

**O FTALIDOCH A INDANDIÓNOCH-(1,3) (XIII)
ŠTÚDIUM REAKCIE 2-FENYLINDANDIÓNU-(1,3)
A 2-(α -NAFTYL)-INDANDIÓNU-(1,3) S ESTERMI KYSELÍN
MONOHALOGENOCTOVÝCH A DIHALOGENOCTOVÝCH**

M. FURDÍK, V. VAČOKOVÁ, P. HRNČIAR

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského v Bratislave

Prípravou etylesteru kyseliny [2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-octovej sa zaoberali F. Nathanson [1], D. Radulescu a G. Gheorgiu [2]. Gheorgiu sa zmieňuje aj o príprave esterov kyseliny β -[2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-propiónovej [3]. Ďalej sú známe práce tohto autora o esteroch niektorých kyselín [2-alkyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-octových [3—6]. Reakcia 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) s esterami kyselín monohalogenoctových nie je v literatúre zaznamenaná a reakcia indandiónu-(1,3) a jeho derivátov s esterami kyselín dihalogenoctových dosiaľ sa vôbec neštudovala.

Pri príprave zlúčenín uvedeného typu na báze 2-fenylindandiónu-(1,3) a 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) sme na rozdiel od Gheorgiu nevychádzali zo sodnej soli príslušného indandiónu, ale z odpovedajúceho ftalidu, ktorý sa v priebehu reakcie za prítomnosti etylalkoholátu sodného prešmykol na sodnú soľ indandiónu, ktorá v ďalšej fáze v prostredí absolútneho etylalkoholu zreagovala s príslušným esterom kyseliny halogenoctovej podľa schémy 1.

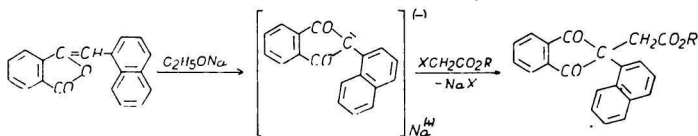


Schéma 1.

Reakcia prebieha v slabo ionizujúcom prostredí absolútneho etylalkoholu, a preto pravdepodobne ide prevažne o mechanizmus typu nukleofilnej bimolekulevej substitúcie S_N2 . Z esterov kyselín monohalogenoctových sa aplikovali etylester kyseliny chlóractovej i kyseliny brómactovej, pričom výťažok s esterom kyseliny brómactovej bol vzhľadom na väčšiu reaktívnosť oniečo vyšší (45 % oproti 38 %) už pri kratšej reakčnej dobe.

Reakciu 2-fenylindandiónu-(1,3), resp. 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) s esterami kyselín dihalogenoctových sme uskutočnili aj v prostredí absolútneho etylalkoholu podobným spôsobom ako pri prv uvedenej reakcii s monohalogenesterami. Zistili sme, že pri takomto uskutočnení reakcie za refluxnej teploty ostáva zachovaný jeden atóm halogénu, čiže ako výsledný produkt vzniká [2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-halogenoacetan etylnatý a nevzniká nijaký bis-

-[2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-octan etylnatý ani pri mólovom pomere indandión : ester kyseliny dihalogénocetovej 2 : 1 (v takomto prípade ostal po reakcii veľký nadbytok nezreagovaného indandiónu). Výťažok s brómderivátom bol vyšší než s chlórderivátom. Je zrejme, že refluxná teplota v prostredí absolútneho etylalkoholu nestačila pri danej reaktivnosti medzistupňového [2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-brómoctanu etylnatého a tým viac pri analogickom chlórderiváte na to, aby prebehla reakcia medzi ním a ďalšou molekulou východiskového 2-fenylindandiónu-(1,3). Aby sme „prinútili“ druhý atóm halogénu k výmennej reakcii, nasadili sme pokus prípravy vo vyššie vrúcom prostredí *n*-butylalkoholu. V tomto prípade reakcia prebehla aj s druhým atómom halogénu východiskového dibrómoctanu, resp. dichlór-

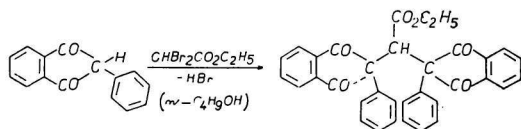


Schéma 2.

octanu etylnatého a vznikol očakávaný bis-[2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-octan etylnatý podľa schémy 2. Prehľad dosiaľ neopísaných zlúčenín pripravených podľa schémy 1 a 2 uvádzame v tab. 1.

