

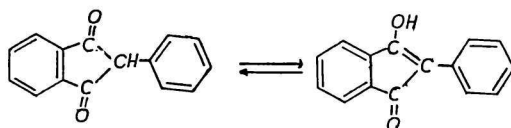
O FTALIDOCH A INDANDIÓNOCH-(1,3) (VIII)
MEERWEIN—PONNDORFOVA REDUKCIA
2-(*p*-X-ARYL)-INDANDIÓNOV-(1,3) A JEJ POLAROGRAFICKÉ
HODNOTENIE

P. HRNČIAR, V. PODANÝ

Katedra organickej chémie a biochémie a Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

H. Lund vo svojej práci [1] uvádza, že Meerwein—Ponndorfova redukcia sa nedarí pri takých ketónoch, pri ktorých ľahko vzniká enol-forma. Pri takýchto ketónoch sa v reakčnom prostredí tvoria enoláty hlinité, ktoré sa nedajú redukovať a obyčajne sa z reakčného prostredia vylučujú ako nerozpustné zlúčeniny.

Pokračujúc v štúdiu ftalidov a indandiónov-(1,3), zaoberali sme sa v tejto práci Meerwein—Ponndorfovou redukciou 2-arylindandiónov-(1,3), pretože i pri týchto látkach sa viac alebo menej prejavuje možnosť keto-enol tautomerie (schéma 1).



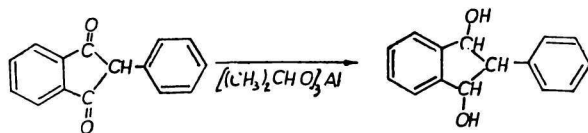
(1)

Schéma 1.

Prvým našim krokom v tejto štúdií bolo konštatovanie, že kým pri indandióne-(1,3) Meerwein—Ponndorfova redukcia neprebíha v podmienkach uvedených v experimentálnej časti, 2-arylindandióny-(1,3) sa na príslušné alkoholy dajú touto metódou redukovať bez ťažkostí. V prípade indandiónu-(1,3) pri redukcii už po niekoľkých minútach reakcie vzniká s prítomným izopropylátom hlinitým príslušný hlinitan indandiónu v súhlase s uvedenou prácou [1].

Ďalším našim krokom pri štúdiu redukcie 2-arylindandiónov-(1,3) sa zistilo, že pri redukcii sa obidve ketoskupiny redukujú súčasne. Nepodarilo sa nám zachytiť produkt so zredukovanou len jednou skupinou, hoci za tým účelom sme menili množstvo izopropylátu hlinitého i reakčnú dobu. Po vykonaní týchto pokusov sme získali buď zmes nezreagovaného 2-fenylindandiónu-(1,3) a 2-fenylindandiolu-(1,3) (obr. 1, krivka 5, 6), alebo pri optimálnych pod-

mienkach 2-fenylindandiól-(1,3) (schéma 2). Prehľad o výťažkoch v závislosti od času a množstva katalyzátora podáva tab. 3.



(II)

Schéma 2.

Na základe našich pokusov sa ukázalo, že pre optimálny priebeh reakcie postačí mólekvivalent *izopropylátu hlinitého* v nadbytku.

Okrem redukcie 2-fenylindandiónu-(1,3) sme vykonali aj redukciiu *p*-halogén substituovaných 2-fenylindandiónov-(1,3) a 2-metyl-2-fenylindandiónu-(1,3). Vplyv substituentov na priebeh redukcii sa neprejaví a redukcii pri týchto derivátoch prebehne normálne podľa podmienok vypracovaných pre redukciiu 2-fenylindandiónu-(1,3).

Pre identifikáciu a vyhodnotenie výsledných produktov redukcii sme namiesto dosiaľ používaných spôsobov (stanovenie aktívneho vodíka, acylácia) použili polarografickú metódu.

