

14. Cram D. J., Greene F. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 6005 (1953).
15. Dauben W. G., Fonken C. J., Noyce D. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2579 (1956).
16. Štrouf O., Vélé I.: Unpublished results.
17. Knoevenagel E., Fischer C.: *Ann.* 297, 185 (1897).
18. Skita A.: *Ber.* 42, 1627 (1909).
19. Brown H. C., Shoaf C. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1079 (1964).

Translated by Ž. Procházka.

## ELEKTROREDUKTION DER ENOLAT-ANIONEN DES 2-ACETYL- UND 2-BENZOYL-1,3-INDANDIONS

D.ZACHAROVÁ-KALAVSKÁ<sup>a</sup>, A.PERJÉSSY<sup>b</sup> und I.ZELENSKÝ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institut für analytische Chemie,*

<sup>b</sup> *Institut für organische Chemie,  
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 1. Juni 1970

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> haben wir das polarographische Verhalten von 2-Acetyl-1,3-indandion und 2-Benzoyl-1,3-indandion untersucht. In der vorliegenden Arbeit, die an jene anknüpft, befaßten wir uns mit der präparativen Elektroreduktion der Enolat-Anionen dieser Verbindungen, mit der Isolierung der Reduktionsprodukte und ihrem Strukturnachweis.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die präparative Elektroreduktion an einer großflächigen Quecksilberkathode bewerkstelligten wir mittels des in früheren Arbeiten<sup>2,3</sup> beschriebenen Verfahrens und Geräts unter Anwendung von Lösungen der untersuchten Stoffe der Konzentration  $1,2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l bzw. bei Schaltung mit dem Potentiostat Ple des Forschungsinstituts SVÚOM der Konzentration  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-4}$  mol in ca  $10^{-2} - 10^{-3}$  mol/l NaOH unter Verwendung von Kaliumchlorid zur Einstellung der Ionenstärke auf den Wert  $\mu = 0,1$ . Nach Beendigung der präparativen Reduktion wurde das bei der Elektroreduktion zur Erhöhung der Löslichkeit angewandte Aceton im Vakuum abdestilliert und die Reduktionsprodukte durch Extraktion mit Äther bzw. Chloroform isoliert. Nach Entfernung des Extraktionsmittels wurden die Reduktionsprodukte an einer Säule aus neutralem Aluminiumoxid (Brockmannaktivität II) gereinigt. Als Elutionsmittel wurden Benzol-Chloroform-Mischungen verwendet.

Die IR-Spektren der Reduktionsprodukte wurden mit einem Zeiss-Spektrophotometer, Modell UR-20, in Chloroformlösungen der Konzentration ca.  $6 \cdot 10^{-2}$  mol/l in Küvetten der Schichtdicke 0,08 mm im Spektralbereich  $800 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Zum Nachweis der intramolekularen Wasserstoffbindungen wurden die Spektren der Stoffe in Tetrachlormethan-Lösungen der Konzentration  $2 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-4}$  mol/l in Küvetten der Schichtdicke 0,01–10 cm gemessen.

Die polarographischen Messungen wurden mit dem Polarographen LP-60 unter Anwendung des Schreibers EZ-2 vorgenommen.

Das isolierte Reduktionsprodukt wurde elementaranalysiert, und um auszuschließen, daß Bildung eines Dimeren eingetreten war, wurde das Molekulargewicht mittels der Methode von Rast bestimmt.

Zum Nachweis des *cis*- $\beta$ -Dicarbonylsystems zogen wir die Bildung der roten Chelate mit Fe(III) heran und zum Nachweis des Indandion- $\beta$ -dicarbonylskeletts die Reaktion mit Alkalilauge unter Bildung farbiger Enolat-Anionen.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

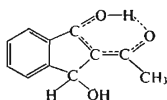
Wie wir in Arbeit<sup>1</sup> konstatiert haben, erregte die Frage der unterschiedlichen Elektroreduktion von 2-Acetyl- und 2-Benzoyl-1,3-indandion in basischem Milieu, wo diese Stoffe in Form der Enolat-Anionen reduziert werden<sup>1,4</sup>, unser Interesse. In diesen Milieus äußert sich das Acetyl-derivat polarographisch bloß durch eine einzige zweielektronige Stufe, das Benzoyl-derivat hingegen durch zwei Stufen. Im Verlauf der präparativen Elektroreduktion entfärbte sich allmählich die gelbe Lösung des Enolat-Anions der Substanz, wodurch die Bildung der 1,3-Indandionverbindung (d.i. Reduktion der Acylcarbonylgruppe) ausgeschlossen ist.