Treba si povšimnúť, že hoci [2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-halogénocetan etylnatý (chlórderivát, resp. brómderivát) by mal mať v dôsledku *-I* efektu fenyldiketoindanylovej skupiny zvýšenú reaktivnosť pre bimolekulovú reakciu v porovnaní s odpovedajúcim monohalogénocetanom etylnatým, nereaguje pri refluxnej teplote v absolútnom etylalkohole so sodnou solou 2-fenylindandiónu-(1,3). Príčinou takéhoto chovania je sťaženie bimolekulovej reakcie priestorovou prekážkou, vyvolanou 2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)-ovou skupinou. Zvýšením reakčnej teploty asi o 40 °C uskutočnením reakcie v prostredí *n*-butylalkoholu za refluxovania podarilo sa nám dosiahnuť substitúciu aj druhého chlóru za 2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)-ovú skupinu (schéma 3).

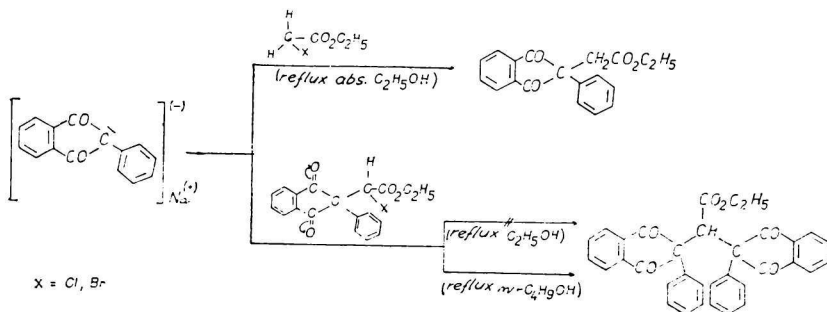
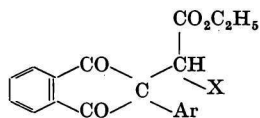


Schéma 3.

Tabulka I



Látka	Ar	X	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C		% H		% halogénu		Výťažok
						vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
I		H	C ₁₉ H ₁₆ O ₄	308,34	105	74,01	5,23	—			56	
						73,66	5,36	—				
II		Cl	C ₁₉ H ₁₅ O ₄ Cl	342,79	119—120	66,57	4,41	10,34			32	
						66,45	4,52	10,30				
III		Br	C ₁₉ H ₁₅ O ₄ Br	387,25	146—147	58,93	3,90	20,64			40	
						58,84	3,98	20,75				
IV			C ₃₄ H ₂₄ O ₆	528,57	103—104	77,26	4,57	—			28 (22)	
						77,04	4,66	—				
V		H	C ₂₃ H ₁₈ O ₄	358,40	109—110	77,08	5,06	—			45 (38)	
						76,75	4,77	—				
VI			C ₄₂ H ₂₈ O ₆	628,69	153 (183—184)	80,25	4,49	—			20,5 (18)	
						80,62	4,30	—				

Je pravdepodobné, že táto reakcia pre priestorovú prekážku objemnej 2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)-ovej skupiny naviazanej v α -polohe esteru kyseliny monohalogenoctovej nakoniec prebehne unimolekulovým mechanizmom (znevýhodneným málo polárnym prostredím absolútneho *n*-butylalkoholu) medzi 2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)-ovým aniónom a karbóniovým iónom etylesteru kyseliny 2-fenyldiketoindanyl-(2)-octovej (schéma 4), zatiaľ

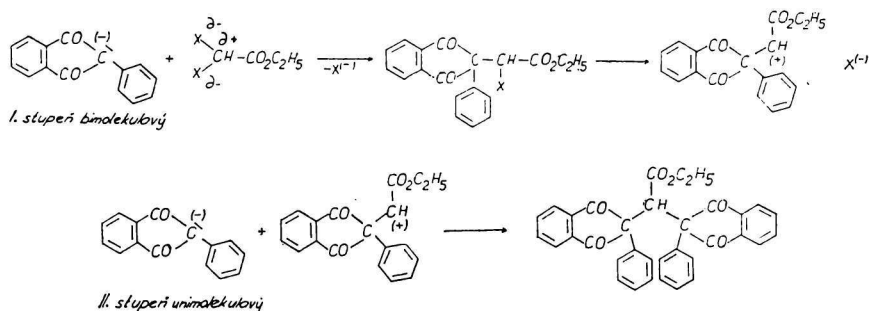


Schéma 4.

