

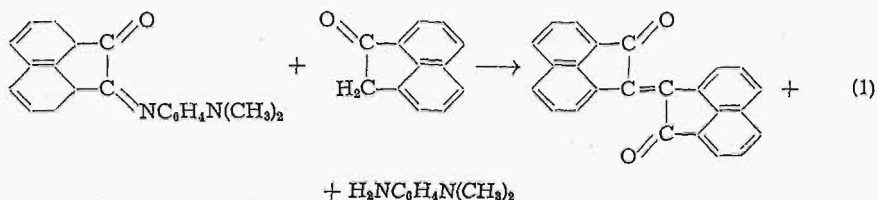
ACENAFTENON-1 I JEGO POCHODNE. II *. NOWA METODA OTRZYMYWANIA BIACENAFTYLIDENODIONU

ACENAPHTHENONE-1 AND ITS DERIVATIVES. PART II. A NEW METHOD OF PREPARATION OF BIACENAPHTHYLIDENEDIONE

Mieczysław WOLFF i Tadeusz URBAŃSKI

*Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa*

Dziewoński i Lityński¹⁾ otrzymali biacenaftyldenodion przez utlenianie acenaftenu dwuchromianem potasowym w kwasie octowym w ciągu 2—3 dni ze stosunkowo małą wydajnością (10%). Inne metody dają również małą wydajność²⁻⁴⁾. Stwierdziliśmy, że można uzyskać biacenaftyldenodion z wydajnością 90% przez kondensację acenaftenonu-1 z jego azometinową pochodną otrzymaną z acenaftenonu-1 i p-nitrozodwumetyloaniliny:

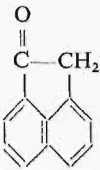
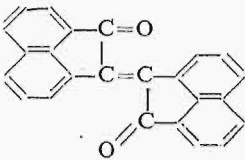


Poddawaliśmy również kondensacji z ich odpowiednią azometinową pochodną 5-nitroacenaftenon-1 jak również 5-bromoacenaftenon-2, uzyskując odpowiednie pochodne biacenaftyldenodionu. Dowodów budowy dostarczyły widma w podczerwieni, wykonane na spektrofotometrze Hilgera H-800 w zawiesinie w oleju parafinowym. W tablicy podano częstotliwości uzyskane dla biacenaftyldenodionu w porównaniu z acenaftenonem-1.

Zarówno Dziewoński i współprac.¹⁾ jak i Berdzik i Friedländer³⁾ a także Daszewski i Petrenko⁴⁾ podają dla bicaftenyldenodionu i jego pochodnych wzór, z którego można wywnioskować, że przypisują tym związkom konfigurację *cis*. Z widma w podczerwieni wynika, że biacenaftyldenodion i jego pochodne mają konfigurację *trans*. W widmie jest tylko jedno maksimum absorpcji grupy =CO oraz brak pasma odpowiadającego drganiom wiązania —C=C— (ok. 1650 cm^{-1}), wskutek symetrii cząsteczki możliwej tylko w konfiguracji *trans*.

* Cz. I: Roczniki Chem., 39, 1447 (1965).

Tablica

	
3429(vw)	3124(vw)
—	3029(vw)
2926(s)	2910(s)
—	2852(s)
2314(vw)	—
1779(vw)	—
1705(vs)	1700(vs)
1605(m)	1623(w)
—	1597(s)
—	1495(m)
—	1467(m)
—	1419(s)
1379(m)	1379(m)

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Biacenaftyldenodion

Anil (t.t. 175—177°; 28,4 g) otrzymany z acenaftenonu-1 i *p*-nitrozo-*N*-(dwumetylo)aniliny⁶⁾ zmieszano z acenaftenonem-1 (16,8 g), dodano 800 cm³ kwasu octowego i ogrzewano stopniowo do temp. wrzenia intensywnie mieszając. W temp. 100° wdroplono 20 cm³ bezwodnika octowego i mieszano w temp. wrzenia 1/2 godz. Pozostawiono na noc do krystalizacji. Otrzymano 27,4 g (90%) biacenaftyldenodionu o t.t. 289—291°.

