

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: prof. dr Marian Janczewski

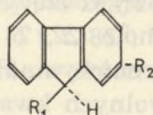
Marian JANCZEWSKI, Tadeusz MATYNIA

**Wpływ struktury cząsteczkowej na własności optyczne układów
z węglowymi centrami chiralności. XV. O niektórych pochodnych kwasów
9-metylo-, 9-etylo- i 9-propylo-fluorenokarboksylowych-2**

Влияние молекулярной структуры на оптические свойства систем с углеродными
центрами асимметрии. XV. Некоторые производные 9-метило-, 9-этило-
и 9-пропило-флуоренокарбоксиловых кислот

The Influence of Structure on the Optical Properties of Compounds with Carbonic
Chirality Centres. About Some Derivatives of 9-methyl, 9-ethyl-, and 9-propyl-2-
fluorene Carboxylic Acids

W poprzednim doniesieniu [1] opisana została synteza racemicznych kwasów 9-metylo-(1), 9-etylo-(2) i 9-propylo-(3)-fluorenokarboksylowych-2 wraz z metodą ich rozdzielu na układy enancjomeryczne, opartą na krystalizacji frakcyjnej diastereometrycznych soli z zasadami alkaloidowymi, oraz podane dwutermowe równania Drudego opisujące stosunki optyczne w tej grupie połączeń. Obecnie przeprowadzone poprzednio badania uzupełniamy syntezą oraz określeniem podstawowych własności fizycznych niektórych pochodnych poszczególnych układów o charakterze racematów (1, 2 i 3) i odpowiadających im enancjomerów (1(—), 2(—) i 3(—)).



- | | |
|---|--|
| 1: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{COOH}$ | 19: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C(S)NHCH}_3$ |
| 2: $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{COOH}$ | 20: $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{C(S)NHCH}_3$ |
| 3: $R_1 = \text{C}_3\text{H}_7$, $R_2 = \text{COOH}$ | 21: $R_1 = \text{C}_3\text{H}_7$, $R_2 = \text{C(S)NHCH}_3$ |
| 22: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ | |
| 23: $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ | |
| 24: $R_1 = \text{C}_3\text{H}_7$, $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ | |

W pierwszym etapie naszych doświadczeń zwróciliśmy uwagę na pochodne o charakterze estrowym, które były nam niezbędnie potrzebne do bliższego scharakteryzowania racemicznych karboksyalkilofluorenów 1, 2 i 3. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wstępnych przekonaaliśmy się, że wszystkie studiowane przez nas kwasy racemiczne (1, 2 i 3) tworzą z dobrymi wydajnościami łatwo krystalizujące estry metylowe (4, 5 i 6), p-bromofenacylowe (7, 8 i 9) oraz p-nitrobenzyłowe (10, 11 i 12). Pierwsze z nich (4, 5 i 6) uzyskaliśmy działając na wolne kwasy dwuazometanem w środowisku eterowym. Pozostałe natomiast przyrządziliśmy poddając reakcji sole sodowe kwasów karboksylowych (1, 2 i 3) z bromkami p-bromofenacylowym, lub p-nitrobenzyłowym w roztworach metanolowo-wodnych. Jest znamienne, że temperatury topnienia rac. estrów metylowych (4, 5 i 6), podobnie jak i wolnych kwasów (1, 2 i 3), zmniejszają się w sposób ciągły w miarę powiększania się łańcucha alifatycznego związanego w położeniu 9 z rdzeniem fluorenowym.

W toku dalszych badań zajęliśmy się opracowaniem najdogodniejszej metody otrzymywania pochodnych amidowych racemicznych kwasów 1, 2 i 3. Stosunkowo najlepsze rezultaty uzyskaliśmy przerabiając wolne kwasy przy użyciu starannie oczyszczonego chlorku tionylu na karboksychlorki, które bez wyodrębniania i oczyszczania poddawaliśmy działaniu stęż. amoniaku. Uzyskane na tej drodze pochodne amidowe (13, 14 i 15) przedstawiają układy dobrze krystalizujące i charakteryzujące się wysokimi temperaturami topnienia. Analogicznie jak amidy kwasowe przyrządziliśmy ich N-metyłowe pochodne (16, 17 i 18). Należy zanotować, że połączenia te wykazują znacznie niższe punkty topnienia aniżeli związki niepodstawione przy azocie. N-metyloamidy ogrzewane w środowisku ksylenowym z pięciosiarczkiem fosforu w obecności wielosiarczku amonu przekształcały się z względnie dobrą wydajnością w N-metylotioamidy (19, 20 i 21) krystalizujące jedynie opornie z etanolu i przejawiające znacznie niższe temp. topn. aniżeli analogicznie zbudowane związki tlenowe.

