Polarographisches Studium einiger 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions

D. ZACHAROVÁ-KALAVSKÁ, S. STANKOVIANSKY und I. ZELENSKÝ

Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1

Eingegangen am 6. September 1968
In revidierter Form am 5. November 1968

Es wurde das polarographische Studium des 2-Acetyl-, 2-Propionyl- und 2-Benzoylindan-1,3-dions durchgeführt. Durch Benutzung des 2-Phenylindan-1,3-dions und des Ninhydrins als Stoffe, deren Mechanismus der polarographischen Reduktion in der Literatur klargestellt ist, wurden die polarographischen Stufen identifiziert. Auf Grund coulometrischer Messungen der Anzahl der Elektronen, die sich an der kathodischen Reduktion beteiligen, wurde die polarographische Reduktion der 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions im sauren und neutralen Milieu interpretiert. Mit Hilfe eines Vergleichs der unterschiedlichen polarographischen Reduktion des 2-Acetylindan-1,3-dions und des 2-Benzoylindan-1,3-dions, sowie auf Grund des Vergleichs mit der Reduktion des 2-Phenylindan-1,3-dions wurde die Reduktion der Enolat-Anionen der 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions im basischen Milieu erklärt.

Polarographic investigation of 2-acetyl-, 2-propionyl- and 2-benzoylindan-1,3-dione was carried out. Using 2-phenylindan-1,3-dione and ninhydrine as substances whose mechanism of polarographic reduction is explained in literature, we identified the polarographic waves. On the basis of additional coulometric measurements of the number of electrones participating in the cathodic reduction, the polarographic reduction of 2-acyl derivatives of indan-1,3-dione in acidic and neutral medium was interpreted. With the aid of comparison of polarographic reductions of 2-acetylindan-1,3-dione and 2-benzoylindan-1,3-dione and on the basis of comparison with the reduction of enolate anions of 2-acyl derivatives of indan-1,3-dione in basic medium was attempted.

Mit dem Studium der polarographischen Reduktion des 2-Phenylindan-1,3-dions und dessen *p*-substituierten Derivate befassen sich die Arbeiten [1—4]. 2-Phenylindan-1,3-dion wird im sauren Milieu bis zu pH 2 in einer zweielektronigen Stufe reduziert. In Milieus mit höherem pH wird dieser Stoff in zwei zweielektronigen Stufen reduziert, die mit einem weiteren Anwachsen des pH infolge Dissoziation verschwinden. Im basischen Milieu kommt 2-Phenylindan-1,3-dion durch eine negative zweielektronige Stufe zum Ausdruck, die der Reduktion des Enolat-Anions zugehörig ist. *Tutane* und *Stradyň* [4] erbrachten den Nachweis, daß die erste zweielektronige Stufe der Reduktion des 2-Phenylindan-1,3-dions zum 2-Phenyl-1-hydroxy-3-indanon über das unbeständige Endiol-Zwischenprodukt entspricht. *Holleck* [5] lieferte den Beweis, daß Ninhydrin im schwachsauren Milieu nur zwei polarographisch aktive Carbonylgruppen aufweist. Im basischen Milieu lagert sich die

Carbonylgruppe in Stellung 2 nach einer vorhergehenden Dehydratation in Stellung 1 um und wird somit polarographisch aktiv. Ninhydrin wird in diesem Milieu durch insgesamt sechs Elektronen zu Indantriol reduziert.

2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions wurden bisher keinem polarographischen Studium unterworfen. Im Vergleich mit anderen Derivaten des Indan-1,3-dions sind Angaben über 2-Acyl-indan-1,3-dione in der Literatur nur spärlich vertreten. Es bleibt die Frage offen, welche der Carbonylgruppen dieser Derivate die besten Voraussetzungen zu den Kondensationsreaktionen [6] und [7] aufweist. Gleicherweise verbleibt auch jene Frage unbeantwortet, welche der Carbonylgruppen sich am leichtesten reduzieren wird und was für einen Einfluß ein aliphatischer, resp. aromatischer Substituent auf die erwähnte Reduktion ausüben wird.

Experimenteller Teil

Die dem Studium unterzogenen 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions wurden gemäß [8] hergestellt. Die Ultrarotspektren der erhaltenen Produkte waren in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die in den Arbeiten [9, 11] angegeben wurden.