6,6'-Dwubromobiacenaftyldenodion

Związek otrzymano przez kondensację anilu utworzonego z 5-bromoacenaftenonu-2 (27,2 g — 0,11 mola) i *p*-nitrozo-*N*-(dwumetylo)aniliny z 5-bromoacenaftenonem-2 (24,7 g — 0,1 mola) w sposób jak podczas otrzymywania biacenaftyldenodionu. Wyd. 43,1 g (92%). Osad żółtoceglasty, po krystalizacji z *o*-dwuchlorobenzenu t.t. 315—317°.

Analiza:

Dla wzoru C₂₄H₁₀O₂Br₂ — Obliczono: 32,3% Br;
otrzymano: 32,1% Br.

5-Nitroacenaftenon-1

20 g 5-nitroacenaftenu rozpuszczono w 200 cm³ kwasu octowego (pozbawionego śladów kwasu mrówkowego) w temp. 60°. Po ostudzeniu wdroplono roztwór CrO₃ w kwasie octowym w ciągu 1 godz. w temp. 55° (roztwór przyrządzono przez rozpuszczenie 31 g CrO₃ w 30 cm³ wody i rozcieńczenie 60 cm³ kwasu octowego). Po wdropleniu mieszano 1/2 godz., oziębiono i pozostawiono na noc. Odsączono wytworzony ubocznie 5-nitroacenaftenochinon i do przesączu wdroplono 1 dm³ wody w temp. +5°, mieszając. Osad odsączono, przemyto i wysuszono na powietrzu (10 g). Osad po rozdrobnieniu wyekstrahowano czterochlorkiem węgla. Ekstrakt po odparowaniu krystalizowano 4-krotnie z metanolu i raz z czterochlorku węgla. Otrzymano 0,5 g (2,3%) produktu o t.t. 158—160°. Odsączony poprzednio 5-nitroacenaftenon-

chinon (3 g) oczyszczono przez krystalizację z bezwodnego kwasu octowego, uzyskując produkt o t.t. 217—218°, która jest zgodna z danymi literatury o produkcie otrzymanym przez nitrowanie acenaftenochinonu⁷⁾.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_7O_3N$ — Obliczono: 6,6% N;
otrzymano: 6,7% N.

5,5'-Dwunitrobiacenaftyliidenodion

Otrzymano w sposób podobny jak biacenaftyliidenodion przez kondensację anilu otrzymanego z 5-nitroacenaftenonu-1 (2,3 g — 0,011 mola) i *p*-nitrozo-N(dwumetylo)-aniliny (1,7 g — 0,011 mola) z 5-nitroacenaftenonem-1 (2,1 g — 0,01 mola). Wyd. 3,6 g (85%). Osad jasnobrunatny. Nie topi się do 320°.

Otrzymano 3.VI.1968.

LITERATURA CYTOWANA

1. Dziewoński K., Lityński T., *Ber.*, 58, 2539 (1925).
2. Graebe C., Gfeller E., *Ber.*, 25, 652 (1892).
3. Berdzik A., Friedländer P., *Monatsh.*, 29, 385 (1908).
4. Дашевский М. М., Перпенко Г. П., *Укр. хим. журн.*, 21, 370 (1955).
5. Urbański T., Wolff M., *Roczniki Chem.*, 39, 1447 (1965).
6. Sander L., *Ber.*, 58, 830 (1925).
7. Rowe F. M., Davies J. S. H., *J. Chem. Soc.*, 117, 1349 (1920).

SUMMARY

The hitherto known methods of preparation of biacenaphthylidenedione¹⁻⁴⁾ do not give a high yield. We have found now that biacenaphthylidenedione can be obtained with the yield of 90% by condensation of acenaphthenone-1 with its azomethine derivative obtained from acenaphthenone-1 and *p*-nitrosodimethylaniline (reaction (1)). In this manner we have also obtained 6,6'-dibromobiacenaphthylidenedione (m.p. 315—317°C) and 5,5'-dinitrobiacenaphthylidenedione (does not melt at 320°C).

5-Nitroacenaphthenone-1 used for the above reaction has been obtained by oxidation of 5-nitroacenaphthene with chromic acid in acetic acid which is a modification of the previously described method⁵⁾. As a by-product 5-nitroacenaphthenequinone⁷⁾ has been obtained.

Infrared spectra of acenaphthenone-1 and biacenaphthylidenedione have been examined. They suggest that the configuration of biacenaphthylidenedione is *trans*.

Institute of General Chemistry, Warszawa
Department of Organic Technology,
Polytechnical University, Warszawa