čo prvý stupeň reakcie, t. j. reakcia medzi 2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)-ovým aniónom a molekulou etylesteru kyseliny dihalogenoctovej prebehne prevažne bimolekulovým mechanizmom.

Reakciu 2-[naftyl-(1')]-indandiónu-(1,3) s dihalogenoctanmi etylnatými sme uskutočnili podobným spôsobom ako analogickú reakciu s 2-fenylindandiónom-(1,3) (schéma 5). Zistili sme tieto zaujímavé okolnosti. Pri pôsobení

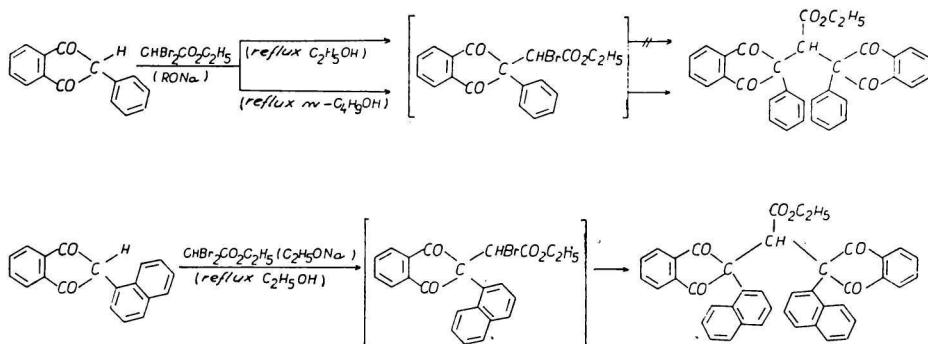
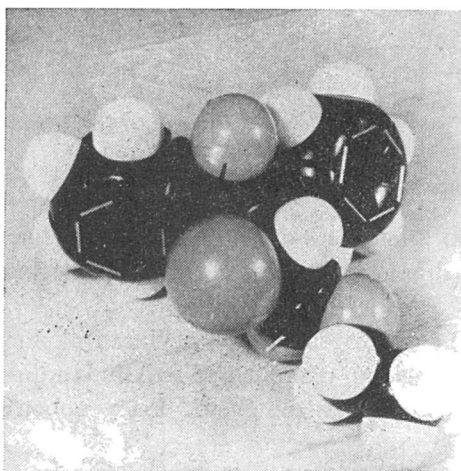


Schéma 5.

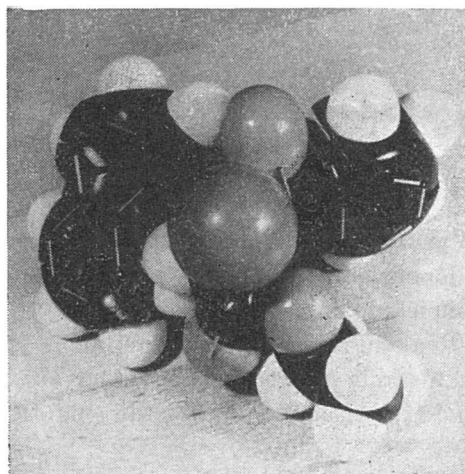
dibrómooctanu etylnatého na 2-[naftyl-(1')]-indandión-(1,3) v prostredí absolútneho etylalkoholu pri refluxnej teplote zreagovali obidva atómy brómu za vzniku bis-[1,3-diketoindanyl-(2)]-octanu etylnatého na rozdiel od vyššie uvedenej analogickej reakcie s 2-fenylindandiónom-(1,3), vykonanej za rovnakých podmienok v absolútnom etylalkohole, pri ktorej však zreagoval len

jeden atóm brómu, hoci sa núka predstava, že pri bimolekulovej reakcii s 2-[naftyl-(1')]-indandiónom-(1,3) mala by sa oproti analogickej reakcii s 2-fenylyndandiónom-(1,3) nepriaznivo prejavit' zväčšená stérická zábrana objemnejšej α -naftylovej skupiny v porovnaní s menšou fenylovou skupinou.