#### 2-Acetyl-1,3-indandion

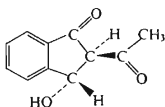
Bei Ausführung der Zweielektronenreduktion von 2-Acetyl-1,3-indandion und der Vierelektronenreduktion von 2-Benzoyl-1,3-indandion isolierten wir nach üblicher Aufarbeitung jeweils nur ein einziges Reduktionsprodukt. Das Reduktionsprodukt von 2-Acetyl-1,3-indandion ist eine feste gelbe Substanz, die sich in Lösungen von pH 2–8 polarographisch durch eine einzige kathodische Stufe äußert, deren Halbstepotential mit dem Halbstepotential der zweiten Stufe von 2-Acetyl-1,3-indandion identisch ist<sup>1</sup>. Die Verbindung reagiert mit Fe(III) unter Bildung von violettroten Chelaten und bildet nicht farbige Enolat-Anionen. Elementaranalyse des vorausgesetzten 2-Acetyl-3-hydroxy-1-indanons  $C_{11}H_{10}O_3$  (190,20) berechnet: 69,48% C, 5,30% H; gefunden: 69,60% C, 5,16% H. Im IR-Spektrum dieser Substanz beobachteten wir im Gebiet der C=O- und C=C-Valenzschwingungen drei starke Absorptionsbanden bei 1617, 1667 und 1717  $cm^{-1}$ . Es ist zu erwarten, daß, ähnlich anderen  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen<sup>5,6</sup>, auch 2-Acetyl-3-hydroxy-1-indanon in organischen Lösungsmitteln in einem Gleichgewichtsgemisch der beiden tautomeren Formen Ketoform  $\rightleftharpoons$  Enolform existieren wird. Ähnlich wie bei den 2-Acyl-1,3-indandionen<sup>7–9</sup> wird die Enolform durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbindung stabilisiert.

Die Absorptionsbande bei 1667  $cm^{-1}$  kommt der C=O-Valenzschwingung zu und die Bande bei 1617  $cm^{-1}$  der C=C-Valenzschwingung im Chelating der Enolform I. Diese Zuordnung steht im Einklang mit den Ergebnissen der Arbeiten<sup>7,8,10</sup>. Die Anwesenheit der chelierten Enolform I bestätigt eindeutig, daß im 2-Acetyl-1,3-indandion-Molekül die Carbonylgruppe des 1,3-Indandionrings und nicht die Carbonylgruppe des Acetylrests reduziert wird. Bei der Enolform selbst kann man unter Bezug auf die gegenseitige Orientierung der Hydroxy- und Acetylgruppe um die Ebene des Indanrings zwei Raumisomeren voraussetzen.

Von diesen beiden Isomeren ist lediglich das *cis*-Isomer (II) zur Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbindung zwischen der Hydroxylgruppe und der Carbonylgruppe des Acetylrests fähig. Die Aufspaltung der Absorptionsbande um 1717  $cm^{-1}$  charakterisiert die Valenzschwingung der freien und der durch eine intramolekulare Wasserstoffbindung gebundenen C=O-Gruppen in der *cis*-Struktur der Ketoform (II). Im Spektrum der Chloroformlösung der Verbindung der Konzentration  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$  mol/l beobachteten wir bei  $\sim 3610$   $cm^{-1}$  die Absorptionsbande der O—H-Valenzschwingung der freien Hydroxylgruppen und im Gebiet 3350–3550  $cm^{-1}$  eine