Ostatnią grupę pochodnych wywodzących się z racemicznych układów podstawowych stanowiły karbinole (22, 23 i 24) z funkcją metylolową w położeniu 2 w pierścieniu fluorenowym. Połączenia te okazały się łatwo dostępne na drodze redukcji wolnych kwasów karboksylowych (1, 2 i 3) wodorkiem litowo-glinowym w środowisku eteru dwuetyłowego. Racemiczne alkohole są ciałami stałymi o niskich jednak temperaturach topnienia, krystalizującymi dość dobrze z rozpuszczalników obojętnych, najchętniej z mieszaniny eteru naftowego i benzenu.

W końcowym etapie naszych doświadczeń podjęliśmy próby przygotowania estrów metylowych (25, 26 i 27), p-bromofenacylowych (28, 29 i 30) i p-nitrobenzyłowych (31, 32, 33) oraz amidów (34, 35 i 36) enacjomerów

(1(—), 2(—) i 3(—)) skręcających płaszczyznę światła spolaryzowanego w lewo przy zastosowaniu metod syntezy, które opracowane zostały dla analogicznie zbudowanych połączeń racemicznych (1, 2 i 3). Należy przy tym wyraźnie podkreślić, że wszystkie otrzymane przez nas poprzednio [1] optycznie czynne kwasy 9-alkilo-fluorenokarboksylowe-2 okazały się układami ulegającymi łatwo procesom racemizacyjnym w środowiskach alkalicznych w podwyższonej temperaturze. Uzyskane obecnie pochodne estrowe i amidowe przedstawiają związki dobrze krystalizujące o stosunkowo wysokich temp. topnienia oraz wykazują wbrew oczekiwaniom dużą czynność optyczną. Najprawdopodobniej pozostaje to w związku ze znacznie większą szybkością przebiegu reakcji estryfikacji i amidowania aniżeli procesu racemizacyjnego oraz ze stosunkowo małą rozpuszczalnością produktów syntezy w środowiskach reakcyjnych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temp. topnienia nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano na aparaturze poprzednio opisanej [2] w rozpuszczalnikach niżej podanych.

1. Estry metylowe rac. kwasów 9-alkilo-fluoreno- -karboksylowych-2

a) Ester rac. kwasu 9-metylo-fluorenokarboksylowego-2 (4). 4,48 g drobno utartego kwasu (1) zawieszono w 50 cm³ eteru. Do ziębionej z zewnątrz wodą i lodem i energicznie mieszanej zawiesiny wkraplało eterowy roztwór dwuazometanu przyrządzony z 10 g nitrozometylomocznika [3] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie w ciągu 40 min. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Ciecz przemyto 5% roztworem Na₂CO₃ (2 × 15 cm³) i wodą (2 × 25 cm³), a następnie suszono bezw. Na₂SO₄. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostał gęsty olej, który niebawem zakrzepł. Związek (4 g) krystalizowano z metanolu (10 cm³). Płytki o t. t. 85°. Wyd. 2,5 g. Ester (4) łatwo rozpuszcza się w alkoholach, miernie w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₄O₂ (238,27) obliczono: 80,65%, 5,92% H;

otrzymano: 80,42% C, 5,83% H.

b) Ester rac. kwasu 9-etylo-fluorenokarboksylowego-2 (5) syntezowano jak w pkt 1a. Z 9,52 g kwasu (2) otrzymano 6,5 g surowego produktu. Związek krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 2 cm³ rozpl.). Dobrze wykształcone płytki o t. t. 66—67°. Wyd. 7 g. Rac.

