

O ftalidoch a indandiónoch-1,3 (XXII) Metylácia 4-nitro-2-fenylindan-1,3-diónu a 4-amino-2-fenylindan-1,3-diónu

P. HRNČIAR, D. JONIAK, E. SOLČÁNIOVÁ

*Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

✓ *Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Zistili sme, že pri metylácii 4-nitro-2-fenylindan-1,3-diónu (I) a 4-amino-2-fenylindan-1,3-diónu (II) diazometánom prebieha *O*-metylácia. Metyláciou metyljodidom aniónov týchto indandiónov získali sme v prípade (I) v malom výťažku *O*-metylderivát, zatiaľ čo pri deriváte (II) zasa *C*-metylderivát. O štruktúre pripravených derivátov sa diskutuje na základe vyhodnotenia infračervených spektier.

Metylácia 2-arylindan-1,3-diónov uskutočňuje sa prevažne metyljodidom alebo diazometánom. Metylácie metyljodidom aniónov indan-1,3-diónov prebiehajú skoro vždy ako *C*-metylácie [1, 2, 3]. Metylácie diazometánom vedú prevažne ku vzniku *O*-metylderivátov [4, 5, 6]. Známe sú však aj prípady, keď metylácia metyljodidom i diazometánom prebieha ako *C*-metylácia [7]. 4-Nitro-2-fenylindan-1,3-dión sa v tuhom stave vyskytuje v enolforme [8] a 4-amino-2-fenylindan-1,3-dión, ako sme zistili, v ketoforme. Táto okolnosť dala nám podnet k preštudovaniu metylácie týchto derivátov.

Experimentálna časť

4-Nitro-2-fenyl-3-metox-2-indén-1-on (III)

Ku suspenzii 1,35 g (0,005 mólu) 4-nitro-2-fenylindan-1,3-diónu v 50 ml dietyléteru pridáme 15 ml 3 % éterického roztoku diazometánu (0,01 mólu) a reakčnú zmes necháme stáť hodinu pri teplote miestnosti, potom vzniknutý oranžový roztok prefiltrujeme a éter oddestilujeme. Vylúčené kryštálky prekryštalizujeme z dietyléteru. Výťažok 1,35 g (95,7 % teórie). B. t. 111—112 °C (Kofler).

Analýza

Pre $C_{16}H_{11}NO_4$ ($M = 281,27$)

vypočítané:	68,34 % C,	3,94 % H,	4,97 % N;
zistené:	68,19 % C,	3,87 % H,	4,81 % N.

4-Amino-2-fenyl-1-metox-1-indén-3-on (IV)

Ku suspenzii 1,2 g (0,005 mólu) 4-amino-2-fenylindén-1,3-diónu v 40 ml dietyléteru pridáme 15 ml 3 % éterického roztoku diazometánu (0,01 mólu) a necháme pri teplote miestnosti stáť 2 hodiny, potom vzniknutý oranžovo-červený roztok prefiltrujeme a éter

oddestilujeme. Surový produkt prekryštalizujeme z éteru. Výťažok 1,18 g (92 %), b. t. 115–116 °C (Kofler).

Analýza

Pre $C_{16}H_{13}NO_2$ ($M = 251,25$)

vypočítané:	76,49 % C,	5,25 % H,	5,57 % N;
zistené:	76,61 % C,	5,16 % H,	5,54 % N.

4-Amino-2-metyl-2-fenylindan-1,3-dión (V)

Ku 35 ml absolútneho metanolu pridáme 0,3 g sodíka a po vytvorení metoxidu k roztoku pridáme ďalej 2,4 g (0,01 mólu) 4-amino-2-fenylindan-1,3-diónu a 1,5 g (0,012 mólu) metyljodidu. Reakčnú zmes zahrievame za refluxu 3 hodiny; potom prefiltrujeme a oddestilujeme 2/3 metanolu. Pridáme 20 ml vody a mierne zahrejeme. Z vylúcenej olejovitej reakčnej zmesi extrahujeme metylderivát benzénom. Po rekryštalizácii zo zmesi benzén—benzín (5 : 1) získame slabozlté kryštáliky (V) o b. t. 110–112 °C (Kofler). Výťažok 1,2 g (48 % teórie).

Analýza

Pre $C_{16}H_{13}NO_2$ ($M = 251,25$)

vypočítané:	76,49 % C,	5,21 % H,	5,57 % N;
zistené:	76,63 % C,	5,16 % H,	5,43 % N.

Spektrálne merania

Infracervené absorpčné spektrá boli merané na dvojlúčovom spektrofotometri UR-10 Zeiss. Vyšetrované látky boli rozpustené v CCl_4 na roztoky o koncentrácii 25 mg/ml CCl_4 a merané v NaCl kyvetách o hrúbke \varnothing vrstvy 0,182 mm. Presnosť odčítania frekvencie $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Výsledky a diskusia

Východiskovú látku 4-nitro-2-fenylindan-1,3-dión (I) sme pripravili podľa [9] a prípravu 4-amino-2-fenylindan-1,3-diónu (II) opisujeme v našej práci [10]. Nejland a Kroge [8] na základe vyhodnotenia infracervených spektier zistili, že (I) sa vyskytuje v kryštalickom stave v enolforme. Vytvorenie enolformy je podporované vznikom intramolekulových vodíkových väzieb (schéma 1). Na druhej strane vytváranie intramolekulových vodíkových väzieb pri 4-amino-2-fenylindan-1,3-dióne podporuje vytváranie ketoformy (schéma 1).

