo sa ho prekryštalovať. Redukciou, oxydatívnym odbúraním a adíciou brómu sa dokázala štruktúra uhľovodíka  $C_{40}H_{26}$ . 1,4-Di-bifenyln-2,3-difenyln-butadién-(1,3) je žltočervená kryštalická látka. Z cyklohexanolu kryštaluje v dlhých, veľmi ľahkých a tenkých ihličkách. Jeho vysoký bod topenia ( $369,3^{\circ}C$ )

súvisí s jeho symetrickou priestorovou stavbou. Pri zahrievaní javí značnú termochrómiu ako všetky uhľovodíky tohto typu. Jeho žltočervená farba prechádza rozličnými odtieňmi až do úplne tmavočervenej.

### *Kondenzácia fluorénu so substituovaným benzilom*

Obdobným spôsobom ako v prvom prípade vykonala sa kondenzácia fluorénu so 4-metoxybenzilom. Výťažky boli nižšie.

Látka tvorí žltočervené ihličky svetlejšieho tónu ako základný uhľovodík. Bod topenia je 360° C. Zavedením metoxyskupiny sa zvýšila rozpustnosť látky, ktorá sa dosť dobre rozpúšťa v bežných rozpúšťadlách a dobre kryštaluje z cyklohexanolu. Stanovenie uhľovodíka so substituovaným fenylom nebolo možné pre nedostatok fluorénu. Vykonala sa aj kondenzácia fluorénu s anizilom. Produkt kondenzácie nebol izolovaný a chromatografická adsorpcia sa už z uvedeného dôvodu nemohla uskutočniť. Izoláciu prvého uhľovodíka umožnila veľmi malá rozpustnosť. Zavedením jednej, prípadne dvoch metoxyskupín sa rozpustnosť tak zvýšila, že izolácia bola sťažená, resp. znemožnená.

### **Súhrn**

Kondenzáciou fluorénu s benzilom pripravil sa 1,4-di-bifenylén-2,3-difenylbutadién-(1,3). Jeho identita sa dokázala elementárnou analýzou, redukciou dvojitych väzieb butadiénu, stanovením molekulovej váhy zredukovaného produktu, oxydatívnym odbúraním a adíciou brómu.

Vykonala sa aj kondenzácia fluorénu s anizilom a so 4-metoxybenzilom, pričom sa v druhom prípade získal 1,4-di-bifenyl-2-p-metoxyfenylén-3-fenylbutadién-(1,3), ktorý sme však nemohli podrobne stanoviť.

### **СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИ-БИФЕНИЛЕНБУТАДИЕНА**

Л. КРАСНЕЦ, И. ГЕГЕР

Кафедра химии фармацевтического факультета Словацкого университета,

Братислава

Выводы

Конденсацией флуорена с бензилом получен 1,4-ди-фенилен-2,3-дифенилбутадие-н-(1,3). Его строение определено путём элементарного анализа, восстановлением двойных связей бутадиена, определением молекулярного веса восстановленного продукта, окислительным расщеплением и присоединением брома.

Исполнена тоже конденсация флуорена с анизилом и с 4-метоксифениленом. Во втором случае получался 1,4-ди-бифенил-2-п-метоксифенилен-3 фенилбутадие-н-(1,3), который, однако, точно не определимый.

Получено в редакции 11-го марта 1954 г.

# SYNTHESE EINIGER DERIVATE DES DI-BIPHENYLENBUTADIENS

L. KRASNEC, J. HEGER

*Chemisches Institut der Pharmazeutischen Fakultät an der Slowakischen Universität  
in Bratislava*

## Zusammenfassung

Durch Kondensation von Fluoren mit Benzil wurde das 1,4-Di-biphenyl-2,3-diphenylbutadien-(1,3) hergestellt. Dessen Identität wurde nachgewiesen durch die Elementaranalyse, durch Reduktion der Doppelbindung des Butadiens, durch Bestimmung des Molekulargewichtes des reduzierten Produktes, durch oxydativen Abbau und durch Bromaddition.

Desgleichen wurde die Kondensation des Fluorens mit Anisil und mit 4-Methoxybenzil durchgeführt, wobei im letzteren Falle das 1,4-Di-biphenyl-2-p-methoxyphenyl-3-phenylbutadien-(1,3) erhalten wurde, welches allerdings nicht in den Einzelheiten bestimmt werden konnte.

In die Redaktion eingelangt den 11. III. 1954

## LITERATÚRA

1. Densch, Ber. 35, 765 (1902).
2. Pumerer, Dorfmueller, Ber. 46, 2387 (1913).
3. Mayer, Ber. 46, 2584 (1913).

Došlo do redakcie 11. III. 1954