

**POLAROGRAPHISCHE
UND PRÄPARATIVE ELEKTROREDUKTION
VON 3'- UND 4'-SUBSTITUIERTEN DERIVATEN
DES BENZYLIDEN-1,3-INDANDIONS**

D. ZACHAROVÁ-KALAVSKÁ und A. PERJÉSSY

*Institut für analytische Chemie und
Institut für organische Chemie,
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 3. Oktober 1969

Die polarographischen Eigenschaften von zwölf 3'- und 4'-substituierten Derivaten des Benzyliden-1,3-indandions wurden studiert. Auf Grund eines Vergleichs des polarographischen Verhaltens dieser Verbindungen mit dem von verwandten Derivaten des 1,3-Indandions wurde festgestellt, daß die Benzyliden-1,3-indandione im Milieu von Britton-Robinson-Puffern mit pH 8–12 und in Alkalihydroxiden in einer einzigen vierelektronigen Stufe polarographisch reduziert werden. Durch präparative Elektroreduktion konnte erwiesen werden, daß die vierelektronige Reduktion der gleichzeitigen Reduktion der C=C- und einer C=O-Bindung entspricht. Als Produkte dieser Reduktion wurden 3'- und 4'-substituierte Derivate des 2-Benzyl-3-hydroxyindanons isoliert, deren Struktur mit Hilfe der Infrarotspektren bestätigt werden konnte. In Glycin- und anderen boratfreien Pufferlösungen werden die Benzyliden-1,3-indandione in zwei bis drei kathodischen Stufen reduziert, die der sukzessiven Reduktion der C=C- und C=O-Bindungen entsprechen. In diesen Medien wurde eine lineare Beziehung zwischen den Halbstufenpotentialen der ersten kathodischen Stufe und den σ -Konstanten der Substituenten festgestellt.

Dumpis und Mitarbeiter¹⁻⁴ unterwarfen Benzyliden-1,3-indandion und einige seiner Derivate einer selektiven Reduktion. Durch katalytische Hydrierung dieser Stoffe an Raney-Nickel, das durch Zusatz von Kaliumjodid teilweise vergiftet worden war, gewannen sie 2-Benzyl-1,3-indandione^{1,4}. Die gleichen Resultate¹ erhielten sie durch Reduktion mit Na₂S₂O₄. Die Hydrierung an Palladiumschwarz oder an Raney-Nickel bei normaler Temperatur führte zu 2-Benzyl-3-hydroxyindanon^{2,4}. Durch energische Hydrierung an Raney-Nickel bei der Temperatur von 65°C gewannen sie 2-Benzyl-1,3-indandiole³.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Benzyliden-1,3-indandione sind in der Literatur nicht beschrieben. In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit der Elektroreduktion des Benzyliden-1,3-indandions und seiner substituierten Derivate mit folgenden Substituenten: 4'-N(CH₃)₂, 4'-NH₂, 4'-OCH₃, 4'-CH₃, 3',4'-O₂CH₂, 3'-OH, 4'-Cl, 3'-Cl, 4'-CN, 3'-NO₂ und 4'-NO₂.

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthese der Derivate des Benzyliden-1,3-indandions

Die 3'- und 4'-substituierten Derivate des Benzyliden-1,3-indandions haben wir nach Zit.⁵ durch Kondensation von 1,3-Indandion mit dem betreffenden substituierten Benzaldehyd mit dem Unterschied dargestellt, daß wir als Katalysator Pyridin benützt haben. Die Substanzen wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt und durch Elementaranalyse sowie durch ihre Schmelzpunkte identifiziert, die in gutem Einklang mit den Literaturangaben⁶⁻¹⁰ stehen. Da in der Literatur bisher keine Angaben über 4'-Amino-, 4'-Methyl-, 3'-Hydroxy-, 3'-Chlor- und 4'-Cyanobenzyliden-1,3-indandion vorliegen, führen wir ihre Schmelzpunkte und analytischen Daten in Tabelle I an.

