

Über die Nitrierung substituierter Indenone, 6. Mitt.: Struktur der Zwischenprodukte*

Von

B. Aleksiev, P. Nišanjan und I. Juchnovski

Aus dem Höheren Chemisch-technologischen Institut, Sofia 56

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. März 1969)

Die IR- und NMR-spektroskopische Untersuchung und die N-Bestimmung der mit rauch. HNO_3 und Stickoxiden entstandenen unbeständigen, farblosen intermediären Nitrierungsprodukte der 2,3-disubstituierten Indenone lassen sie als 2,3-Dinitro-2,3-disubstituierte Hydrindenone (7 und 8) erkennen.

Nitration of Substituted Indenones, VI: Structure of the Intermediate Products

The IR- and NMR-spectral investigations and the N-analyses of the unstable colourless intermediate products obtained by treatment of 2,3-disubstituted indenones with fuming nitric acid and nitric oxides showed that they are 2,3-dinitro-2,3-disubstituted hydrindenones (7 and 8).

Bei der Nitrierung 2,3-disubstituierter Indenone mit rauchender Salpetersäure und Stickoxiden entstehen meist farblose bzw. blaßgelbe Zwischenprodukte¹⁻⁵, die sich beim Schmelzen oder Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln leicht zersetzen, wobei einige wieder in die Ausgangs-

* 5. Mitt.: Armjanskij chim. J. [Erevan] **22**, 31 (1969).

¹ C. Ivanov und B. Aleksiev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **94**, 57 (1954).

² B. Aleksiev, C. Ivanov und I. Juchnovski, Dokl. Akad. Nauk SSSR **149**, 1315 (1963), **150**, 89 (1963).

³ B. Aleksiev und P. Nišanjan, C. r. Acad. bulg. Sci. **15**, 845 (1962), Chem. Abstr. **60**, 4067 (1964); **16**, 169 (1963), Chem. Abstr. **60**, 4065 (1964).

⁴ P. Nišanjan und B. Aleksiev, C. r. Acad. bulg. Sci. **19**, 623 (1966), Chem. Abstr. **65**, 15 177 (1966).

⁵ P. Nišanjan und B. Aleksiev, J. prakt. Chem. **311**, 130 (1969).

indenone, andere hingegen in die jeweiligen Nitroindenone übergehen. Auf Grund der Stickstoffanalyse (nach *Kjeldahl*) und der Untersuchung der Abbauprodukte sowie aus allgemeinen Überlegungen über den Ablauf der Nitrierung heraus nahmen wir an, daß diese Verbindungen substituierte 2-Nitro-3-hydroxy-hydrindenone (**1** und **2**) sind. Beim Nitrieren von Indenonen mit elektronegativen Substituenten am 2-Phenylrest

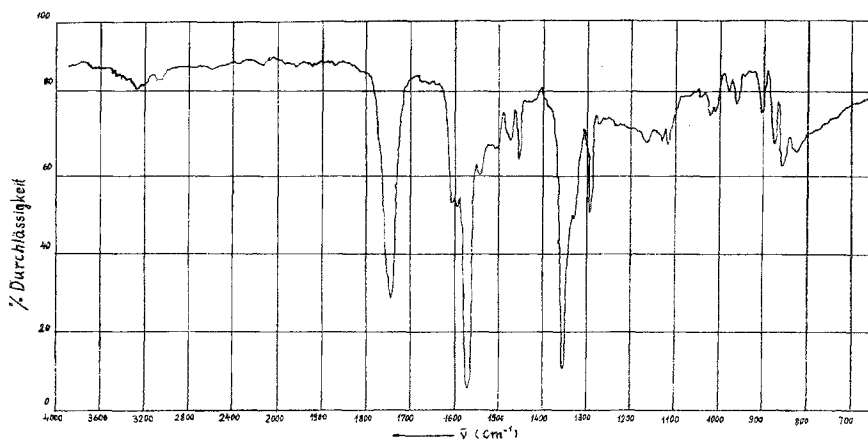


Abb. 1. IR-Spektrum von 2,3-Dinitro-3-phenyl-2-(4-nitro-phenyl)-hydrindenon-(1) in CHCl_3

fanden wir aber⁶ in den entstandenen Zwischenprodukten gegenüber den von **1** geforderten Werten noch ein weiteres Stickstoffatom je Hydrindenonrest (nach *Dumas*). Diese Tatsache veranlaßte uns zur erneuten Untersuchung der Struktur der Zwischenprodukte.