ester (5) rozpuszcza się łatwo w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{16}O_2$ (252,30) obliczono: 80,92% C, 6,39% H;
otrzymano: 80,82% C, 6,60% H.

c) Ester rac. kwasu 9-propylo-fluorenokarboksylowego-2 (6) przyrządzono jak w pkt 1a. Z 5,04 g kwasu (3) uzyskano 4,5 g surowego produktu. Związek (4,5 g) krystalizowano z metanolu (20 cm³). Długie igły o t. t. 47°. Wyd. 2,5 g Rac. ester (6) łatwo rozpuszcza się w acetonie i alkoholach, miernie w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{18}O_2$ (266,32) obliczono: 81,17% C, 6,81% H;
otrzymano: 81,09% C, 6,79% H.

2. Estry p-bromofenacylowe rac. kwasów 9-alkylofluorenokarboksylowych-2

a) Ester rac. kwasu 9-metylo-fluorenokarboksylowego-2 (7). 2,24 g kwasu (1) zawieszono w 10 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Następnie dodano kilka kropel rozc. kwasu solnego, zwracając uwagę, aby na koniec roztwór był jeszcze lekko zasadowy (lakmus). Do ogrzanego do temp. 30° roztworu soli sodowej dodano 2,78 g bromku p-bromofenacylowego w 55 cm³ metanolu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji wydzielał się drobnokrystaliczny osad bromoestru. Związek odsączono (3 g), przemyto najpierw wodą, a następnie metanolem i krystalizowano z mieszaniny chloroformu (40 cm³) i 96% etanolu (50 cm³). Igły o t. t. 163°. Wyd. 1,5 g. Rac. ester (7) rozpuszcza się łatwo w chloroformie i dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{17}BrO_3$ (421,28) obliczono: 65,57% C, 4,07% H;
otrzymano: 65,45% C, 4,27% H.

b) Ester rac. kwasu 9-etylo-fluorenokarboksylowego-2 (8) syntezowano jak w pkt 2a. Z 2,38 g kwasu (2) otrzymano 2 g surowego produktu. Związek (2 g) krystalizowano z metanolu (200 cm³). Płytki o t. t. 186—187°. Wyd. 1,7 g. Rac. ester (8) łatwo rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, metyloetyloketonie i cykloheksanie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{19}BrO_3$ (435,31) obliczono: 66,21% C, 4,40% H;
otrzymano: 66,05% C, 4,34% H.

c) Ester rac. kwasu 9-propylo-fluorenokarboksyloвого-2 (9) sporządzono jak w pkt 2a. Z 2,52 g kwasu (3) otrzymano 3,3 g surowego produktu. Związek (3,3 g) krystalizowano z lod. kwasu octowego (25 cm³). Dość dobrze wykształcone słupki o t. t. 127—128°. Wyd. 1,3 g. Rac. ester (9) łatwo rozpuszcza się w chloroformie i dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{25}H_{21}BrO_3$ (449,33) obliczono: 66,82% C, 4,71% H;
otrzymano: 66,91% C, 4,47% H.

3. Estry p-nitrobenzylowe rac. kwasów 9-alkilofluorenokarboksylowych-2

a) Ester rac. kwasu 9-metylo-fluorenokarboksylowego-2 (10). 4,48 g kwasu (1) zawieszono w 20 cm³ wody i przerobiono na sól sodową jak w pkt 2a. Do ogrzanego do temp. 30° roztworu dodano 5,6 g bromku p-nitrobenzylowego w 90 cm³ metanolu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony osad odsączono i przemyto najpierw wodą, a następnie niewielką ilością metanolu. Surowy produkt reakcji (5,5 g) krystalizowano z 96% etanolu (100 cm³). Igły o t. t. 134—135°. Wyd. 2 g. Rac. ester (10) łatwo rozpuszcza się w metyletyloketonie, dwumetyloformamidzie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{17}NO_4$ (359, 36) obliczono: 3,90% N;
otrzymano: 4,01% N.