Darstellung von 2-Benzyl-3-hydroxyindanon durch präparative Elektroreduktion

Die Lösungen des Benzyliden-1,3-indandions und seiner Derivate der Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l in ca. $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ normaler NaOH-Lösung wurden unter Zugabe von 30 Vol.-% Aceton bzw. 40–50% Äthanol an einer großflächigen Quecksilberkathode in der in Arbeit¹¹ beschriebenen Einrichtung reduziert. Ein Einfluß der organischen Lösungsmittel auf den Mechanismus der Reduktion war ausgeschlossen. Parallel haben wir auch verdünnere Lösungen von $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l unter Verwendung des Potentiostaten Ple der Firma SVÚOM, Prag, der Reduktion unterworfen. Die Ionenstärke der Lösungen wurde durch Zugabe von KCl auf den Wert $\mu = 0,1$ eingestellt. Die präparative Reduktion wurde beim Potential von 1680 mV

TABELLE I

Schmelzpunkte und analytische Daten der neu synthetisierten Derivate des Benzyliden-1,3-indandions (I)

X	Summenformel	Mol.-Gew.	Smp., °C	Gefunden Berechnet	
				% C	% H
4'-NH ₂	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂	249,2	261–262	77,09 77,20	4,45 4,35
4'-CH ₃	C ₁₇ H ₁₂ O ₂	249,1	148–149	81,96 82,02	4,85 5,00
3'-OH	C ₁₆ H ₁₀ O ₃	250,2	227–228	76,79 77,30	3,99 4,02
3'-Cl	C ₁₆ H ₉ ClO ₂	268,7	167–168	71,52 72,26	3,34 3,25
4'-CN	C ₁₇ H ₉ NO ₂	259,2	233–234	78,75 78,30	3,47 3,58

(SKE) durchgeführt. Den Verlauf der präparativen Elektroreduktion sowie die übrigen polarographischen Messungen haben wir im Kalousek-Gefäß mit Hilfe des Polarographen LP 60 (Laboratorní přístroje, Prag) und des Schreibers EZ 2 der Empfindlichkeit 10^{-8} A/mm kontrolliert. Im Verlauf der Reduktion entfärbten sich die intensiv gelben Lösungen. Nach Beendigung der Reduktion haben wir die farblosen Lösungen durch Zugabe von verdünnter Salzsäure neutralisiert und die organischen Lösungsmittel aus ihnen bei vermindertem Druck abdestilliert. Die Reduktionsprodukte wurden mit Äther extrahiert. Die Substanzen wurden aus einem Gemisch von Kohlenstofftetrachlorid und Cyclohexan 1 : 1 kristallisiert. Die Schmelzpunkte und die Elementaranalysen der neu bereiteten Derivate des 2-Benzyl-3-hydroxyindanon sind in Tabelle II angegeben.

Spektralmessungen

Die Infrarotspektren der Derivate des 2-Benzyl-3-hydroxyindanon wurden mit dem Spektrophotometer UR20 der Firma Zeiss im Bereich von $850-1800\text{ cm}^{-1}$ und $2800-3800\text{ cm}^{-1}$ in Chloroformlösungen der Konzentration von $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l bei Küvettschichtdicke $\sim 0,01\text{ cm}$

TABELLE II

Schmelzpunkte und analytische Daten der neuen Derivate des 2-Benzyl-3-hydroxyindanon (*III*)

X	Summenformel	Mol.-Gew.	Smp., °C	Berechnet Gefunden	
				% C	% H
4'-N(CH ₃) ₂	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	281,3	134—137	76,83 76,20	6,80 7,08
4'-NH ₂	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	253,3	144—147	75,87 75,03	5,96 6,03
4'-CH ₃	C ₁₇ H ₁₆ O ₂	252,3	118—120	80,92 80,12	6,39 6,58
3', 4'-O ₂ CH ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	282,3	137—140	72,33 72,01	4,99 5,12
3'-OH	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254,3	118—119	75,57 75,89	5,54 5,69
4'-Cl	C ₁₆ H ₁₃ ClO ₂	272,7	124—127	70,49 70,13	4,80 5,12
3'-Cl	C ₁₆ H ₁₃ ClO ₂	272,7	134—137	70,49 71,09	4,80 5,03