Látkam obsahujúcim ketonickú skupinu sa v polarografickej literatúre venovalo mnoho pozornosti [2—4]. Samotným polarografickým štúdiom niektorých derivátov indandiónov sa zaoberali jednak W. Ostrowski a spolupracovníci [5], jednak pracovníci Katedry analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave [6]. Zistilo sa, že 2-*p*-X-fenylindandióny dávajú v tlmivých roztokoch charakteristické polarografické vlny (obr. 1 a 2), kým indandioly sú polarograficky inaktívne (obr. 3). Táto vlastnosť produktov redukcii dala nám možnosť polarograficky sledovať priebeh reakcie.

Experimentálna časť syntetická

Príprava 2-(*p*-X-fenyl)-indandiolu-(1,3)

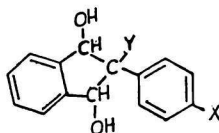
(X = H, F, Cl, Br a J)

Do 250 ml banky s guľatým dnom, opatrenej Vigreuxovou kolónou, dá sa 0,05 mólu 2-fenylindandiónu-(1,3) a 0,06 *izopropylátu hlinitého* v 150 ml *izopropylalkoholu*. Zmes sa za mierneho refluxu zahrieva 3—3 ½ hodiny, pričom sa pomaly vypúšťa zmes *izopropylalkoholu* a vzniknutého acetónu (3—4 kvapky za jednu minútu). Bod varu refluxovanej reakčnej zmesi, ktorý sa pri redukcii pohybuje od 79 °C do 81,5 °C, po ukončení reakcie stúpne na bod varu *izopropylalkoholu*.

Po skončení reakcie sa reakčná zmes vyleje do 250 ml HCl zriedenej 1 : 1. Vylúčená

zrazenina sa odsaja a prekryštaluje z benzénu. Charakteristika pripravených indandiolov-(1,3) je uvedená v tab. 1.

Tabuľka 1



X	Y	M	B. t. Kofler	C %		H %		X %		Výťažky %
				teore- ticky	zis- tené	teore- ticky	zis- tené	teore- ticky	zis- tené	
H	H	226	160—161	79,64	79,51	6,23	6,11			95
F	H	244	149—152	73,78	73,65	5,35	5,18			96
Cl	H	260	156—157	69,15	68,97	5,02	4,81	13,60	13,71	94
Br	H	305	168—171	59,05	58,76	4,28	4,00	26,18	26,1	91
J	H	352	185—187	51,19	51,38	3,71	3,54	36,16	36,25	90
H	CH ₃	240	132—134	79,95	79,87	6,70	6,92			98

Experimentálna časť polarografická

Aparatúra

Pracovalo sa na Heyrovského polarografe typu V 301 v obvyklom zapojení s Kalouskovou nádobkou a s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. pH hodnoty použitých roztokov sa premerali na pH-metri fy Rádiometer. Kapilára mala pri výške rezervoára $h = 76$ cm, dobu kvapky $t = 3,1$ sek. a prietokovú rýchlosť $m = 2,4$ mg/sek.