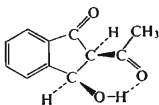


I



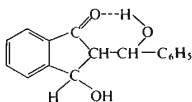
trans

III



cis

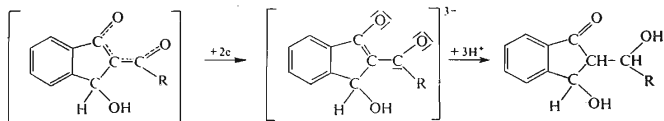
II



IV

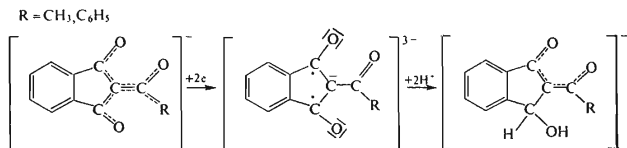
breite Bande der Valenzschwingung der gebundenen Hydroxylgruppen. Nach Aufhebung der intermolekularen Wasserstoffbindungen (durch Verdünnung der Tetrachlormethanolösung der Substanz auf die Konzentration ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l) verbleiben im Spektrum im Gebiet der O—H-Schwingungen drei markante Absorptionsbanden. Die Bande bei  $\sim 3610 \text{ cm}^{-1}$  kommt der Valenzschwingung der freien Hydroxylgruppen zu. Die Bande bei  $3480 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert die Valenzschwingung der durch eine intramolekulare Wasserstoffbindung gebundenen Hydroxylgruppen (II), wobei  $\Delta\nu(\text{OH}) = \sim 130 \text{ cm}^{-1}$ . Die Schulter an dieser Bande bei  $\sim 3330 \text{ cm}^{-1}$  entspricht wahrscheinlich der ersten Oberschwingung der C=O-Valenzschwingung. Problematisch ist aber die Zuordnung der dritten Absorptionsbande bei  $3540 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande läßt sich jedoch der Valenzschwingung der gebundenen Hydroxylgruppe zuordnen, wobei  $\Delta\nu(\text{OH}) = \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ . Das es sich um eine schwächere Wasserstoffbindung als im vorangehenden Fall handelt, setzen wir voraus, daß diese Bande der Valenzschwingung der Hydroxylgruppe in Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen des Benzolrings oder Chelatrings in Struktur (I) zukommt, ähnlich wie dies bei ( $\alpha$ -Hydroxy)äthylferrocen der Fall ist<sup>11</sup>. Die Anwesenheit der intramolekularen Bindung im Molekül der Verbindung führt zum Schluß, daß die Elektroreduktion der C=O-Gruppe praktisch stereospezifisch verläuft, und im Fall von 2-Acetyl-1,3-indandion ist

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



SCHEMA 1

das Reduktionsprodukt *cis*-3-Hydroxy-2-acetyl-1-indanon (*II*). Diese Tatsache steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten unserer vorangehenden Arbeiten<sup>12,13</sup>, in denen wir mittels präparativer Elektroreduktion von 2-Benzyliden-1,3-indandion-Derivaten 2-Benzyl-3-hydroxy-1-indanon-Derivate erhielten, die, wie wir nachwiesen<sup>13</sup>, Wasserstoffbindungen zwischen der Hydroxylgruppe und den  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Rings des Benzylrestes bilden, was auch die *cis*-Struktur dieser Verbindungen beweist.



SCHEMA 2

## 2-Benzoyl-1,3-indandion

Die Vierelektronenreduktion von 2-Benzoyl-1,3-indandion in basischen Lösungen ergab eine feste gelbe Substanz, die sich polarographisch durch eine kathodische Stufe äußert, deren Halbstufenpotential den Halbstufenpotentialen anderer 1-Indanonderivaten<sup>2</sup> analog ist. Die Verbindung bildet weder farbige Enolat-Anionen noch mit Fe(III) farbige Chelate. Elementaranalyse für das vorausgesetzte 2-( $\alpha$ -Hydroxybenzyl)-3-hydroxy-1-indanon C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (254,29) berechnet: 75,57% C, 5,54% H; gefunden: 75,69% C, 5,60% H.

Im IR-Spektrum dieser Substanz tritt im Gebiet 1600–1800 cm<sup>-1</sup> bloß eine starke komplexe Absorptionsbande um 1715 cm<sup>-1</sup> auf, die der Valenzschwingung der C=O-Gruppe im 1-Indanon-Grundskelett zukommt<sup>10</sup>. Zu vermerken ist, daß im Fall der Reduktion der C=O-Gruppen in 1- und 3-Stellung aus 2-Benzoyl-1,3-indandion als Reduktionsprodukt 1,3-Dihydroxy-2-benzoylindan entstehen würde. Die C=O-Valenzschwingungsbande einer solchen Verbindung müßte dann bei kleineren Frequenzen auftreten (um 1680–1690 cm<sup>-1</sup>) als bei den Acetophenonderivaten<sup>14,15</sup>. Die Abwesenheit starker Absorptionsbanden um 1600 und 1660 cm<sup>-1</sup> schließt die Existenz der chelierten Enolform aus und bestätigt die Reduktion von zwei Carbonylgruppen. Die Aufspaltung der C=O-Valenzschwingungsbande wird wieder durch die Anwesenheit freier und durch eine intramolekulare Wasserstoffbindung gebundener C=O-Gruppen in Struktur (*IV*) hervorgerufen.

