

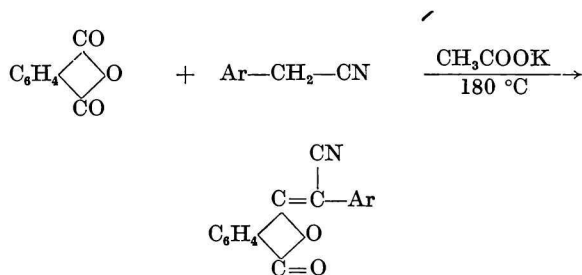
P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

O ftalidoch a indandiónoch-(1,3) (XV)
Kondenzácia anhydridu ftalového s nitrilmi kyselín aryloctových

P. H. NČIA.

*Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
 Bratislava*

Doterajšie naše práce, týkajúce sa Perkinovej kondenzácie, boli venované kondenzáciám anhydridu ftalového s kyselinami aryloctovými [1—3]. Pokračujúc v štúdiu o prípravách ftalidov, uskutočnili sme kondenzácie anhydridu ftalového s nitrilmi kyselín aryloctových. V literatúre existuje veľmi málo prác, kde pri kondenzácii nitrilov kyselín sa ako karbonylová zložka používa anhydrid ftalový. S. Gabriel [4] uskutočnil ako prvý kondenzáciu benzylkyanidu s anhydridom ftalovým za podmienok Perkinovej syntézy. Túto reakciu sme reprodukovali, a to nielen s benzylkyanidom, ale aj s nitrilom kyseliny α -naftyloctovej a β -naftyloctovej (schéma 1):



Ar = fenyl, α -naftyl, β -naftyl.

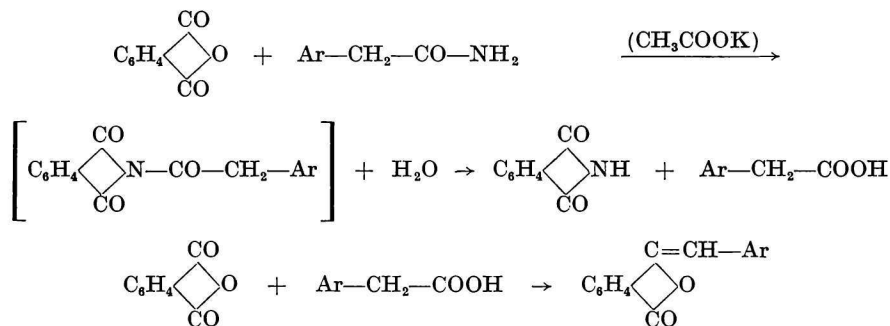
V súhlase s platnými zákonitostami prebiehajú kondenzácie s nitrilmi kyselín pri nižšej teplote obdobne ako s príslušnými kyselinami aryloctovými (tab. 1). Avšak výťažky pri kondenzáciách s nitrilmi nedosahujú percentuálne výťažky, ktoré sme dosiahli s kyselinami. Pri reakciách nitrilov kyselín aryloctových sa ukázalo výhodným použiť na 0,1 mólu nitrilu 0,13—0,18 mólu anhydridu kyseliny ftalovej (pri reakciách s kyselinami aryloctovými sme používali jeden mól kyseliny na jeden mól anhydridu ftalového). Rovnako aj množstvo katalyzátora, aby reakcia prebehla s lepšími výťažkami, treba použiť väčšie než pri kondenzáciách s kyselinami (pozri naše predchádzajúce práce [1—3]). Pri príprave (kyánarylmetylén)ftalidov sme na 0,1 mólu nitrilu používali 0,03 mólu katalyzátora. Avšak ani v tomto prípade sme nedosiahli výťažky nad 45 % (pri kondenzáciách s kyselinami sme dosahovali až 70—75 %

Tabuľka 1

Porovnanie kondenzácie anhydridu fталového s nitrilmi kyselín aryloctových a s kyselinami aryloctovými

Reakčné podmienky	Benzylkvanid	Kyselina fenyloctová	Nitril kyseliny α -naftyloctovej	Kyselina α -naftyloctová	Nitril kyseliny β -naftyloctovej	Kyselina β -naftyloctová
teplota v °C	180—185	230—235	185—190	235—240	180—185	230—235
čas v hodinách	3	3	3	3	3	3
množstvo katalyzátora na 0,1 mólu kyseliny, resp. nitrilu	0,03	0,005	0,03	0,005	0,03	0,005
výťažok v %	40—45	70—73	20—25	70	15—20	70—75

výťažky). Príčinu nízkych výťažkov pri kondenzáciách s nitrilmi vidíme v tom, že príslušný nitril kyseliny sa pri reakčnej teplote vznikajúcou vodou premieňa na amid, ktorý s prítomným anhydridom fталovým prechádza na príslušnú kyselinu aryloctovú a fталimid. Kyselina aryloctová pri teplote 225—235 °C poskytuje kondenzáciou s anhydridom fталovým arylmetylénfталid. Vznik fталimidu a fталidov možno naznačiť schémou 2:



Aby sme sa presvedčili, že fталimid a arylmetylénfталidy sú výsledkom kondenzácie anhydridu fталového s amidmi kyselín aryloctových, kondenzovali sme amid kyseliny fenyloctovej s anhydridom fталovým. Reakcia prebiehala podľa schémy 2, čo potvrdzuje náš predpoklad o vzniku fталimidu a arylmetylénfталidov. Prechodne vzniknutý acylfталimid sa nám však v nijakom prípade nepodarilo izolovať.

V ďalších pokusoch sme sa zamerali na hydrolýzu kyánovej skupiny pri (α -kyánbenzylidén)fталide za takých podmienok, za akých prebieha hydrolýza

benzylkyanidu [7, 8]. Hydrolýzu sa nám však nepodarilo uskutočniť ani v kyslom, ani v zásaditom prostredí. Rovnako ani prešmyk (α -kyánbenzylidén)-ftalidov v prostredí metylalkoholátu na príslušné indandióny-(1,3) neprebieha. (α -Kyánbenzylidén)ftalid sa v prostredí metylalkoholátových iónov nemení, hoci na druhej strane je známe, že (α -brómbenzal)ftalid sa pomocou metylalkoholátu mení po hydrolýze na 2-hydroxy-2-fenylindandión-(1,3) [5, 6].

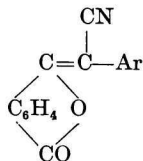
Experimentálna časť

(Kyánarylmetylén)ftalid

(Aryl = fenyl, α -naftyl, β -naftyl)

Do 100 ml banky opatrenej teplomerom siahajúcim až po dno banky s ohnutou trubicou pre odvod vody sa dá 0,13 mólu anhydridu ftalového, 0,1 mólu nitrilu príslušnej kyseliny aryloctovej a 0,03 mólu čerstvo pretaveného octanu draselného. Reakčná zmes sa zahreje na teplotu uvedenú v tab. 1 a pri tejto teplote sa udržiava 3 hodiny. Potom sa reakčná zmes vyleje do etylalkoholu. Vylúčený surový produkt sa odsaje, premyje vodou a prekrystalizuje sa z etylalkoholu. Výťažky sú uvedené v tab. 1, analytické údaje uvádza tab. 2.

Tabuľka 2



Ar	M	% C		% H		% N		B. t. °C (Kofler)
		vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
fenyl	247	74,65	74,81	3,49	3,69	5,66	5,78	165—167*
α -naftyl	297	80,75	80,68	3,64	3,78	4,71	4,65	191—193
β -naftyl	297	80,75	80,95	3,64	3,91	4,71	4,82	189—191

* Literatúra [4] udáva b. t. 164—165,5 °C.

Príprava arylmetylénftalidov kondenzáciou anhydridu ftalového s nitrilmi kyselín aryloctových

Do 100 ml banky opatrenej teplomerom siahajúcim až po dno banky s ohnutou trubicou pre odvod vody sa dá 0,18 mólu anhydridu ftalového, 0,1 mólu nitrilu kyseliny aryloctovej

a 0,01 mólu octanu draselného, čerstvo pretaveného. Reakčná zmes sa zahreje na teplotu 225—235 °C a pri tejto teplote sa nechá reagovať 3 hodiny. Potom sa reakčná zmes vyleje do etylalkoholu, vylúčená zrazenina sa odsaje a premyje vodou. Surový produkt sa rozpustí v 100 ml chloroformu, pričom sa ftalimid nerozpustí. Chloroformový roztok sa spracuje nasledujúcim spôsobom: oddestilujú sa 2/3 chloroformu, pridá sa 200 ml etylalkoholu, pričom sa vyzráža zmes (kyánarylmetylén)ftalidu a arylmetylénftalidu. Prekryštalizovaním z etylalkoholu na základe rozdielnej rozpustnosti sa získajú čisté arylidénftalidy. Výťažky: benzalftalid 39 %, b. t. 99—101 °C (literatúra [9] udáva b. t. 98—99 °C); α -naftalftalid 31 %, b. t. 171—173 °C (literatúra [10] udáva b. t. 170—171 °C); β -naftalftalid 59 %, b. t. 181—182 °C (v zhode s literatúrou [1]). Výťažky sú prepočítané na nitrily kyselín.