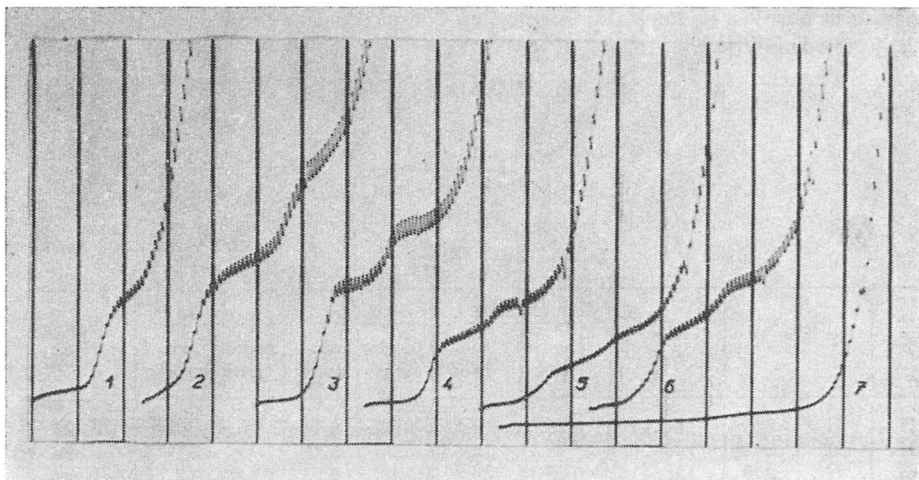
Roztoky

Použili sa tlmivé roztoky podľa Britton—Robinsona. Zásobné roztoky všetkých skúmaných látok v koncentrácii $5 \cdot 10^{-3}$ M sa pripravili rozpustením potrebného množstva látky v čistom etanole. Použitá chemikálie boli čistoty p. a.

Pri polarografickom stanovení sa do Kalouskovej nádoby vždy odpipetovalo 10 ml tlmivého roztoku, 4 ml príslušného derivátu a 4 ml čistého etylalkoholu. Etanol sa pridal z toho dôvodu, aby zvýšil rozpustnosť indandiónov v kyslej oblasti, kde sú pomerne ťažko rozpustné vo vodných roztokoch. Po 5 minútovom prebublání prúdom dusíka sa zaznamenali polarografické vlny pri vhodnej citlivosti. Postup redukcie sa sledoval pridávaním reakčných produktov do Britton—Robinsonovho tlmivého roztoku pri pH = 5,5, prípadne 11,9 a záznamom polarografických kriviek.

Prehľad výsledkov

Polarografická redukcia indandiónov-(1,3) v kyslom prostredí prebieha v dvoch dvoj-elektrónových vlnách (obr. 1) a redukcia indanónu v jedinej vlne (obr. 1, krivka I),



Obr. 1. Porovnávanie polarografických vln niektorých derivátov indandiónov-(1,3) s neúplne zredukovanými derivátmi indandiónov-(1,3) v Britton—Robinsonovom tlmivom roztoku pri pH 5,47.

10 ml B.—R. tlmivého roztoku, 4 ml etylalkoholu a 4 ml činidla o koncentrácii $5 \cdot 10^{-3}$ M.

1. indanón-(1,3); 2. indandión-(1,3); 3. 2-fenylindandión-(1,3); 4. ekvimolárna zmes 2-fenylindandiónu-(1,3) a 2-fenylindandiolu-(1,3); 5. a 6. 2-fenylindandión-(1,3) neúplne zredukovaný; 7. základný elektrolyt.

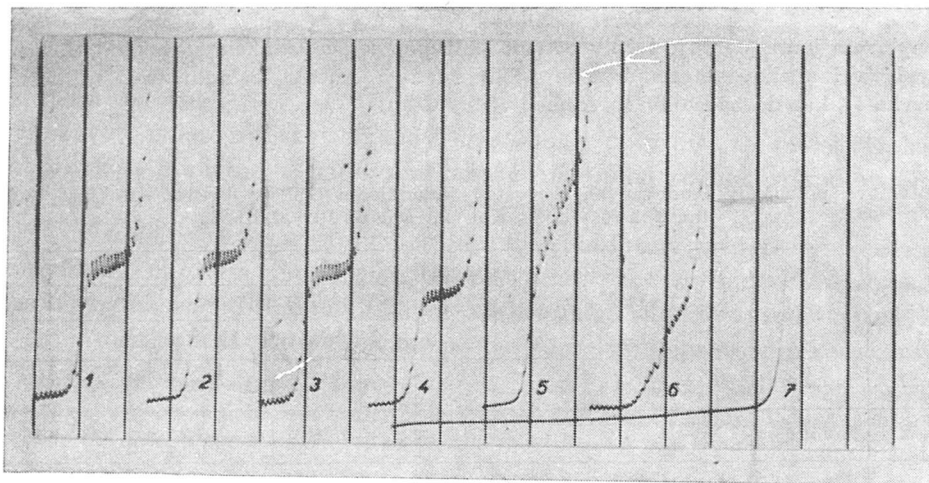
Koncentrácia $5 \cdot 10^{-3}$ M, od 5. zázvitu, anod.-katod., 190 mV/absc., $h = 76$ cm, citl. 1/15.