b) Ester rac. kwasu 9-etylo-fluorenokarboksylowego-2 (11) syntezowano jak w pkt 3a. Z 4,76 g kwasu (2) otrzymano 7 g surowego produktu. Związek (7 g) krystalizowano z lod. kwasu octowego (40 cm³). Dość dobrze wykształcone płytki o t. t. 96—98°. Wyd. 3,7 g. Rac. ester (11) łatwo rozpuszcza się w lod. kwasie octowym i dwumetyloformamidzie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{19}NO_4$ (373,39) obliczono: 3,75% N;
otrzymano: 3,75% N.

c) Ester rac. kwasu 9-propylo-fluorenokarboksylowego-2 (12) przyrządzono jak w pkt 3a. Z 2,52 g kwasu (3) uzys-

kano 3 g surowego produktu. Związek (3 g) krystalizowano z metanolu (200 cm³). Drobne płytki o t. t. 125°. Wyd. 1 g. Rac. ester (12) łatwo rozpuszcza się w acetonie, metyloetyloketonie i dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₂₄H₂₁NO₄ (387,42) obliczono: 3,61% N;

otrzymano: 3,80% N.

4. Amidy rac. kwasów 9-alkilo-fluorenokarboksylowych-2

a) Amid rac. kwasu 9-metylo-fluorenokarboksylowego-2 (13). 4,48 g drobno utartego kwasu (1) zawieszono w 15 cm³ świeżo oczyszczonego chlorku tionylu i ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z CaCl₂. Oziębiony wodą lodową roztwór poreakcyjny wlało, energicznie mieszając, do 125 cm³ 20% amoniaku. Wydzielony osad odsączono (4,3 g) i krystalizowano z propanolu (30 cm³). Drobne igielki o t. t. 180—182° (lit. [4], t. t. 188,5—189,5°). Wyd. 2 g. Związek (13) rozpuszcza się łatwo w cykloheksanolu i dwumetyloformamidzie, miernie w acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₃NO (223, 26) obliczono: 6,27% N;

otrzymano: 6,22% N.

b) Amid rac. kwasu 9-etylo-fluorenokarboksylowego-2 (14) zsyntezowano jak w pkt 4a. Z 4,76 g kwasu (2) otrzymano 4,5 g surowego produktu. Związek (4,5 g) krystalizowano z 96% etanolu (100 cm³). Słupki o t. t. 208—209°. Wyd. 2,7 g. Rac. amid (14) łatwo rozpuszcza się w cykloheksanonie i dwumetyloformamidzie, miernie w 96% etanolu i metanolu, trudno w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₅NO (237,29) obliczono: 5,90% N;

otrzymano: 5,80% N.

c) Amid rac. kwasu 9-propylo-fluorenokarboksylowego-2 (15) przyrządzono jak w pkt 4a. Z 5,04 g kwasu (3) otrzymano 4 g surowego produktu. Związek (4 g) krystalizowano z 96% etanolu (52 cm³). Dobrze wykształcone igły o t. t. 184°. Wyd. 1 g. Rac. amid (15) łatwo rozpuszcza się w cykloheksanonie, czterohydrofuranie i dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₇NO (251,31) obliczono: 5,57% N;

otrzymano: 5,70% N.

5. Metyloamidy rac. kwasów 9-alkilo-fluoreno- -karboksylowych-2

a) Metyloamid rac. kwasu 9-metylo-fluorenokarboksylowego-2 (16). 4,48 g drobno utartego kwasu (1) przerobiono na chlorek kwasowy jak w pkt 4a. Oziębioną wodą lodową ciecz po reakcyjną wlało, energicznie mieszając, do 125 cm³ 25% roztworu metyloaminy. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (4 g) i krystalizowano z 60% etanolu (35 cm³). Dość dobrze wykształcone płytki o t. t. 115—117°. Wyd. 2 g. Rac. metyloamid (16) łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₅NO (237,29) obliczono: 5,90% N;

otrzymano: 5,94% N.

b) Metyloamid rac. kwasu 9-etylo-fluorenokarboksylowego-2 (17) syntezowano jak w pkt 5a. Z 4,76 g kwasu (2) otrzymano 4 g surowego produktu. Związek (4 g) krystalizowano z 70% etanolu (30 cm³). Płytki o t. t. 134—135°. Wyd. 3 g. Rac. metyloamid (17) łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₇NO (251,31) obliczono: 5,57% N;

otrzymano: 5,57% N.

c) Metyloamid rac. kwasu 9-propylo-fluorenokarboksylowego-2 (18) przyrządzono jak w pkt 5a. Z 5,01 g kwasu (3) uzyskano 4,5 g surowego produktu. Związek (4,5 g) krystalizowano z 96% etanolu (50 cm³). Dobrze wykształcone płytki o t. t. 175—176°. Wyd. 3,3 g. Rac. metyloamid (18) łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₈H₁₉NO (265,34) obliczono: 5,28% N;

otrzymano: 5,12% N.