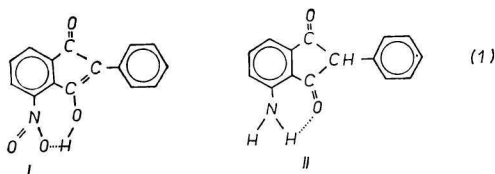


Schéma 1.

Tieto rozdielne štrukturálne usporiadania nás viedli k štúdiu metylácie týchto indandiónov, jednak voľných diazometánom, jednak ich aniónov metyljodidom. Pri metylácii (I) a (II) diazometánom v éterickom prostredí prebehla metylácia pri obidvoch indandiónoch na kyslíku (O-metylácia). Na základe vyhodnotenia infračervených absorpčných spektier predpokladáme, že pri (I) prebehla O-metylácia na kyslíku v polohe 3, t. j. vznikol 4-nitro-2-fenyl-3-metoxy-2-indén-1-on (III) a pri (II) uskutočnila sa O-metylácia na karbonyle v polohe 1, t. j. vznikol 4-amino-2-fenyl-1-metoxy-1-indén-3-on (IV) (schéma 2). Pri metylácii aniónov (I) a (II) metyljodidom v prostredí absolútneho metanolu získali sme rozdielne produkty. Pri (I) získali sme v malom množstve (6 %) (III), t. j. uskutočnila sa O-metylácia. (Po oksylení olejovitého zvyšku získali sme z ostatného podielu späť východiskový indandión.) Metyláciou O-aniónu 4-amino-2-fenylindan-1,3-diónu metyljodidom zís-

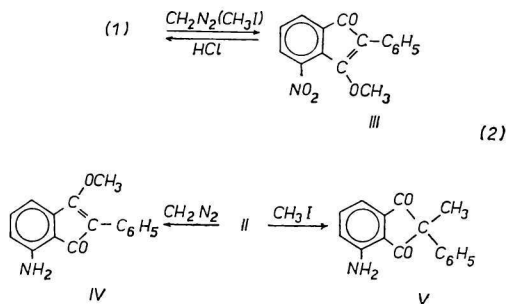


Schéma 2.

Tabuľka 1
Frekvencie väzieb (cm^{-1}) derivátov indandiónov-1,3

Látka	C=O	C=C*	NO ₂	NH ₂	O—H
(I)	1723 (s)	1623 (s) 1583 (s)	asym 1539 (vs) sym 1374 (vs)	—	3210 (str)
III	1718 (s)	1622 (s) 1597 (s)	asym 1549 (s) sym 1382 (vs)	—	—
II	1732 (s) 1698 (vs)	1631 (vs) 1580 (s)	—	asym 3518 (str) sym 3390 (str)	—
V	1733 (s) 1699 (vs)	1631 (vs) 1580 (s)	—	asym 3518 (str) sym 3390 (str)	—
(IV)	1694 (s)	1636 (vs) 1597 (vs)	—	asym 3512 (str) sym 3392 (str)	—

* C=C v aromatickom jadre, resp. v konjugovanej dvojitej väzbe.

kali sme 4-amino-2-fenyl-2-metylindan-1,3-dión (*V*) s výťažkom 48 % (schéma 2).

Pre potvrdenie uvedených štruktúr zmerali a vyhodnotili sme infračervené abs. spektrá východiskových i novopripravených látok. Polohy najdôležitejších absorpčných pásov uvádzame v tab. 1.

Pri 4-amino-2-fenylindan-1,3-dióne (*II*) sú dva absorpčné pásy charakterizujúce karbonylové skupiny, a to pri 1732 cm^{-1} a pri 1698 cm^{-1} . Posun absorpčného pásu jednej karbonylovej skupiny k nižším vlnčotom svedčí o prítomnosti intramolekulej vodíkovej väzby typu $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$. V podstate tie isté maximá má aj látka (*V*). Iné je rozloženie pásov v oblasti $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ pri deriváte (*IV*) získanom z (*II*) pôsobením diazometánu. Absorpčný pás pri 1732 cm^{-1} zanikol a ostal pás s maximom pri 1694 cm^{-1} , čo svedčí o tom, že metylácia prebehla na kyslíku jednej z karbonylových skupín (na základe toho, že zanikol pás s maximom pri 1732 cm^{-1} , predpokladáme, že metylácia prebehla v polohe 1, t. j. že vznikol 4-amino-2-fenyl-1-metoxy-1-indén-3-on). Interpretácia infračervených spektier pre $\text{C}=\text{C}$ väzbu enolformy indandiónov je ťažká, pretože absorpčné pásy tejto väzby sa prekrývajú s absorpčnými pásmi charakteristickými pre aromatické jadro. Ako zistil Nejl and a Kroege [8], absorpčné maximá $\text{C}=\text{C}$ väzby pri *O*-alkylderivátoch indandiónov sa nachádzajú v oblasti $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$. Prítomnosť $\text{C}=\text{C}$ väzby konjugovanej s aromatickým jadrom sme si potvrdili tiež zmeraním elektrónových spektier [11]. UV spektrá pripravených látok spolu s ďalšími uverejníme v niektorej z našich ďalších prác. Pri všetkých troch derivátoch (*II*, *IV*, *V*) abs. pásy charakteristické pre valenčné vibrácie $\text{N}\text{--}\text{H}$ väzby primárnej aminoskupiny sú približne pri tých istých vlnčotoch. Z polohy týchto pásov, ako aj z polohy jednej karbonylovej skupiny (pri nižšom vlnčote) usudzujeme, že pri všetkých troch derivátoch dochádza k vytvoreniu intramolekulových vodíkových väzieb.