Už pri reakcii 2-fenylyndandiónu-(1,3) s etylesterom kyseliny dihalogénocovej sme vyslovili náhľad, že druhý stupeň reakcie (substitúcia druhého halogénu 2-fenylyndandionylovým zvyškom) nemôže pre priestorovú zábranu prebehnúť bimolekulovým mechanizmom. Tým viac malo by toto platiť v prípade analogickej reakcie 2-naftylyndandiónu-(1,3), kde pre druhý reakčný stupeň takisto predpokladáme unimolekulový priebeh (pozri obr. 1 a 2). Pre



Obr. 1. [2-Fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-brómocetan etylnatý.



Obr. 2. [2-(α -Naftylyl)-1,3-diketoindanyl-(2)]-brómocetan etylnatý.

vysvetlenie prejavenej väčšej reaktivity [2-naftylyl-(1')-1,3-diketoindanyl-(2)]-halogénocetanu etylnatého ako medzistupňovej zlúčeniny oproti reaktivite [2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-halogénocetanu etylnatého teoreticky prichádzajú do úvahy dva faktory: buď vplyv rozdielneho indukčného efektu

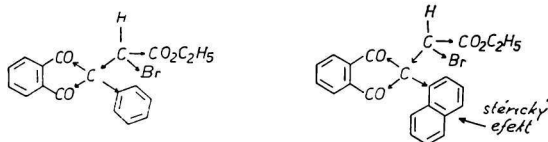


Schéma 6.

α -naftylovej skupiny a fenylovej skupiny naviazaných v polohe 2, alebo rozdielny vplyv priestorového efektu týchto dvoch skupín na priebeh druhého stupňa reakcie. Pravdepodobne málo závažným je vplyv zmienenej prvého

faktora na uľahčenie odštiepenia halogenidového aniónu v druhom stupni reakcie a pravdepodobne rozhodujúcim pre uľahčenie už i tak sťaženého odštiepenia halogenidového aniónu je vplyv objemnejšej α -naftylovej skupiny, „pod tlakom“ ktorej už pri nižšej teplote než pri analogickej reakcii, spolučiniteľom ktorej je menej objemná fenylová skupina, nastáva čo i len v malej, no postačujúcej miere toto odštiepenie (schéma 6, obr. 1 a 2).

Experimentálna časť

Analytické údaje o syntetizovaných látkach uvádzame v tab. 1.

[2-Fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-octan etylnatý (I)

Do 150 ml banky opatrenej spätným chladičom s chlóralkaliovým uzáverom dáme 11,1 g (0,05 mólu) benzalftalidu, 1,15 g (0,05 gramatómu) sodíka a 60 ml absolútneho etylalkoholu. Reakčnú zmes počas dvoch hodín zahrievame za refluxovania na vodnom kúpeli. Nato pridáme 8,4 g (0,05 mólu) brómoctanu etylnatého a zahrievame ešte ďalších 6 hodín. Po skončení reakcie za tepla odfiltrujeme vylúčený bromid sodný. Z filtrátu sa po viachodinovom státi pri teplote miestnosti vylúčia kryštáliky, ktoré prekryštalujeme z etylalkoholu. Takto získame kryštáliky čistého produktu jasnožltej farby o b. t. 105 °C (Kofler). Výťažok je 8,64 g, t. j. 56 % teórie na použitý ftalid.

[2-Fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-chlóroctan etylnatý (II)

Do 150 ml banky opatrenej spätným chladičom s chlóralkaliovým uzáverom dáme 11,1 g (0,05 mólu) benzalftalidu, 1,15 g (0,05 gramatómu) sodíka a 40 ml absolútneho etylalkoholu. Po zahrievaní reakčnej zmesi (za refluxu) na vodnom kúpeli počas dvoch hodín pridáme 7,9 g (0,05 mólu) dichlóroctanu etylnatého a zahrievame ďalej za refluxovania ešte 10 hodín. Vylúčený chlorid sodný odstránime z reakčnej zmesi odfiltrovaním za tepla. Z filtrátu sa po viachodinovom státi pri laboratórnej teplote vylúčia kryštáliky produktu, ktoré po prekryštalovaní z etylalkoholu získame ako jemné biele platničky o b. t. 119—120 °C (Kofler). Výťažok je 5,5 g, t. j. 32 % teórie na použitý ftalid.

Látka je dobre rozpustná za studena v chloride uhlíčitom, chloroforme, benzéne, toluéne, za tepla v metanole, etanole a v acetóne.