Die Untersuchungen führten wir an den durch Nitrieren¹⁻⁶ unterschiedlich substituierter Indenone erhaltenen Zwischenprodukten durch. Um Gewißheit zu erlangen, daß keine Gemische aus den Typen **1** und **2** vorlagen, nahmen wir die additive Nitrierung der Indenone unter milden Bedingungen¹⁻⁶ vor, welche die Entstehung von Hydrindenonen des Typs **1** gewährleisteten. Zu Produkten **2** (ohne jegliche Beimengung von **1**) gelangten wir auf demselben Wege unter Einsatz chromatographisch gereinigter Nitroindenone^{2, 3} als Ausgangsstoffe der Nitrierung. Die so erhaltenen Produkte (**2**) unterscheiden sich nicht von den durch unmittelbares Nitrieren der eingesetzten Indenone synthetisierten Proben.

Die farblosen Zwischenprodukte zeigten keine IR-Absorptionsbanden über 3100 cm^{-1} hinaus (CCl_4 , CHCl_3) (vgl. Abb. 1), was im Widerspruch zu den bislang für richtig gehaltenen Strukturen **1** und **2** steht. Daß die

⁶ B. Aleksiev und P. Nišanjan, Armjanskij chim. J. [Erevan] **22**, 31 (1969).

Hydroxylgruppe in den untersuchten Verbindungen fehlt, entnimmt man auch den NMR-Spektren (vgl. Abb. 2).

Die Carbonylgruppe sämtlicher untersuchter Verbindungen tut sich durch eine intensive Absorptionsbande im Bereich $1755\text{--}1742\text{ cm}^{-1}$ kund (vgl. Abb. 1), d. h. bei wesentlich höherer Frequenz als bei den

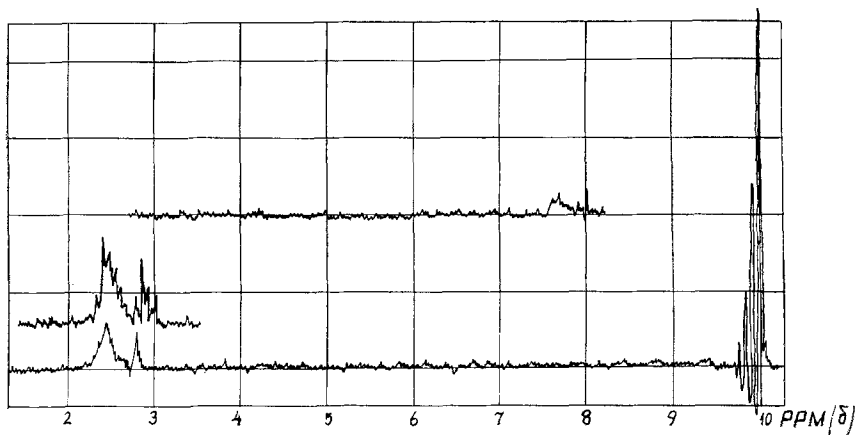


Abb. 2. NMR-Spektrum von 2,3-Dinitro-3-phenyl-2-(4-nitro-phenyl)-hydrindenon-(1) in CDCl_3