Kondenzácia anhydridu ftalového s amidom kyseliny fenylctovej

Do 100 ml banky opatrenej teplomerom a ohnutou trubicou pre odvod vody sa dá 0,18 mólu anhydridu ftalového, 0,1 mólu amidu kyseliny fenylctovej a 0,01 mólu octanu draselného, čerstvo pretaveného. Reakčná zmes sa zahreje na teplotu 225—235 °C a pri tejto teplote sa nechá 3 hodiny reagovať. Potom sa vyleje do 200 ml etylalkoholu, vylúčená zrazenina sa odsaje a premyje vodou. Surový produkt sa po odsatí rozpustí v 100 ml chloroformu. Ďalší postup je rovnaký ako v predchádzajúcom prípade. Výťažok benzalftalidu je 60 % (prepočítané na amid kyseliny), výťažok ftalimidu je 46 %.

Analýzy urobila D. Štefková z Laboratória chémie Prírodovedeckej fakulty UK, za čorej dakujem. Prof. inž. Mikulášovi Furdíkovi som povďačný za pripomienky k práci.

Súhrn

Kondenzáciu anhydridu ftalového s nitrilmí kyselín aryloctových pri teplote 180—190 °C sa pripravili (kyánarylmetylén)ftalidy a kondenzáciou pri teplote 225—235 °C arylmetylénftalidy. Vznik arylmetylénftalidov sa vysvetľuje tak, že z nitrilu kyseliny aryloctovej sa účinkom vody uvoľňujúcej sa pri reakcii tvorí amid kyseliny, ktorý s anhydridom ftalovým poskytuje acylftalimid, rozkladajúci sa na kyselinu aryloctovú a ftalimid. Kyselina aryloctová sa potom kondenzuje s anhydridom ftalovým na arylmetylénftalidy. Tento predpoklad sa potvrdil kondenzáciou anhydridu ftalového s amidom kyseliny fenylctovej.

О ФТАЛИДАХ И ИНДАНДИОНАХ-(1,3) (XV)
КОНДЕНСАЦИЯ ФТАЛОВОГО АНГИДРИДА С НИТРИЛАМИ АРИЛУКСУСНЫХ
КИСЛОТ

П. Грнчиаp

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета Университета имени Коменского, Братислава

Конденсацией фталового ангидрида с нитрилами арилуксусных кислот при температуре 180—190°C были приготовлены (кианарилметиле)фталиды и конденсацией при температуре 225—235°C были приготовлены арилметилефталиды. Возникновение арилметилефталидов объясняется так, что из нитрила арилуксусной кислоты при реакции выделением воды возникает амид кислоты, который с фталовым ангидридом дает ацилфталимид, который разлагается на арилуксусную кислоту и фталимид. Арилуксусная кислота после конденсируется с фталовым ангидридом на арилметилефталиды. Это предположение подтвердилось конденсацией фталового ангидрида с амидом фенилуксусной кислоты.

ÜBER PHTHALIDE UND INDANDIONE-(1,3) (XV)
KONDENSATION VON PHTHALSÄUREANHYDRID MIT NITRILEN DER
ARYLESSIGSÄUREN

P. Hrnčiar

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava

Durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Nitrilen der Arylessigsäuren bei einer Temperatur von 180—190 °C wurden (Cyanarylmethylen)phthalide hergestellt, bei Durchführung dieser Kondensation bei einer Temperatur von 225—235 °C wurden Arylmethylenphthalide hergestellt. Die Entstehung von Arylmethylenphthaliden erklärt man sich so, dass aus dem Nitril der Arylessigsäure durch das bei der Reaktion freiwerdende Wasser das Säureamid entsteht, das mit Phthalsäureanhydrid das Acylphthalimid bildet, welches sich zu Arylessigsäure und Phthalimid zersetzt. Die Arylessigsäure kondensiert hierauf mit Phthalsäureanhydrid zu Arylmethylenphthaliden. Diese Annahme erlangte durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit dem Amid der Phenyllessigsäure ihre Bestätigung.

LITERATÚRA

1. Hrnčiar P., Krasnec E., Furdík M., *Chem. zvesti* **10**, 12 (1956).
2. Hrnčiar P., *Chem. zvesti* **14**, 119 (1960).
3. Hrnčiar P., *Chem. zvesti* **16**, 96 (1962).
4. Gabriel S., *Ber.* **18**, 1264 (1885).
5. Gabriel S., Kornfeld L., Grunert C., *Ber.* **57**, 302 (1924).

6. Ščukina L. A., *Ž. obšč. chim.* **31**, 3041 (1961).
7. Mann W., *Ber.* **14**, 1645 (1881).
8. Adams R., Thal A., *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 1, 427. New York 1932.
9. Gabriel S., Michael A., *Ber.* **11**, 1017 (1878).
10. Blank O., *Ber.* **29**, 2373 (1896).

Do redakcie došlo 17. 12. 1962

Adresa autora:

Prom. chemik Pavol Hrnčiar, C. Sc., Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.