Im Spektrum der Verbindung in Chloroformlösung der Konzentration  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$  mol/l beobachteten wir bei 3600 cm<sup>-1</sup> die Bande der O—H-Valenzschwingung der freien Hydroxylgruppen und im Gebiet 3350–3550 cm<sup>-1</sup> eine breite Bande der gebundenen Hydroxylgruppen. Den Nachweis für die intramolekulare Wasserstoffbindung im Gebiet der O—H-Valenzschwingungen haben wir wegen der sehr geringen Löslichkeit des 2( $\alpha$ -Hydroxybenzyl)-3-hydroxy-1-indanons in Tetrachlormethan nicht erbracht. Deshalb können wir auf Grund der angeführten Tatsachen die räumliche Orientierung der Hydroxyl- und  $\alpha$ -Hydroxybenzylgruppe bezüglich der Ebene des 1-Indanonoskeletts nicht eindeutig entscheiden.

Der Mechanismus der Elektroreduktion von 2-Acetyl- und 2-Benzoyl-1,3-indandion in basischen Lösungen läßt sich gemäß Schema 1 und 2 veranschaulichen.

Die angeführten Ergebnisse bestätigen die Schlüsse aus unserer vorangehenden Arbeit<sup>1</sup>.

*Doz. RNDr. P. Hrnčiar danken wir für wertvolle Hinweise zu dieser Arbeit.*

## LITERATUR

1. Zacharová-Kalavská D., Stankoviansky S., Zelenský I.: Chem. zvesti 23, 101 (1969).
2. Kalavská D.: *Dissertation*. Komenský-Universität, Bratislava 1969.
3. Zelenský I., Zacharová-Kalavská D.: Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Com., im Druck.
4. Stradyň J. P., Tutane I. K.: Ž. Obšč. Chim. 37, 1957 (1967).
5. Rao C. N. R.: *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, S. 184. Academic Press, New York — London 1963.
6. Vanag G. J.: *Cikličeskije β-diketony*, S. 44. Izd. Akad. Nauk. Latv. SSR, Riga 1961.
7. Gren E., Zelmen V. N., Grinvalde A. K., Krastin Z. N., Vanag G. J.: Izd. Akad. Nauk Latv. SSR 1965, 593.
8. Gren E., Zelmen V. N., Grinvalde A. K., Krastin Z. N., Vanag G. J.: Izd. Akad. Nauk Latv. SSR 1965, 600.
9. Zacharová-Kalavská D., Perjéssy A., Zelenský I.: diese Zeitschrift 35, 225 (1970).
10. Perjéssy A., Hrnčiar P.: diese Zeitschrift 35, 1121 (1970).
11. Trifan D. S., Weinmann J. L., Kuhn L. P.: J. Am. Chem. Soc. 79, 6566 (1957).
12. Zacharová-Kalavská D., Perjéssy A.: diese Zeitschrift 36, 1406 (1971).
13. Perjéssy A., Zacharová-Kalavská D.: diese Zeitschrift 35, 3802 (1970).
14. Traylor T. G., Ware J. C.: J. Am. Chem. Soc. 89, 2304 (1967).
15. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 245. Academic Press, New York 1964.

Übersetzt von M. Wichsová.

## PREPARATIVE ELECTROREDUCTION OF 1,3-INDANDIONE AND 2-PHENYL-1,3-INDANDIONE

D.ZACHAROVÁ-KALAVSKÁ<sup>a</sup>, I.ZELENŠKÝ<sup>a</sup> and A.PERJÉSSY<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Analytical Chemistry,

<sup>b</sup>Department of Organic Chemistry,  
Komenský University, Bratislava

Received June 22nd, 1970

Among the derivatives of 1,3-indandione 2-phenyl-1,3-indandione<sup>1-3</sup> and some of its derivatives<sup>4-8</sup> have been studied polarographically. In the paper by Tutane and Stradyň<sup>3</sup> it was demonstrated that the intermediary product of the two-electron reduction of 2-phenyl-1,3-indandione is an dienediol the life-time of which is 0.1 seconds. However, in the mentioned papers the isolation and the identification of the final products of the reduction has not been described.

In this paper we investigated the preparative electroreduction of 1,3-indandione and 2-phenyl-1,3-indandione, the isolation, and the identification of the final products of their two-electron electroreduction.

### EXPERIMENTAL

We carried out the electroreduction on a mercury-pool cathode in the manner described in papers<sup>9,10</sup>, using  $1.2 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}$  mol/l solutions of the investigated substances, or using