eingesetzten 2,3-disubstituierten Indenonen ($1715\text{--}1726\text{ cm}^{-1}$)⁷. Laut Lit.⁸ liegt die Frequenz der Carbonylgruppe für Indanon-(1) bei etwa 1710 cm^{-1} . Da die Substituenten an den entstandenen Hydrindenonen mit der Carbonylgruppe nicht konjugiert sind, müßte diese nahe 1710 cm^{-1} absorbieren. Andererseits steigern bekanntlich⁹ elektronegative Substituenten in α -Stellung zur Carbonylgruppe deren Absorptionsfrequenz erheblich. Da die CO-Bande der entstandenen Verbindungen um etwa 40 cm^{-1} höher liegt als die für die jeweiligen Hydrindenone zu erwartende, sollte also eine Nitrogruppe in α -Stellung zur Carbonylgruppe eingetreten sein. Auf das Vorliegen der Nitrogruppe in den farblosen Zwischenprodukten weist die recht intensive Bande der symmetrischen Schwingungen bei $1350\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ und der asymmetrischen bei $1570\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ hin. Nach allen diesen Tatsachen müssen die untersuchten Verbindungen α -Nitroketone sein.

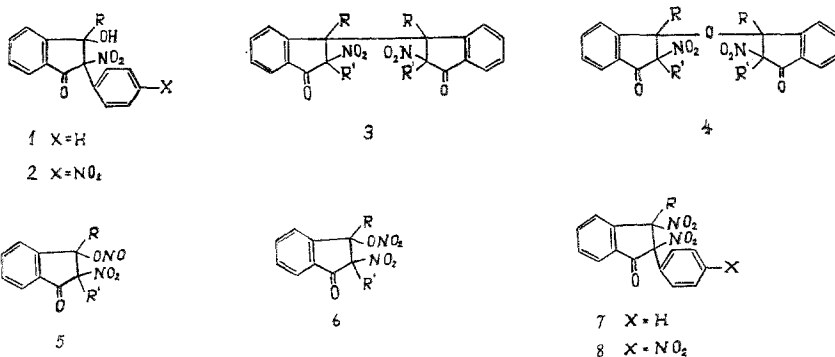
Beim Chlorieren einiger disubstituierter Indenone entstehen unter bestimmten Voraussetzungen durch Dehydro-dimerisierung zweier chlo-

⁷ C. Ivanov und I. Juchnovski, Ann. chim. techn. inst. [Sofia] **11**, Nr. 4, 1 (1964); Chem. Abstr. **65**, 12 084 (1966).

⁸ W. Schubert und W. Sweeney, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4172 (1955).

⁹ Chemical Applications of Spectroscopy, Ed. W. West, Interscience publ., New York 1956.

rierter Indenone nahezu farblose Produkte¹⁰. In Analogie dazu können in unserem Fall auch Strukturen des Typs **3** in Erwägung gezogen werden. Nicht ausgeschlossen ist auch die Möglichkeit der Molekülverdoppelung (zu **4**) durch eine bei der Abspaltung von H₂O aus **1** und **2** entstandene Ätherbrücke. Infolge der thermischen Unbeständigkeit der untersuchten Produkte verlief deren Molekulargewichtsbestimmung nach der *Rast*-Methode ergebnislos. Dagegen schließt die kryoskopische Bestimmung¹¹ an dem ziemlich stabilen farblosen Produkt², das durch additive Nitrierung von 3-Äthyl-2-(4-nitro-phenyl)-indenon anfiel, ungeachtet der unzulänglichen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, das Vorliegen von Dimeren (**3**, **4**) aus.



Wie bei den bisherigen Untersuchungen¹⁻⁵ lieferte die Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* etwa ein bzw. zwei Stickstoffatome pro Hydrindenonrest. Führten wir die Analyse nach *Dumas* durch, und zwar bei langsamem Erhitzen und unter Gewährleistung vollständiger Reduktion der entweichenden Stickoxide, so ergab sich ein Stickstoffgehalt, der zwei bzw. drei Stickstoffatomen pro Hydrindenonrest entsprach (Tab. 1). Diese Befunde zeigen, daß die Nitrogruppen der Zwischenprodukte labil sind, daher bei der Bestimmung nach *Kjeldahl* leicht abgespalten werden und infolgedessen nicht quantitativ erfaßbar sind. Eine analoge Unbeständigkeit, namentlich der 3-Stellung substituierter Hydrindenone, weisen auch die Halogenide auf^{12, 13}.