Die polarographischen Messungen haben wir auf einem Polarographen Heyrovský Typ LP 55 mit einem Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-9} A/mm/m, in einem Gefäß nach Kalousek mit Doppelmantel für die Temperierung mit Wasser unter Verwendung eines Thermostaten Wobser U 8 durchgeführt. Als Indikationselektrode wurde eine Quecksilbertropfelektrode benutzt, die bei einer Quecksilberniveauhöhe von 36 cm eine Tropfzeit von 3,5 s und eine Quecksilberausflußgeschwindigkeit von 2,75 mg Hg/s hatte. Als Bezugselektrode wurde eine gesättigte Kalomelelektrode verwendet. Der Verlauf der kathodischen Reduktion wurde im Milieu von Britton—Robinson Acetat-, Phosphat- und Glycin-Pufferlösungen verfolgt. Das pH der Lösungen wurde mit dem pH-Meter PHM4b der Fa. Radiometer mit Hilfe der Glaselektrode G 202 C und der Kalomelelektrode K 100 gemessen. Die Ionenstärke der Lösungen wurde mittels Kaliumchlorid auf den Wert 0,1 eingestellt. Die Temperatur bei sämtlichen Messungen betrug 20° ± 0,1°C.

Ergebnisse und Diskussion

Das Studium der kathodischen Reduktion des 2-Acetylindan-1,3-dions (weiterhin AI), des 2-Propionylindan-1,3-dions (weiterhin PI) und des 2-Benzoylindan-1,3--dions (weiterhin BI) in verschiedenen Arten von Pufferlösungen hat gezeigt, daß Bor-

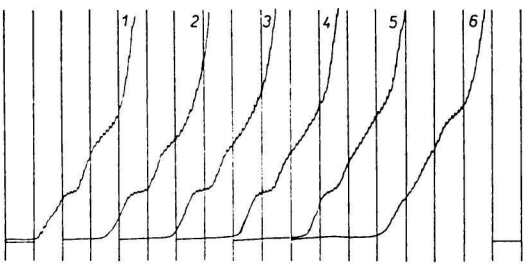


Abb. 1. Polarographische Reduktion von BI in Britton—Robinson Puffern.
1. pH 1,84; *2.* pH 2,72; *3.* pH 3,40; *4.* pH 4,18; *5.* pH 5,15; *6.* pH 6,47.
Konz. 3,3 . 10^{-4} M, 33,3 Vol.% Äthanol, Kurvenbeginn −400 mV gegen die GKE, 200 mV/absc., Galv.-Empf. 1/30.

säure, welche Boratkomplexe bildet, auf die Reduktion einen ungünstigen Einfluß ausübt. Der Grenzstrom jener Stufen, die den einzelnen Zwischenstufen der Reduktion zugehören, weist bei allen drei dem Studium unterworfenen 2-Acyl-Derivaten des Indan-1,3-dions einen diffusen Charakter auf. Der diffuse Charakter der Grenzströme wurde durch Bestimmung der Abhängigkeit der Höhe der Stufen von der Konzentration, von der Quecksilberniveauhöhe und von der Temperatur überprüft.

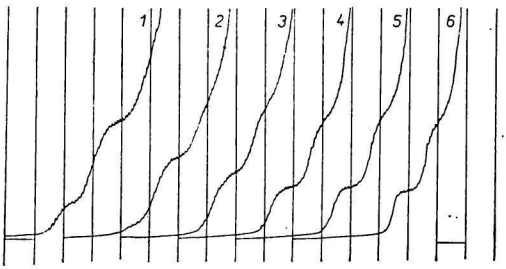


Abb. 2. Polarographische Reduktion von BI in Britton—Robinson Puffern.
1. pH 7,33; *2.* pH 8,42; *3.* pH 9,25; *4.* pH 10,20; *5.* pH 11,30; *6.* 0,1 N-NaOH.

Das polarographische Verhalten von AI und PI ist nahezu gleich. Wie wir im weiteren ersehen werden, weist AI und PI nur zwei polarographisch aktive Carbonylgruppen des Indanrings auf. Beim BI ist auch die Carbonylgruppe der Seitenkette polarographisch aktiv.

Im sauren Milieu bis zu pH 2,3 kommt AI und PI durch eine polarographische Stufe zum Ausdruck, die im Vergleich mit 2-Phenylindan-1,3-dion gleich hoch ist. Nach coulometrischen Messungen ist dies eine zweielektronige Reduktionsstufe. Diese Stufe ist in zwei einelektronige Stufen geteilt. BI wird in diesen Milieus in zwei zweielektronige Stufen reduziert, von denen die erste noch deutlicher in zwei einelektronige Stufen geteilt ist, eine Erscheinung, die beim 2-Phenylindan-1,3-dion nicht wahrgenommen wird (Abb. 1 und 2).