6. Metylotioamidy rac. kwasów 9-alkilo- -fluorenokarboksylowych-2 (19)

a) Metylotioamid rac. kwasu 9-metylo-fluorenokarboksylowego-2 (19). 2,37 g drobno utartego amidu (16) rozpuszczono w 10 cm³ ogrzanego do temp. 80° ksylenu. Gorącą ciecz zadano 0,89 g pięciosiarczku amonu [5] i 0,95 g pięciosiarczku fosforu. Mieszaninę ogrze-

wano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z CaCl_2 . Roztwór zdekantowano z nad osadu, który ekstrahowano ($3 \times 10 \text{ cm}^3 \times 30 \text{ min.}$) ogrzewanym do temp. 90° ksylenem. Poszczególne wy-ciągi ksylenowe połączono z roztworem poreakcyjnym i oddestylowano rozpuszczalnik pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Suchą pozostałość (1 g) krystalizowano z 96% etanolu (25 cm^3). Drobnę płytki o t. t. $97-99^\circ$ Wyd. 0,5 g. Rac. metylotioamid (19) łatwo rozpuszcza się w acetonie, me-tanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NS}$ (253,35) obliczono: 5,53% N;

otrzymano: 5,48% N.

b) Metylotioamid rac. kwasu 9-etylo-fluoreno-karboksyłowego-2 (20) syntezowano jak w pkt 6a. Z 1,25 g metyloamidu (17) uzyskano 0,8 g surowego produktu. Związek (0,8 g) krystalizowano z 96% etanolu. Dość dobrze wykształcone płytki o t. t. $105-106^\circ$. Wyd. 0,3 g. Rac. metylotioamid (20) dość łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NS}$ (267,38) obliczono: 5,24% N;

otrzymano: 5,38% N.

c) Metylotioamid rac. kwasu 9-propylo-fluoreno-karboksyłowego-2 (21) przyrządzono jak w pkt 6a. Z 2,65 g me-tyloamidu (18) otrzymano 0,8 g surowego produktu. Związek (0,8 g) kry-stalizowano z 88% etanolu ($22,5 \text{ cm}^3$). Drobnę igiełki o t. t. $124-125^\circ$. Wyd. 0,5 g. Rac. metylotioamid (21) łatwo rozpuszcza się w acetonie, me-tanolu i 96% etanolu, miernie w ksylenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NS}$ (281,41) obliczono: 4,98% N;

otrzymano 4,82% N.

7. Rac. 2-hydroksymetylo-9-alkilofluoreny

a) Rac. 2-hydroksymetylo-9-metylofluoren (22). Do zawiesiny 6,2 g wodoru litowo-glinowego w 150 cm^3 eteru dwuetylowe-go wprowadzono powoli, energicznie mieszając, 8,96 g drobno utratęgo kwasu (1). Reagującą masę po dodaniu karboksyzwiązku (1) mieszano je-szcze 1 godz. Ciecz poreakcyjną wylano na lód i zakwaszono 30 cm^3 rozc. (1:1 V/V) kwasu solnego. Oddzieloną warstwę eterową przemyto naj-pierw 5% roztworem NaOH ($2 \times 30 \text{ cm}^3$), następnie wodą ($3 \times 100 \text{ cm}^3$) i na koniec suszono bezw. MgSO_4 . Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmn.

ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Suchą pozostałość (8,5 g) o t. t. 44—47° krystalizowano z mieszaniny eteru naftowego (100 cm³) i benzenu (50 cm³). Płytki o t. t. 65—67°. Wyd. 4,5 g. Rac. karbinol (22) łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i etanolu, trudno w eterze naftowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₄O (210,26) obliczono: 85,70% C, 6,71% H;
otrzymano: 85,87% C, 6,66% H.

b) Rac. 2-hydroksymetylo-9-etylofluoren (23) syntezowano jak w pkt 7a. Z 4,76 g kwasu (2) otrzymano 4 g surowego karbinolu. Związek (4 g) krystalizowano z mieszaniny eteru naftowego (176 cm³) i benzenu (24 cm³). Pryzmy o t. t. 79°. Wyd. 3 g. Rac. karbinolowęgłowodór (23) łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metyloetyloketonie i metanolu, trudno w eterze naftowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₆O (224,29) obliczono: 85,67% C, 7,19% H;
otrzymano: 85,42% C, 7,25% H.

c) Rac. 2-hydroksymetylo-9-proplofluoren (24) przyrządzono jak w pkt 7a. Z 25,2 g kwasu (3) otrzymano 15 g surowego produktu. Związek (15 g) krystalizowano z eteru naftowego (400 cm³). Igły o t. t. 55°. Wyd. 5 g. Rac. karbinol (24) łatwo rozpuszcza się w eterze, metanolu i 96% etanolu, trudno w eterze naftowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₈O (238,31) obliczono: 85,68% C, 7,61% H;
otrzymano: 85,51% C, 7,40% H.

8. Estry metylowe lewoskrętnych kwasów 9-alkilo-fluorenokarboksylowych-2

a) Ester kwasu 9-metylo-fluorenokarboksylowego-2 (25). 2,24 g lewoskrętnego kwasu (1(—)), t. t. 209°, (α)_D²⁰ = -38,80° przerobiono na ester metylowy jak w pkt 1a. Eterowy roztwór poreakcyjny przemyto 5% Na₂CO₃ (2×20 cm³) i wodą (2×25 cm³), po czym suszono bezw. MgSO₄. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Suchą pozostałość (1,7 g) krystalizowano z 70% etanolu (35 cm³). Płytki o t. t. 81° i (α)_D²⁰ = -31,00° (c=0,5, d=2, α =-0,31°) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 2 g. Lewoskrętny ester (25) łatwo rozpuszcza się w cykloheksanonie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₄O₂ (238,27) obliczono: 80,65% C, 5,92% H;
otrzymano: 80,77% C, 5,88% H.

b) Ester kwasu 9-etylo-fluorenokarboksyłowego - 2 (26). 2,38 g lewoskrętnego kwasu (2(—)), t. t. 148—149°, (α)_D²⁰ = -52,00° przerobiono na ester metylowy jak w pkt 8a. Surowy produkt reakcji (1,5 g) krystalizowano z 90% metanolu. Słupki o t. t. 53° i (α)_D²⁰ = -41,50° ($c=1$, $d=2$, $\alpha=-0,83^\circ$) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 0,8 g. Związek (26) łatwo rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, cykloheksanonie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{16}O_2$ (252,30) obliczono: 80,92% C, 6,39% H;
otrzymano: 80,88% C, 6,32% H.

c) Ester kwasu 9-propylo-fluorenokarboksyłowego - 2 (27). 2,52 g lewoskrętnego kwasu (3(—)), t. t. 137—138°, (α)_D²⁰ = -60,00° przerobiono na ester metylowy jak w pkt 8a. Surowy produkt reakcji (1,8 g) krystalizowano z metanolu (10 cm³). Długie igły o t. t. 50° i (α)_D²⁰ = -54,00° ($c=0,5$, $d=2$, $\alpha=-0,54^\circ$) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 1,3 g. Związek (27) łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i dwumetyloformamidzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{18}O_2$ (266,32) obliczono: 81,17% C, 6,81% H;
otrzymano: 81,02% C, 6,88% H.