[2-Fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-brómoctan etylnatý (III)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke II s tým rozdielom, že doba refluxovania s dibrómoctanom etylnatým je namiesto 10 hodín len 6 hodín vzhľadom na jeho zvýšenú reaktivnosť oproti dichlóroctanu etylnatému. Použitá množstva reakčných zložiek a rozpúšťadla: 0,05 mólu benzalftalidu, 0,05 gramatómu sodíka, 0,05 mólu dibrómoctanu etylnatého a 40 ml absolútneho etylalkoholu. Produkt kryštaluje vo forme bielych platničiek o b. t. 146—147 °C (Kofler). Výťažok je 40 % teórie (na ftalid). Rozpustnosť je podobná ako pri látke II.

Bis-[2-fenyl-1,3-diketoindanyl-(2)]-octan etylnatý (IV)

a) Postup prípravy je v princípe rovnaký ako pri látke II s tým rozdielom, že použijeme mólove dvojnásobné množstvo východiskového benzalftalidu a ako prostredie namiesto absolútneho etylalkoholu *n*-butylalkohol (za refluxovania). Použitá reakčné

zložky a rozpúšťadlo: 11,1 g (0,05 mólu) benzalftalidu, 3,9 g (0,025 mólu) dichlóroctanu etylnatého, 1,15 g (0,05 gramatému) sodíka a 40 ml absolútneho *n*-butylalkoholu. Po pridaní dichlóroctanu etylnatého doba refluxovania je 8 hodín. Po skončení reakcie reakčnú zmes za tepla prefiltrujeme, aby sme zachytili vylúčený chlorid sodný, a filtrát vákuovo odparíme do sucha. Destilačný zvyšok rozpustíme za varu v etylalkohole a po prídavku aktívneho uhlia roztok za horúca prefiltrujeme. Z filtrátu sa po ochladení a viachodinovom státi vylúčia kryštáliky, ktoré po prekryštalovaní majú žltkastú farbu o b. t. 103—104 °C (Kofler). Výťažok je 22 % teórie na ftalid.

b) Podobne ako pod a) môžeme vykonať i reakciu s dibrómoctanom etylnatým. V tomto prípade sú výťažky oniečo vyššie, a to 28 % teórie za rovnakú reakčnú dobu. Kryštáliky sú dobre rozpustné za studena v chloride uhličitom, chloroforme, acetóne, za tepla v metylalkohole a v etylalkohole.

[2-(α -Naftyl)-1,3-diketoindanyl-(2)]-octan etylnatý (V)

a) Postup prípravy je rovnaký ako pri látke I. Použité reakčné zložky a rozpúšťadlo: 0,027 mólu naftalftalidu, 0,027 mólu brómoctanu etylnatého, 0,027 gramatému sodíka a 45 ml absolútneho etylalkoholu. Prekryštalovaním produktu z etylalkoholu získame kryštáliky citrónovožltej farby o b. t. 109—110 °C (Kofler). Výťažok je 45 % teórie. Látka je za studena dobre rozpustná v acetóne, za tepla v etylalkohole, benzéne a v toluéne.

b) Postup prípravy je analogický ako pri a). Namiesto brómoctanu etylnatého sa použil chlóróctan etylnatý. Reakčná doba namiesto 6 hodín bola 8 hodín. Výťažok bol 38 % teórie na ftalid.

Bis-[2-(α -naftyl)-1,3-diketoindanyl-(2)]-octan etylnatý (VI)

a) Postup prípravy je obdobný ako pri látke IV. Použité reakčné zložky a rozpúšťadlo: 0,027 mólu naftalftalidu, 0,014 mólu dichlóroctanu etylnatého, 0,027 gramatému sodíka a 50 ml absolútneho *n*-butylalkoholu. Po pridaní dichlóroctanu etylnatého doba refluxovania je 10 hodín. Po skončení reakcie reakčnú zmes za tepla filtrujeme. Z filtrátu sa po ochladení a niekoľkohodinovom státi vylúčia kryštáliky produktu, ktoré prekryštalujeme z etylalkoholu. Kryštáliky majú žltú farbu, b. t. je 183—184 °C (Kofler). Výťažok je 18 % teórie na ftalid.