ktorej výška a polvlnový potenciál sú prakticky totožné s druhou, negatívnejšou vlnou pri indandiónoch-(1,3) (obr. 1, krivka 1—3). Pri vyšších hodnotách pH je viditeľná len druhá, negatívnejšia vlna indandiónov-(1,3) (obr. 2). Mechanizmu redukcie indandiónov-(1,3) bude venovaná ďalšia práca. Indandioly-(1,3) nepodliehajú polarografickej redukcii (obr. 3).

Rozdiel medzi polarografickým chovaním indandiónov-(1,3) a indandiolov-(1,3) nám umožnil sledovať priebeh Meerwein—Ponndorfovej redukcie. Pri polarografickej analýze produktov redukcie sa zistilo (obr. 1, krivka 5 a 6), že pri chemickej redukcii dochádza k poklesu oboch vln indandiónov-(1,3). Pomer výšok polarografických vln v čiastočne zredukovanej redukčnej zmesi je rovnaký ako pri východiskových látkach. Prítomnosť produktov redukcie neovplyvňuje charakter kriviek (obr. 1, krivka 4).

Zo skutočnosti, že počas redukcie nevzrastá negatívnejšia vlna (zodpovedajúca redukcii indanónu), a z okolnosti, že z redukčných produktov nebolo možné indanón izolovať, možno usudzovať, že Meerwein—Ponndorfovej redukcii podliehajú súčasne obidve karbonylové skupiny. Tým sa táto redukcia líši od polarografickej elektrolyzy, kde postupne dochádza k redukcii karbonylových skupín.

Polvlnové potenciály indandiónov-(1,3) sú funkciou pH a sú ovplyvnené substitúciou (tab. 2). Tieto vplyvy budú predmetom ďalšej práce. Limitné prúdy jednotlivých derivátov sa navzájom nelíšia (obr. 2). Výnimku tvorí *p*-jódfenylderivát, pri ktorom je zjavné zvýšenie limitného prúdu. Tu totiž potenciál reduktívnej substitúcie jódového atómu na

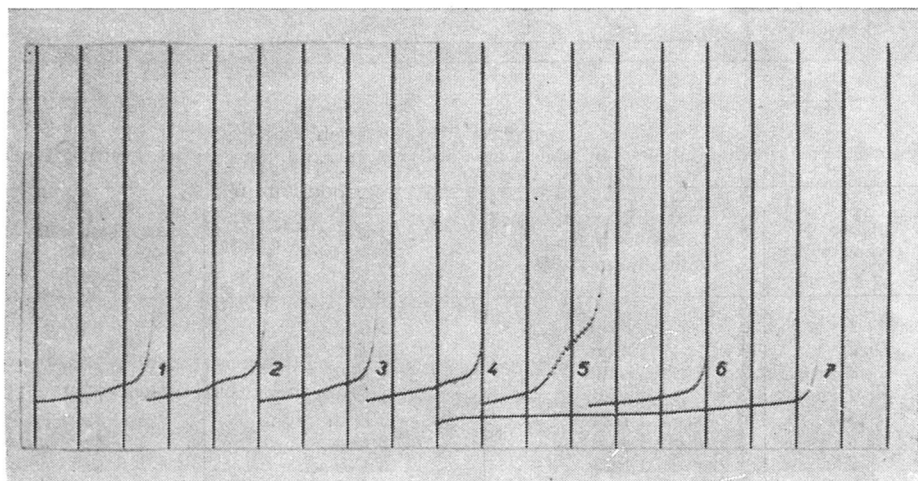


Obr. 2. Polarografické vlny derivátov indandiónov-(1,3) v Britton—Robinsonovom tlmivom roztoku pri pH 11,86.

10 ml B.—R. tlmivého roztoku, 4 ml etylalkoholu a 4 ml činidla o koncentrácii $5 \cdot 10^{-3}$ M.