gemessen. Die Wellenzahlsskala des Spektrophotometers wurde mit Hilfe des Polystyrol-Standardspektrums geeicht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Benzyliden-1,3-indandion und seine untersuchten Abkömmlinge, mit Ausnahme der Cyano- und Nitroderivate, werden in saurem Medium bis zu pH 5 polarographisch in einer einzigen, sehr gedehnten kathodischen Stufe reduziert, deren Höhe im Vergleich zu den in neutralem und alkalischem Milieu gewonnenen Stufen sehr klein ist. In Britton-Robinson-Puffern (im weiteren B-R) von pH 8–12 und in Lösungen von Alkalihydroxiden werden diese Verbindungen in einer einzigen, gut entwickelten Stufe reduziert, deren Höhe im Vergleich zu derjenigen der zweielektronigen kathodischen Stufe des 2-Benzoyl-1,3-indandions¹², bzw. anderer Derivate des 1,3-Indandions¹³, doppelt so groß ist; dies weist darauf hin, daß die Reduktion der Benzyliden-1,3-indandione vierelektronig ist. Die Zunahme des Halbstufenpotentials dieser Stufe pro pH-Einheit beträgt ca. 26 mV. Die Stufe hat diffusionsbedingten Charakter. Das Halbstufenpotential der Stufe ist praktisch unabhängig von der Art des Substituenten. Die kathodische Reduktion der Benzyliden-1,3-indandione im Bereich von pH 7,5–10,5 hängt beträchtlich von der Art des Mediums ab. Zum Beispiel in Glycinpuffern, bzw. in anderen Pufferlösungen, die keine Borsäure enthalten, werden diese Verbindungen in zwei bis drei kathodischen Stufen mit nahen Potentialen reduziert, deren Gesamthöhe einer sechselektronigen Reduktion entspricht. Mit weiterer pH-Zunahme werden die positiveren Stufen niedriger, bis sie schließlich verschwinden, und es bleibt nur die negativere Stufe zurück, die wir bereits beschrieben haben.

TABELLE III

Halbstufenpotentiale der ersten kathodischen Stufe der substituierten Benzyliden-1,3-indandionderivate (*I*) und σ -Konstanten der Substituenten

Halbstufenpotentiale in Glycinpufferlösungen von pH 9,5 bei Stoffkonzentration $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l mit Zusatz von 20 Vol.-% Äthanol gemessen. Ionenstärke auf den Wert $\mu = 0,1$ eingestellt. σ -Konstanten nach McDaniel und Brown²², für das 3'-OH-Derivat nach Jaffé²³.

Nr	X	σ	$E_{1/2}$, mV (SKE)
1	4'-O-CH ₃	-0,27	-1 315
2	4'-CH ₃	-0,17	-1 285
3	3',4'-O ₂ CH ₂	-0,16	-1 300
4	H	0,00	-1 265
5	3'-OH	0,00	-1 285
6	4'-Cl	0,23	-1 245
7	3'-Cl	0,37	-1 220

Wie aus Tabelle III hervorgeht, hängt das Halbstufenpotential der ersten Stufe der Benzyliden-1,3-indandione, die der Reduktion der C=C-Bindung entspricht, im Milieu von Glycinpuffern mit pH 9,5 vom Charakter des Substituenten ab. Korreliert man die Werte der Halbstufenpotentiale mit den σ -Konstanten der Substituenten, so erhält man folgende Ergebnisse

$$E_{1/2} = 0,1379(\pm 0,0159)\sigma - 1,2736 (\pm 0,0000), \quad r = 0,968,$$

wobei r der Korrelationskoeffizient ist. Für die 4'-N(CH₃)₂- und die 4'-NH₂-Derivate haben wir die Halbstufenpotentiale wegen der geringen Löslichkeit der Stoffe in den verwendeten Medien nicht gemessen.