9. Estryp-bromofenacyłowe lewoskrętnych kwasów 9-alkilo-fluorenokarboksyłowych-2

a) Ester kwasu 9-metylo-fluorenokarboksyłowego - 2 (28). 2,24 g kwasu (1(—)), t. t. 209°, (α)_D²⁰ = -38,80° przerobiono na ester p-bromofenacyłowy jak w pkt 2a. Surowy produkt reakcji (3,0 g) krystalizowano z mieszaniny chloroformu (30 cm³) i 96% etanolu (60 cm³). Igły o t. t. 137—138° i (α)_D²⁰ = -22,00 ($c=0,5$, $d=2$, $\alpha=-0,22^\circ$) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 2 g. Związek (28) łatwo rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie i chloroformie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{17}BrO_3$ (421,28) obliczono: 65,57% C, 4,07% H;
otrzymano: 65,45% C, 3,97% H.

b) Ester kwasu 9-etylo-fluorenokarboksyłowego - 2 (29). 2,38 g kwasu (2(—)), t. t. 148—149°, (α)_D²⁰ = -52,00° przerobiono na ester p-bromofenacyłowy jak w pkt 2a. Surowy produkt reakcji (1,3 g) krystalizowano z 96% etanolu (100 cm³). Płytki o t. t. 155—156° i (α)_D²⁰ = -30,00° ($c=1$, $d=2$, $\alpha=-0,60^\circ$) w dwumetyloformamidzie. Wyd.

0,8 g. Ester (29) łatwo rozpuszcza się w chloroformie i metyloetyloketonie, miernie w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{19}BrO_3$ (435,31) obliczono: 66,21% C, 4,40% H;
otrzymano: 66,40% C, 4,23% H.

c) Ester kwasu 9-propylo-fluorenokarboksyłowego-2 (30). 2,52 g kwasu ((3(—)), t. t. 137—138°, $(\alpha)_D^{20} = -60,00$) przerobiono na ester p-bromofenacylowy jak w pkt 2a. Surowy produkt reakcji (2,3 g) krystalizowano z metanolu (330 cm³). Igły o t. t. 147—148° i $(\alpha)_D^{20} = -39,00^\circ$ ($c=1$, $d=2$, $\alpha = -0,78^\circ$) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 1,5 g. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metyloetyloketonie i dwumetyloformamidzie, miernie w lod. kwasie octowym, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{25}H_{21}BrO_3$ (449,33) obliczono: 66,82% C, 4,71% H;
otrzymano: 66,70% C, 4,58% H.

10. Estry p-nitrobenzylowe lewoskrętnych kwasów 9-alkilo-fluorenokarboksyłowych-2

a) Ester kwasu 9-metylo-fluorenokarboksyłowego-2 (31). 4,48 g kwasu ((1(—)), t. t. 209°, $(\alpha)_D^{20} = -38,80^\circ$) przerobiono na ester p-nitrobenzylowy jak w pkt 3a. Surowy produkt reakcji (6,5 g) krystalizowano z mieszaniny 96% etanolu (80 cm³) i chloroformu (20 cm³). Igły o t. t. 146—147° i $(\alpha)_D^{20} = -25,00^\circ$ ($c=1$, $d=2$, $\alpha = -0,25^\circ$) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 2,5 g. Związek (31) łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metyloetyloketonie i dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{17}NO_4$ (359,36) obliczono: 3,90% N;
otrzymano: 3,86% N.

b) Ester kwasu 9-etylo-fluorenokarboksyłowego-2 (32). 2,38 g kwasu ((2(—)), t. t. 148—149°, $(\alpha)_D^{20} = -52,00^\circ$) przerobiono na ester p-nitrobenzylowy jak w pkt 3a. Surowy produkt reakcji (1,8 g) krystalizowano z 96% etanolu (50 cm³). Igły o t. t. 128—129° i $(\alpha)_D^{20} = -42,50^\circ$ ($c=1$, $d=2$, $\alpha = -0,85^\circ$) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 1 g. Nitroester (32) łatwo rozpuszcza się w chloroformie i metyloetyloketonie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{19}NO_4$ (373,39) obliczono: 3,75% N,
otrzymano: 3,76% N.

c) Ester kwasu 9-propylo-fluorenokarboksyłowego-2 (33). 2,52 g kwasu ((3(—)), t. t. 137—138°, (α)_D²⁰ = -60,00°) przerobiono na ester p-nitrobenzylowy jak w pkt 3a. Surowy produkt reakcji (1 g) krystalizowano z 96% etanolu (40 cm³). Płytki o t. t. 104° i (α)_D²⁰ = -50,50° (c=1, d=2, α = -1,01°) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 0,7 g. Nitroester (33) łatwo rozpuszcza się w chloroformie i dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₂₄H₂₁NO₄ (387,42) obliczono: 3,61% N;

otrzymano: 3,72% N.