1. 2-fenylindandión-(1,3); 2. 2-(*p*-fluórfenyl)-indandión-(1,3); 3. 2-(*p*-chlórfenyl)-indandión-(1,3); 4. 2-(*p*-brómfenyl)-indandión-(1,3); 5. 2-(*p*-jódfenyl)-indandión-(1,3); 6. 2-metyl-2-fenylindandión-(1,3); 7. základný elektrolyt.

Koncentrácia $5 \cdot 10^{-3}$ M, od 7. závitú, anod.-katod., 195 mV/absc., $h = 76$ cm, citl. 1/15.



Obr. 3. Polarografické vlny zredukovaných derivátov indandiónov v Britton—Robinsonovom tlmivého roztoku pri pH 11,86.

10 ml B.—R. tlmivého roztoku, 4 ml etylalkoholu a 4 ml činidla o koncentrácii $5 \cdot 10^{-3}$ M.

1. 2-fenylindandiol-(1,3); 2. 2-(*p*-fluórfenyl)-indandiol-(1,3); 3. 2-(*p*-chlórfenyl)-indandiol-(1,3); 4. 2-(*p*-brómfenyl)-indandiol-(1,3); 5. 2-(*p*-jódfenyl)-indandiol-(1,3); 6. 2-metyl-2-fenylindandiol-(1,3); 7. základný elektrolyt.

Koncentrácia $5 \cdot 10^{-3}$ M, od 6. závitú 50. dielika, anod.-katod., 195 mV/absc., $h = 76$ cm, citl. 1/15.

fenylovom jadre [7, 8] je blízky polvlnovému potenciálu redukcie karbonylu. Jasne to vyplýva i z chovania redukčného produktu 2-(*p*-jódfenyl)-indandiónu-(1,3) (obr. 3, krivka 5), kde dochádza len k redukcii väzby C—J.

Tabuľka 2

Polvlnové potenciály študovaných derivátov indandiónov-(1,3) v Britton—Robinsonových tlmivých roztokoch. Koncentrácia $5 \cdot 10^{-3}$ M, SKE

Por. číslo	Látka	$E_{1/2}$ V		
		pH 5,47		pH 11,86
		I. vlna	II. vlna	
1	indanón-(1)	—	— 1,43	— 1,65
2	indandión-(1,3)	— 1,07	— 1,47	— 1,78
3	2-fenylindandión-(1,3)	— 1,10	— 1,45	— 1,67
4	2-(<i>p</i> -fluórfenyl)-indandión-(1,3)	— 1,08	— 1,37	— 1,66
5	2-(<i>p</i> -chlórfenyl)-indandión-(1,3)	— 1,10	— 1,29	— 1,56
6	2-(<i>p</i> -brómfenyl)-indandión-(1,3)	— 1,06	— 1,26	— 1,46
7	2-(<i>p</i> -jódfenyl)-indandión-(1,3)	— 1,09	— 1,30	— 1,61
8	2-metyl-2-fenylindandión-(1,3)	— 1,06	— 1,51	— 1,65

Tabuľka 3

Závislosť výťažkov indandiolov od množstva katalyzátora a od času pri konštantnej teplote

Číslo vzorky	Množstvo katalyzátora v móloch na jeden mól indandiónu-(1,3)	Čas redukcie	Výťažky v % zistené na základe polarografických kriviek
1	$\frac{2}{3}$ mólu	2 hod.	33
2	$\frac{2}{3}$ mólu	3 hod.	52
3	$\frac{2}{3}$ mólu	4 hod.	60
4	1 mól	1 $\frac{1}{2}$ hod.	64
5	1 mól	2 hod.	78
6	1 mól	3 hod.	92
7	1 mól	3 $\frac{1}{2}$ hod.	96

Diskusia

Na základe porovnávania polarografických kriviek produktov redukcie sme sa mohli presvedčiť o tom, či reakcia prebieha kvantitatívne, a na základe

týchto overovaní sme mohli vypracovať optimálne podmienky redukcie z hľadiska potreby množstva katalyzátora, ako aj reakčnej doby potrebnej na úplnú redukciu.