Der Richtungskoeffizient dieser linearen Abhängigkeit ist mit dem Wert vergleichbar, der für die entsprechende Abhängigkeit der Ferrocen-Analogen der Chalkone¹⁴ bestimmt worden ist, für die in saurem Medium $\rho = 0,17$ gefunden wurde. Wie wir bereits angeführt haben, ist in B-R-Pufferlösungen von pH 8–12 das Halbstufenpotential der vierelektronigen Stufe unabhängig von der Art des Substituenten. In diesem Falle überlagern sich die polarographischen Stufen der C=C- und C=O-Bindungen, was durch eine scheinbare Unabhängigkeit des Halbstufenpotentials von den σ -Konstanten des Substituenten zum Ausdruck kommen kann.

Durch präparative Elektroreduktion der Benzyliden-1,3-indandione, die in verdünnteren oder konzentrierten Lösungen durchgeführt wurden, wie im experimentellen Teil angegeben ist, haben wir identische Produkte gewonnen. Die Anwesenheit von Luftsauerstoff hat keinen Einfluß auf die Reduktion. Die durch die Reduktion

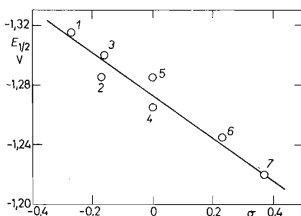


ABB. 1

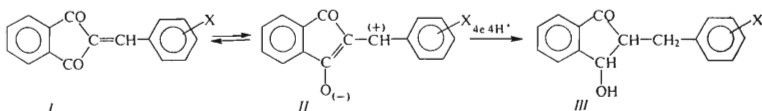
Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale der ersten kathodischen Stufe der Derivate des Benzyliden-1,3-indandions von den σ -Konstanten des Substituenten

Die Nummerierung der experimentellen Punkte stimmt mit der Nummerierung in Tabelle III überein.

gebildeten Stoffe unterliegen keinen Veränderungen und stellen die Endprodukte der so durchgeführten Reduktion dar. Als Produkte der Elektroreduktion der 3'- und 4'-substituierten Benzyliden-1,3-indandione erhielten wir unter den erwähnten Bedingungen 3'- und 4'-substituierte Benzyl-3-hydroxyindanone (Tab. II); dies bestätigt, daß auch an der großflächigen Quecksilberkathode so wie an der Quecksilbertropfenelektrode eine vierelektronige Reduktion unter gleichzeitiger Reduktion der C=C- und einer C=O-Bindung abläuft. Der Schmelzpunkt des von uns dargestellten 2-Benzyl-3-hydroxyindanons steht in sehr gutem Einklang mit dem Schmelzpunkt dieser Verbindung, die durch Hydrierung an Raney-Nickel nach Zit.² gewonnen wurde. Für 4'-Methoxy-2-benzyl-3-hydroxyindanon haben wir einen höheren Schmelzpunkt bestimmt, als in Arbeit² angegeben wird.

Auf den Infrarotspektren aller Derivate des 2-Benzyl-3-hydroxyindanons beobachtet man im Gebiet von $1700-1716\text{ cm}^{-1}$ starke Absorptionsbanden, die die Anwesenheit einer einzigen Carbonylgruppe im Indanon-Ring beweisen. Demgegenüber haben die ursprünglichen Benzyliden-1,3-indandione im Gebiet der Valenzschwingungen der C=O-Gruppen ein ausgeprägtes Dublett, das die 1,3-Indandionderivate charakterisiert. Bei den 2-Benzyl-3-hydroxyindanonen sind zum Unterschied von den Benzyliden-1,3-indandionen im Gebiet von $1580-1630\text{ cm}^{-1}$ keine stärkeren Absorptionsbanden zu beobachten, die der Valenzschwingung der aliphatischen C=C-Bindung entsprechen. Im Gebiet von $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ und $3200-3630\text{ cm}^{-1}$ treten Absorptionsbanden auf, die den Schwingungen der CH-, CH₂-, bzw. OH-Gruppen zugehören. Mit einem eingehenderen Studium der Infrarotspektren der Benzyliden-1,3-indandione und ihrer Reduktionsprodukte befassen wir uns in Arbeit¹⁵. Über die Eigenschaften und die Struktur der Reduktionsprodukte gibt auch das polarographische Verhalten in beträchtlichem Maß Auskunft, insbesondere im Vergleich mit dem polarographischen Verhalten des 2-Phenyl-3-hydroxyindanons, das wir als Modellsubstanz benutzt und in analoger Weise dargestellt haben¹³. 2-Benzyl-3-hydroxyindanon und seine Derivate weisen ebenso wie 2-Phenyl-3-hydroxyindanon im Milieu von pH 3-5 eine einzige, beträchtlich negative zweielektronige Stufe auf, deren Halbstufenpotential dem der zweiten Stufe des 2-Phenyl-1,3-indandions^{12,13} sehr nahe liegt.