Im Milieu mit pH 2,3—3,4 werden sämtliche drei Derivate in zwei Stufen reduziert. Eine dritte Stufe läßt sich nur beim BI im Milieu mit pH 3,4—6,4 beobachten. Infolge des Zunehmens der dissoziierten Form der Stoffe sind im Milieu mit pH 4—8 die kathodischen Stufen verzogen und sie fließen zusammen. Im basischen Milieu von pH 9 beginnend gelangen nur die entsprechenden Enolat-Anionen dieser Stoffe zur Tropfelektrode. In diesem Milieu werden AI und PI in nur einer zweielektronigen Stufe, und BI in zwei zweielektronigen Stufen reduziert.

Aus den Ergebnissen den polarographischen Messungen im sauren Milieu geht hervor, daß die erste Stufe des AI, PI und BI einer zweielektronigen Reduktionsstufe der Carbonylgruppen des Indanrings zum zugehörigen Endiol entspricht, analog wie im Falle des 2-Phenylindan-1,3-dions [4]. Falls man nämlich den Wert des Halbstufenpotentials dieser Stufe mit den Werten des Halbstufenpotentials der ersten Stufe des Indan-1,3-dions, resp. des 2-Phenylindan-1,3-dions vergleicht, so kann man feststellen, daß die Werte der Halbstufenpotentiale von AI, PI und BI nahe und gegenüber dem Indan-1,3-dion zu positiveren Werten verschoben liegen. Gesetzt den Fall, daß die Reduktion an der Carbonylgruppe der Seitenkette ihren Anfang nähme, wäre es notwendig zu erwarten, daß der Wert des Halbstufenpotentials der zweiten Stufe des AI, PI und BI gleich sein und um ca. 200 mV zu positiveren

Tabelle 1

Halbstufenpotentiale der in das Studium einbezogenen 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions und einiger diesen nahestehenden Derivate des Indans

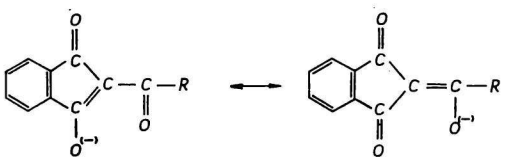
Verbindung	pH 3,4 (Acetat-Pufferlösung)		pH 10,5 (Britton—Robinson Pufferlösung)	
	1. Stufe mV	2. Stufe mV	1. Stufe mV	2. Stufe mV
Ninhydrin	—850	—1082	—1080	—1395
BI	—825	—1035	—1400	—1650
PI	—843	—1175	—1400	—
AI	—843	—1200	—1400	—
2-Phenylindan-1,3-dion	—887	—1245	—1520	—
Indan-1,3-dion	—904	—1322	—1520	—

Die in dieser Tabelle angeführten Werte der Halbstufenpotentiale wurden gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen.

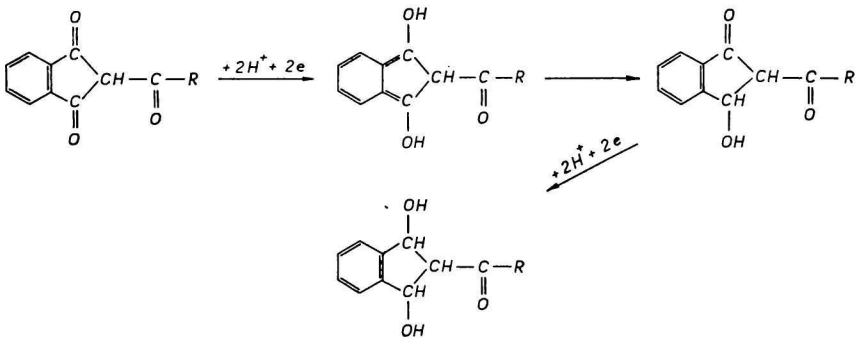
Werten verschoben sein müßte, damit er dem Werte des Halbstufenpotentials der ersten Stufe des Indan-1,3-dions entspräche. Aus dem Angeführten wird es offensichtlich, daß die zweite zweielektronige Stufe der 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3--dions der Reduktion zum 2-Acyl-indan-1,3-diol zugehörig ist (Tabelle 1).