Látka je za studena rozpustná v acetóne a chloride uhličitom, za tepla v etylalkohole, benzéne a v toluéne.

b) Postup prípravy je ako pod a) s tým rozdielom, že v tomto prípade namiesto dichlóroctanu etylnatého použijeme dibrómoctan etylnatý a reakčným médiom nie je *n*-butylalkohol pri refluxnej teplote, ale postačí etylalkohol. Reakčná doba je nižšia, t. j. 6 hodín. Výťažok je 20,5 % teórie na ftalid.

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave a inž. C. Peciarovi, vedúcemu analytického oddelenia Laboratória Chemického ústavu SAV v Bratislave, za starostlivé vykonanie analýz.

Súhrn

Študovala sa reakcia 2-fenylindandiónu-(1,3) a 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) s monohalógenoctanmi etylnatými a najmä s dihalógenoctanmi etylnatými (dichlór-, dibróm-) za účelom objasnenia mechanizmu reakcie.

Na základe experimentálnych výsledkov sa vyvodzuje, že zatiaľ čo prvý stupeň uvedenej reakcie s dihalogénocetánmi etylnatými je typu bimolekulového S_N2 , druhý stupeň reakcie, t. j. náhrada druhého atómu halogénu 2-fenyl-1,3-diketoindanylovým, resp. 2-(α -naftyl)-1,3-diketoindanylovým zvyškom je so všetkou pravdepodobnosťou pre sterickú prekážku typu unimolekulovej reakcie S_N1 . Tento náhľad podopiera aj skutočnosť, že zmiený druhý stupeň reakcie 2-fenylindandiónu-(1,3) s dibromocetánom etylnatým neprebehne v etylalkohole za refluxovania, ale až v *n*-butylalkohole (t. j. pri teplote asi o 40 °C vyššej), zatiaľ čo druhý stupeň analogickej reakcie s 2-(α -naftyl)-indandiónom-(1,3) prebehne za refluxovania v etylalkohole, hoci tu pre prípad bimolekulovej reakcie bolo by potrebné počítať pre väčšiu objemnosť α -naftylovej skupiny oproti fenylovej skupine so značne zväčšenou sterickou prekážkou a teda so zhoršením a nie s uľahčením druhého stupňa, ako sa to tu v skutočnosti prejavilo.

Túto okolnosť možno vysvetliť iba tak, že druhý stupeň predmetnej reakcie je typu unimolekulového, pričom objemnejšia α -naftylová skupina svojím „tlakom“ uľahčuje odštiepenie bromidového aniónu z produktu prvého stupňa reakcie. Takýto priebeh reakcie sa v danom prípade predpokladá i napriek zhoršenej možnosti polárneho štiepenia väzby C—halogén pre elektróny odčerpávajúci efekt substituentov na exponovanom uhlíku.

О ФТАЛИДАХ И ИНДАНДИОНАХ-(1,3) (XIII)
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ 2-ФЕНИЛИНДАНДИОНА-(1,3)
И 2-(α -НАФТИЛ)-ИНДАНДИОНА-(1,3) С ЭФИРАМИ
МОНОГАЛОГЕН И ДИГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ

М. ФУРДИК, В. ВАЧОКОВА, П. ГРНЧИАР

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета
Университета имени Коменского в Bratislave

Изучалась реакция 2-фенилиндандиона-(1,3) и 2-(α -нафтил)-индандиона-(1,3) с моногалогенуксусными этилэфиром главным образом с дигалогенуксусными этилэфиром (дихлор-, дибром-) с целью объяснения механизма реакции.

На основании экспериментальных результатов следует, что затем как первая ступень вышеприведенной реакции с дигалогенуксусным этилэфиром является типом бимолекулярной S_N2 , вторая ступень реакции, т.е. замещение второго атома галогена 2-фенил-1,3-дикетонинданиловым или же 2-(α -нафтил)-1,3-дикетонинданиловым остатком является по всей вероятности из за пространственных препятствий типом унимолекулярной реакции S_N1 . Этот взгляд подтверждает и та действительность, что упомянутая вторая ступень реакции 2-фенилиндандиона-(1,3) с дибромуксусным этилэфиром не проходит в этиловом спирте при рефлюксе, но уже в *n*-бутиловом спирте (т.е. при температуре приблизительно на 40° выше), тогда как вторая ступень аналогической реакции с 2-(α -нафтил)-индандионом-(1,3) проходит при рефлюксе в этиловом спирте, хотя здесь для случая бимолекулярной реакции было бы необходимо учитывать для

большого объема α -нафтиловой группы в противоположность к феноловой группе значительно увеличенное пространственное препятствие а тогда и ухудшение но не облегчение второй ступени, как это проявилось в действительности. Это обстоятельство можно объяснить только так, что вторая ступень предметной реакции является типом унимолекулярным, причем более объемная α -нафтиловая группа своим „давлением“ облегчает отдиссоциирование бромидного аниона из продукта первой ступени реакции. Такой ход реакции в данном случае дает возможность предполагать и вследствие ухудшенной возможности полярного расщепления связи C—галоген из за электронов отщепляющих эффект субституентов на экспонированном углероде.