Wie aus den Arbeiten¹⁶⁻²¹ bekannt ist, treten Stoffe von ähnlichem Typus im Augenblick der Reduktion in einer Form auf, die der Struktur II sehr nahe kommt.



Diese Struktur könnte auch die beobachtete Vertiefung der Farbe der untersuchten Stoffe in alkalischen Medien erklären.

Der Verlauf der Elektroreduktion der 3'- und 4'-substituierten Derivate des Benzyliden-1,3-indandions im Milieu von Britton-Robinson-Puffern von pH 8–12 und in Medien von Alkalihydroxiden kann wie folgt ausgedrückt werden:

Die Cyano- und Nitroderivate werden erst nach vorangehender Reduktion des Substituenten in dieser Weise reduziert.

LITERATUR

1. Dumpis T. T., Vanag G. J.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 141, 1093 (1961).
2. Dumpis T. T., Vanag G. J.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 142, 1308 (1962).
3. Dumpis T. T., Vanag G. J.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 142, 362 (1962).
4. Dumpis T. T., Rodovič I. R., Vanag G. J.: Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim. 1965, 733.
5. Dumpis T. T., Vanag G. J.: Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim. 1961, 241.
6. Vanag G. J.: *Cikličeskije β -Diketony*, S. 156. von Izd. Akad. Nauk Latv. SSR, Riga 1961.
7. Petrov V., Saper J., Sturgeon B.: J. Chem. Soc. 1949, 2136.
8. Smirnov E. A., Podorošskaja A. E.: Ž. Obšč. Chim. 39, 1373 (1969).
9. Ionescu M. V.: Bull. Soc. Chim. France 47, 210 (1930).
10. Wislicenus W., Kötzele A.: Ann. 252, 72 (1889).
11. Zelenský I., Zacharová-Kalavská D., Vrabcová V., Perjéssy A.: diese Zeitschrift 35, 644 (1970).
12. Zacharová-Kalavská D., Stankoviansky S., Zelenský I.: Chem. zvesti 23, 101 (1969).
13. Zacharová-Kalavská D.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
14. Toma Š.: Chem. zvesti 19, 703 (1965).
15. Perjéssy A., Zacharová-Kalavská D.: diese Zeitschrift 35, 3802 (1970).
16. Pasternak R.: Helv. Chim. Acta 31, 753 (1948).
17. Bezuglij V. D., Lavrušin V. F., Belous G. S.: Ž. Obšč. Chim. 35, 606 (1965).
18. Tiroufflet J., Laviron E., Dabard R., Komenda J.: Bull. Soc. Chim. France 1963, 857.
19. Tiroufflet J., Dabard R., Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1963, 1655.
20. Tiroufflet J., Laviron E., Metzger J., Boichard J.: diese Zeitschrift 25, 3277 (1960).
21. Geismann T. A., Friess S. L.: J. Am. Chem. Soc. 71, 3893 (1949).
22. McDaniel D. M., Brown H. C.: J. Org. Chem. 23, 420 (1958).
23. Jaffé H. H.: Chem. Rev. 53, 191 (1953).

Übersetzt von H. Bažantová.