11. Amidy lewoskrętnych kwasów 9-alkilo-fluorenokarboksyłowych-2

a) Amid kwasu 9-metylo-fluorenokarboksyłowego-2 (34). 2,37 g kwasu ((1(—)), t. t. 209°, (α)_D²⁰ = -38,80°) przerobiono na amid kwasowy jak w pkt 4a. Surowy produkt reakcji (1,8 g) krystalizowano z 96% etanolu (40 cm³). Dobrze wykształcone igły o t. t. 225—226° i (α)_D²⁰ = -23,00° (c=0,5, d=2, α = -0,23°) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 1,3 g. Związek (34) łatwo rozpuszcza się w czterohydrofuranie i dwumetyloformamidzie, miernie w 96% etanolu, trudno w metanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₃NO (223,26) obliczono: 6,27% N;

otrzymano: 6,25% N.

b) Amid kwasu 9-etylo-fluorenokarboksyłowego-2 (35). 2,38 g kwasu ((2(—)), t. t. 148—149°, (α)_D²⁰ = -52,00°) przerobiono na amid kwasowy jak w pkt 4a. Surowy amid (1,7 g) krystalizowano z 96% etanolu (100 cm³). Igły o t. t. 237—238° i (α)_D²⁰ = -34,00° (c=1, d=2, α = -0,68°) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 0,9 g. Związek (35) łatwo rozpuszcza się w cykloheksanonie i dwumetyloformamidzie, trudno w chloroformie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₅NO (237,29) obliczono: 5,90% N;

otrzymano: 5,82% N.

c) Amid kwasu 9-propylo-fluorenokarboksyłowego-2 (36). 2,52 g kwasu ((3(—)), t. t. 137—138°, (α)_D²⁰ = -60,00°) przerobiono na amid kwasowy jak w pkt 4a. Surowy produkt przemiany (1,7 g) krystalizowano z 96% etanolu (40 cm³). Igły o t. t. 223° i (α)_D²⁰ = -48,00° (c=1, d=2, α = -0,96°) w dwumetyloformamidzie. Wyd. 0,9 g. Lewoskrętny

ny amid (36) łatwo rozpuszcza się w czterohydrofuranie i dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{17}NO$ (251,31) obliczono: 5,57% N;
otrzymano: 5,42% N.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M., Matynia T.: *Roczniki Chem.* **45**, 2031 (1971).
2. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **35**, 585 (1961).
3. Vogel A.: *A Text Book of Practical Organic Chemistry*. London 1946, s. 844.
4. Cram D., Gossr L.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5445 (1964).
5. Supniewski J.: *Preparatyka nieorganiczna*. PWN, Warszawa 1958, s. 233.

РЕЗЮМЕ

Описываются синтез и основные физические свойства рацемических δ -метиловых, p -бромифенациловых и p -нитробендиловых эфиров, амидов, N -метиламидов и N -метилтиоамидов следующих кислот: 9-метило-, 9-этило- и 9-пропило-флуоренокарбоновых-2. Определяются условия получения и постоянные физические свойства метиловых, p -бромифенациловых и p -нитробензиловых эфиров, а также левовращающих кислотных амидов 9-метило-, 9-этило- и 9-пропило-флуоренокарбоновых-2 кислот.

SUMMARY

The synthesis and the basic physical properties of methyl-, p -bromophenacyl- and p -nitrobenzyl esters as well as amides, N -methalamides and N -methylthioamides of racemic 9-methyl-, 9-ethyl- and 9-propyl-2-fluorenicarboxylic acids have been described. The same derivatives of the ester and amide character of leavorotatory 9-methyl-, ethyl- and propyl-2-fluorenicarboxylic acids have been synthesized and their physical properties investigated. The trend of particular syntheses and the physical constants of newly received compounds are given in the Polish text.