Vergleicht man das polarographische Verhalten des AI, PI, BI und 2-Phenylindan-1,3-dions im basischen Milieu, so kann man feststellen, daß AI und PI in gleicher Weise wie 2-Phenylindan-1,3-dion durch eine zweielektronige Stufe zum Ausdruck gelangen, wohingegen BI in zwei zweielektronige Stufen reduziert wird. Im Hinblick darauf, daß im basischen Milieu der Wert des Halbstufenpotentials der ersten Stufe von AI, PI und BI praktisch gleich ist, erscheint es sehr wahrscheinlich, daß der Mechanismus der zweielektronigen Reduktion in sämtlichen Fällen der gleiche ist und daß diese Stufe der Reduktion der Carbonylgruppen des Indanrings zum entsprechenden Hydroxyderivat zugehörig ist. Zur Erklärung der Tatsache, daß das Enolat-Anion des BI, zum Unterschied vom Enolat-Anion des AI und PI, in zwei zweielektronigen Stufen reduziert wird, ergibt sich die Notwendigkeit, sich zur Struktur der Enolat-Anionen zu äußern. Auf Grund der Arbeiten [9—11] kann man die Struktur der Enolat-Anionen der 2-Acyl-Derivate des Indan--1,3-dions durch die Strukturen *I* und *II* veranschaulichen:

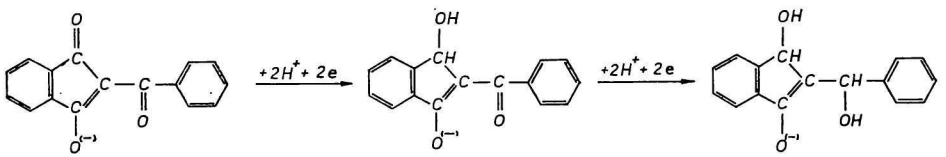
Gemäß der Art der Reaktion, resp. der Reaktionsbedingungen kann bei der Reaktion jene Struktur des Stoffs zur Geltung gelangen, die mehr zur Struktur *I* oder *II*



I *II*



gelegen ist. Aus unseren polarographischen Ergebnissen geht hervor, daß sich im basischen Milieu an der Quecksilbertropfelektrode jener Stoff reduziert, der eine Struktur aufweist, die der Struktur *I* nahekommt. Würde man nämlich dem Stoff die Struktur *II* zubilligen, dann würde AI und auch BI gleichfalls zwei polarographisch aktive Carbonylgruppen aufweisen, die analog wie im Falle des 2-Isonitrosoindan-1,3-dions [12] in einer vierelektronigen Stufe reduziert würden. Auf Grund unserer Ergebnisse können wir also den Verlauf der polarographischen Reduktion im sauren Milieu für sämtliche drei diesem Studium unterzogenen Derivate durch das Schema 1 ausdrücken. Die polarographische Reduktion des Enolat-



-Anions bringt Schema 2 zum Ausdruck. Die polarographische Reduktion der Enolat-Anionen des AI und des PI verläuft sinngemäß wie beim BI, aber nur in die erste Stufe.

Wir danken Herrn Doz. RNDr. P. Hrnčiar CSc. für das Interesse, das er unserer Arbeit entgegengebracht hat, ebenso für die wertvollen Bemerkungen zu unserem Manuskript.

Literatur

1. Stradyň J. P., Tutane I. K., Vanag G. J., *Ž. Anal. Chim.* **20**, 1239 (1965).
2. Tutane I. K., Stradyň J. P., *Ž. Obšč. Chim.* **37**, 1962 (1967).
3. Stradyň J. P., Tutane I. K., *Ž. Obšč. Chim.* **37**, 1956 (1967).
4. Tutane I. K., Stradyň J. P., *Elektrochimija* **4**, 398 (1968).
5. Holleck L., Lehmann O., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 4024 (1965).
6. Zelmen V. N., Vanag G. J., Stunda I. A., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR* **8**, 75 (1958).

7. Braun R. A., Moscher W. A., *J. Amer. Chem. Soc.* ***80***, 3048 (1958).
8. Schwerin E., *Ber.* ***37***, 107 (1894).
9. Vanag G. J., *Cikličeskije β-diketony*, S. 47—75. Izdatelstvo Akademii Nauk Latvijskoj SSR, Riga 1961.
10. Gren E., Zelmen V. N., Grinwalde A. K., Krastin Z. N., Vanag G. J., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR* ***15***, 593 (1965).
11. Gren E., Zelmen V. N., Grinwalde A. K., Krastin Z. N., Vanag G. J., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR* ***15***, 600 (1965).
12. Zelenský I., Stankoviansky S., Zacharová-Kalavská D., Košturiak A., *Chem. Zvesti* ***23***, 94 (1969).

Übersetzt von K. Ullrich