Es blieb noch die Frage offen, wie die zweite bzw. dritte Nitrogruppe der beiden Typen der farblosen Zwischenprodukte gebunden ist. Wie

¹⁰ R. de Fazi und F. Pirrone, Gazz. chim. ital. **60**, 227 (1930).

¹¹ B. M. Rybak, Analyse des Erdöls und seiner Produkte (russ.), S. 59, Gostoptechizdat, Moskau 1962.

¹² R. de Fazi und G. Berti, Gazz. chim. ital. **80**, 87 (1950); A. Banchetti, ebenda **81**, 419 (1951).

¹³ S. Carboni, Gazz. chim. ital. **81**, 219 (1951).

die Untersuchungen anderer Autoren¹⁴ ergaben, führt die Addition von Stickoxiden, meist Stickstoffdioxid und -tetroxid, zu Dinitroverbindungen oder Nitronitriten, die sich weiter zu Nitronitratem oxydieren bzw. zu Nitroalkoholen hydrolysieren. In unserem Fall können diese Produkte mit den Formeln **1** (**2**), **5**, **6** und **7** (**8**) beschrieben werden. Da in den letzten drei Fällen Elementaranalyse und IR-Spektren keine stichhaltigen Befunde erbringen würden, stellten wir Versuche zur Hydrolyse der gegebenenfalls vorliegenden Nitrit- bzw. Nitratgruppe an. Zu diesem Zweck wurden drei Lösungen der 2,3-Diphenyl-indenon in Tetrachlorkohlenstoff mit Stickoxiden bei Raumtemperatur gesättigt (Entfärbung!). Eine der so angesetzten Proben wurde anschließend IR-spektroskopisch untersucht, die zweite und die dritte erst nach längerem Durchschütteln mit schwerem bzw. gewöhnlichem Wasser. Die drei Spektren stimmten untereinander wie auch mit dem des betreffenden farblosen, nach Lit.^{1, 2} gewonnenen Produkts überein und zeigten keine OH-Bande. Somit scheiden die Strukturen **1** und **2** sowie die leicht in diese übergehenden **5** und **6** aus. Die Identität dieser Spektren sagt noch aus, daß beim Nitrieren unter diesen Bedingungen sich keine nennenswerten Nebenvorgänge abspielen, ja daß nicht einmal Übergänge wenig beständiger Nitroverbindungen in beständigere zu beobachten sind.

Tabelle 1. Analyse der farblosen Zwischenprodukte

Verbindungen 7 ^a		Bruttoformel	Molekulargewicht	N nach Dumas, in % (Mikroanalyse)	
R	X			gef.	ber.
C ₆ H ₅	H	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₅	374,3	7,70	7,48
C ₆ H ₅	NO ₂	C ₂₁ H ₁₃ N ₃ O ₇	419,3	10,10	10,02
p-H ₃ CC ₆ H ₄	H	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₅	388,4	7,36	7,22
p-H ₃ CC ₆ H ₄	NO ₂	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₇	433,4	9,90	9,70
m-H ₃ CC ₆ H ₄	NO ₂ ^b	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₇	433,4	9,48	9,70
p-BrC ₆ H ₄	H ^b	C ₂₁ H ₁₃ BrN ₂ O ₅	453,3	6,40	6,18
p-BrC ₆ H ₄	NO ₂	C ₂₁ H ₁₂ BrN ₃ O ₇	498,3	8,22	8,44
C ₂ H ₅	H	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₅	326,3	8,31	8,59
C ₂ H ₅	NO ₂	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₇	371,3	11,60	11,32
Cyclohexyl	H	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₅	380,3	7,60	7,37
Cyclohexyl	NO ₂	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₇	425,3	9,88	9,88
C ₆ H ₅ CH ₂	H ^b	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₅	387,4	7,00	7,23
C ₆ H ₅ CH ₂	NO ₂	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₇	432,4	9,60	9,71
2,3-Dinitro-2-methyl-3-phenyl-hydrindenon-(1)		C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,3	9,15	8,97

^a Die übrigen spektroskopisch analysierten farblosen Zwischenprodukte sind in ⁶ beschrieben.