Látka, ktorá vznikla pri pôsobení diazometánu na 4-nitro-2-fenylindan-1,3-dión, má približne tie isté abs. maximá v oblasti $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ako východiskový produkt (*I*). Zo spektra zanikol len abs. pás charakteristický pre $\text{O}\text{--}\text{H}$ valenčné vibrácie s maximom pri 3210 cm^{-1} [8]. To nasvedčuje, že v tomto prípade prebehla *O*-metylácia. Na základe toho, že poloha abs. pásov (*I*) a (*III*) v oblasti $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ostala približne rovnaká (pozri tab. 1), usudzujeme, že *O*-metylácia prebehla v polohe 3, t. j. na kyslíku OH skupiny enolformy (*I*), t. j. vznikol 4-nitro-3-metoxy-2-fenyl-2-indén-1-on.

Analýzy vykonala J. Grňáková z Laboratória chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave, za čo jej ďakujeme.

О ФТАЛИДАХ И ИНДАНДИОНАХ-1,3 (XXII)
 МЕТИЛИРОВАНИЕ 4-НИТРО-2-ФЕНИЛИНДАН-1,3-ДИОНА
 И 4-АМИНО-2-ФЕНИЛИНДАН-1,3-ДИОНА

П. Грнчиар, Д. Йониак, Э. Солчаниова

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета
 Университета им. Коменского, Братислава

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
 Братислава

Определилось, что при метилировании 4-нитро-2-фенилиндан-1,3-диона (*I*) и 4-амино-2-фенилиндан-1,3-диона (*II*) diazometаном происходит *O*-метилирование. Метилированием метилиодидом анионов этих индандионов получились в случае (*I*) в малых выходах *O*-метилпроизводные, пока что в случае (*II*) *C*-метилпроизводное. Структура полученных производных дискутируется на основании оценки инфракрасных спектров.

Preložil M. Fedoroňko

ÜBER PHTHALIDE UND INDANDIONE-1,3 (XXII)
 METHYLIERUNG DES 4-NITRO-2-PHENYLINDAN-1,3-DIONS
 UND 4-AMINO-2-PHENYLINDAN-1,3-DIONS

P. Hrnčiar, D. Joniak, E. Solčániová

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

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
 Bratislava

Bei der Methylierung von 4-Nitro-2-phenylindan-1,3-dion (*I*) und 4-Amino-2-phenylindan-1,3-dion (*II*) mittels Diazomethan verläuft die *O*-Methylierung. Durch Methylierung mittels Methyljodid der Anionen dieser Indandione erhielt man im Fall (*I*) in einer geringen Ausbeute das *O*-Methylderivat, hingegen beim Derivat (*II*) wiederum das *C*-Methylderivat. Die Struktur der hergestellten Derivate wird auf der Grundlage der Auswertung der Infrarotspektren einer Diskussion unterworfen.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Gheorghiu G. N., *J. prakt. Chem.* **146**, 193 (1936).
2. Furdík M., Hrnčiar P., Vačoková V., *Acta Facult. natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom. III, Fasc. II—III, 117 (1959).
3. Gren E. J., Vanag G. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR, Chim. ser.* **1961**, 75.
4. Aren A. K., Nejland A. J., Vanag G. J., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **132**, 115 (1960).
5. Strakov A. J., Vanag G. J., Gudriniece E. J., *Ž. obšč. chim.* **31**, 906 (1961).
6. Gren E. J., Vanag G. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR, Chim. ser.* **1962**, 227.
7. Gren E. J., Vanag G. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR, Chim. ser.* **1963**, 233.
8. Nejland O. J., Kroge V. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR, Chim. ser.* **1964**, 483.

9. Oškaja V. P., Vanag G. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR, Chim. ser.* **1961**, 57.
10. Hrnčiar P., Joniak D., *Chem. zvesti* **20**, 336 (1966).
11. Hrnčiar P., Neuvěřejnené výsledky.

Do redakcie došlo 8. 7. 1965

Adresa autorov:

Doc. Pavol Hrnčiar, CSc., prom. chem. Dušan Joniak, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Prom. chem. Eva Solčániová, Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.