Pomocou polarografickej metódy sme mohli potvrdiť, že mólekvivalent izopropylátom hlinitého v nadbytku postačí na úplnú redukciu študovaných derivátov.

Pri indandióne-(1,3) sa najprv uplatní vznik enol-formy, pretože redukcia izopropylátom hlinitým neprebíha. Naproti tomu pri 2-arylindandiónoch-(1,3) priebeh redukcie, postihujúci obidve karbonylové skupiny, svedčí o tom, že pri týchto látkach za podmienok pre pozitívnu redukciu prevažujú ketoformy.

Ďakujeme prof. inž. M. Furdíkovi a prof. inž. S. Stankovianskemu za pripomienky a za záujem, s akým prácu sledovali. Ďakujeme aj J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz.

Súhrn

Vypracovali sa reakčné podmienky pre redukciu niektorých 2-arylderivátov indandiónu-(1,3) Meerwein—Ponndorfovou metódou. Priebeh redukčných reakcií, ako aj vyhodnotenie výsledných produktov sa vykonalo polarografickou metódou, ktorá potvrdila, že Meerwein—Ponndorfovou metódou nemožno parciálne zredukovať jednu ketoskupinu.

О ФТАЛИДАХ И ИНДАНДИОНАХ-(1,3) (VIII) ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-(*n*-X-АРИЛ)-ИНДАНДИОНОВ-(1,3) МЕТОДОМ МЕЕРВЕИН—ПОННДОРФА И ЕГО ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

П. ГРНЧИАР, В. ПОДАНИ

Кафедра органической химии и биохимии и Кафедра аналитической химии
Естественного факультета Университета им. Коменского в Bratislave

Выводы

Были разработаны реакционные условия для восстановления некоторых 2-арил-derivátov индандиона-(1,3) методом Meerwein—Понндорфа. Ход реакций восстановления, как и оценка полученных продуктов был проведен полярографическим методом, которым подтвердилось, что методом Meerwein—Понндорфа невозможно отдельно восстановить одну кетогруппу.

Поступило в редакцию 27. 2. 1961 г.

ÜBER PHTALIDE UND INDANDIONE-(1,3) (VIII)
MEERWEIN—PONNDORF-REDUKTION
DER 2-(*p*-X-ARYL)-INDANDIONE-(1,3)
UND DEREN POLAROGRAPHISCHE BEWERTUNG

P. HRNČIAR, V. PODANÝ

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

Zusammenfassung

Es wurden die Reaktionsbedingungen für die Reduktion einiger 2-Arylderivate des Indandions-(1,3) durch die Meerwein—Ponndorf-Methode ausgearbeitet. Die Beobachtung des Verlaufs der Reduktionsreaktionen, ebenso auch die Auswertung der Endprodukte wurde mittels der polarographischen Methode vorgenommen, welche bestätigte, dass die Meerwein—Ponndorf-Methode es nicht vermag, eine Ketogruppe partial zu reduzieren.

In die Redaktion eingelangt den 27. 2. 1961

LITERATÚRA

1. Lund H., Ber. 70, 1520 (1937). — 2. Zuman P., *Vliv konstituce na polarografické chování organických látek*, Praha 1954. — 3. Schwabe K., *Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen*, Berlin 1957. — 4. Březina M., Zuman P., *Polarografie v lékařství, biochemii a farmacii*, Praha 1952. — 5. Ostrowski W., Krawczyk A., Eckstein M., Dissert. Pharm. 8, 4 (1956). — 6. Stankoviánsky S., Podaný V., Prednesené na celoštátnom analytickom sjazde, Praha, september 1959. — 7. Colichman E. L., Liu Shih Kung, J. Am. Chem. Soc. 76, 913 (1954). — 8. Gergely E., Iredale T., J. Chem. Soc. 1953, 3226.

Do redakcie došlo 27. 2. 1961

Adresa autorov:

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

Inž. Vlastimil Podaný, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra analytickej chémie PFUK.