^b Erstmals in der vorliegenden Arbeit dargestellt und beschrieben.

¹⁴ V. Perekalin und A. Sopova, Ungesättigte Nitroverbindungen (russ.), S. 11—18, 55, 153—157, Izd. „Chimija“, Moskau 1966.

Allein die Strukturen 7 und 8 erklären alle bisher festgestellten Eigenschaften der farblosen Zwischenprodukte.

Einige der untersuchten farblosen Zwischenprodukte erhielten wir durch Nitrieren mit Stickoxiden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure, Essigsäureanhydrid) in Ab- und Anwesenheit von Salpetersäure. In den IR-Spektren aller gebildeten Verbindungen offenbart sich in bezug auf den Indenring grundsätzlich ein und derselbe Derivatetyp. Dieselben Produkte fallen an auch bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Lösungsmitteln verschiedener Polarität, während reine Salpetersäure zu keinem Erfolg führt¹. Diese Tatsache berechtigt uns wohl, die additive Nitrierung an der Doppelbindung des Fünfrings der Indenone als einen nach dem radikalischen Mechanismus ablaufenden Vorgang zu betrachten.

Für die Elementaranalysen schulden die Verfasser Frau Dr. A. Valkova Dank und Anerkennung.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Spektrometer UR-10, Zeiss, Jena (1-mm-KBr-Küvette, Konzentration 0,4 bis 1 Gew.% in CCl_4 und CHCl_3). Die Eichung des Apparates erfolgte mit Polystyrolfolie.

Zur Messung der NMR-Spektren in Deuteriochloroform benutzten wir das Spektrometer Jeol, C-60 S, 60 MHz, innerer Standard *TMS*.

Gewinnung der intermediären Nitrierungsprodukte

a) Durch die Lösung von 0,100 g substit. Indenon in CCl_4 werden bei 0—20° etwa 30 Min. trockene Stickoxide (erzeugt nach²) geblasen (Entfärbung der Lösung). Nach 4stdg. Stehenlassen wird das Lösungsmittel im Vak. verdampft und der Rückstand in kaltem Benzol aufgenommen. Die mit dem zweifachen Volumen Petroläther erhaltenen farblosen Kristalle schmelzen uncharakteristisch bei 100—140° unter stürmischer Zersetzung und Entweichung rötlichbrauner Stickoxide.

b) In einer anderen Versuchsreihe ließen wir nach Durchblasen von Stickoxiden (wie vorstehend) kurze Zeit trockene Luft durchperlen, um die gelösten Stickoxide zu entfernen. Nach Zusatz von 5 ml destill. oder schwerem Wasser wurde 1 Stde. (bei einigen Versuchen bis zu 12 Stdn.) geschüttelt. Das Wasser wurde entfernt, die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und dann spektroskopisch untersucht.

c) In 20 ml Ac_2O wurden 0,250 g substit. Indenon wie bei a) und b) mit Stickoxiden umgesetzt, daraufhin in Wasser geschüttelt, mit Äther extrahiert und wie bei² weiter behandelt. Die Kristallisation erfolgte in der Kälte aus Benzol/Petroläther. Über die Stickstoffanalysen der so gewonnenen Produkte gibt die Tabelle Auskunft.

Die dreimalige Molekulargewichtsbestimmung von 2,3-Dinitro-3-äthyl-2-(4-nitro-phenyl)-hydrindenon-(1) in Benzollösung nach¹¹ ergab folgende Werte: 289, 318 und 299 (ber. 371,3, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7$).