Поступило в редакцию 1. 3. 1962 г.

ÜBER PHTHALIDE UND INDANDIONE-(1,3) (XIII)
STUDIUM DER REAKTION DES 2-PHENYLINDANDIONS-(1,3)
UND DES 2-(α -NAPHTHYL)-INDANDIONS-(1,3) MIT MONOHALOGEN-
UND DIHALOGENESSIGSÄUREESTERN

M. FURDÍK, V. VAČOKOVÁ, P. HRNČIAR

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

Es wurde die Reaktion des 2-Phenylindandions-(1,3) und des 2-(α -Naphthyl)-indandions-(1,3) mit Monohalogenessigsäureäthylestern untersucht, namentlich mit den Dihalogenessigsäureäthylestern (Dichlor-, Dibrom-), zwecks Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse wird gefolgert, dass während die erste Stufe der obenangeführten Reaktion mit Dihalogenessigsäureäthylestern von der Art eines bimolekularen Typs S_N2 ist, so ist die zweite Reaktionsstufe, d. i. der Ersatz des zweiten Halogenatoms durch den 2-Phenyl-1,3-diketoindanyl- resp. den 2-(α -Naphthyl)-1,3-diketoindanyl-Rest mit aller Wahrscheinlichkeit infolge der sterischen Hinderung von der Art eines unimolekularen Reaktionstyps S_N1 . Diese Anschauung wird auch durch die Tatsache gestützt, dass die erwähnte zweite Stufe der Reaktion des 2-Phenylindandions-(1,3) mit dem Dibromessigsäureäthylester nicht in Äthylalkohol unter Reflux verläuft, sondern erst in *n*-Butylalkohol (d. i. bei einer um etwa 40 °C höheren Temperatur), während die zweite Stufe der analogen Reaktion mit dem 2-(α -Naphthyl)-indandion-(1,3) bei der Refluxtemperatur in Äthylalkohol verläuft, obgleich es hier für den Fall einer bimolekularen Reaktion erforderlich wäre, infolge des grösseren räumlichen Ausmasses der α -Naphthylgruppe gegenüber der Phenylgruppe, mit einer beträchtlich erhöhten sterischen Hinderung und somit mit einer Verschlechterung, und nicht mit einer Erleichterung der zweiten Stufe zu rechnen, wie dies hier in Wirklichkeit zum Ausdruck kam.

Dieser Umstand kann nur so erklärt werden, dass die zweite Stufe der gegenständlichen Reaktion von der Art eines unimolekularen Typs ist, wobei die umfangreichere α -Naphthylgruppe durch ihren „Druck“ die Abdissoziierung des Bromidanions aus dem Produkt der ersten Reaktionsstufe erleichtert. Ein derartiger Reaktionsverlauf wird im gegebenen Fall auch trotz der verschlechterten Möglichkeit einer polaren Spaltung der C—Halogen-Bindung zufolge des Elektronen abschöpfenden Effekts der Substituenten am exponierten Kohlenstoff angenommen.

In die Redaktion eingelangt den 1. 3. 1962

LITERATÚRA

1. Nathanson F., Ber. 26, 2576 (1893). — 2. Radulescu D., Gheorgiu G., Ber. 60, 186 (1927). — 3. Gheorgiu G., J. prakt. Chem. 146, 193 (1936). — 4. Koelsch C. F., Byers D. J., J. Am. Chem. Soc. 62, 560 (1940). — 5. Braun E., Ber. 28, 1388 (1895). — 6. Blanck O., Ber. 29, 2376 (1896).

Do redakcie došlo 1. 3. 1962

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, prom. chem. Vlasta Vačoková, prom. chem. Pavel Hrnčiar, C. Sc., Bratislava, Šmeralova 2, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK.