

Über Phthalide und 1,3-Indandione. XXXIV. Herstellung und Studium der Strukturen von 1-Methoxy-2-(halogenphenyl)-1-inden-3-onen und 2-Methyl-2-(halogenphenyl)-1,3-indandionen mit Hilfe der Ultrarot- und Elektronenspektren

^aP. HRNČIAR, ^aM. ŠTEKLÁČ, ^bM. LIVAŘ und ^bH. CIPINOVÁ

^a*Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

^b*Chemisches Institut der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 20. Februar 1969

Durch Methylierung der Anionen von 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandionen mittels Methyljodids entstehen neben *C*-Methylderivaten auch *O*-Methyl-derivate, während sich durch Methylierung der 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandione bloß *C*-Methyl-derivate bilden. Bei der Methylierung der 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandione sowie auch der 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandione mittels Diazomethans erhält man nur die *O*-Methyl-derivate. Die Struktur der hergestellten Stoffe wurde durch Auswertung deren Ultrarotspektren bestätigt. Auf der Grundlage der Elektronenspektren wird über die räumliche Anordnung der Moleküle in den hergestellten Stoffen diskutiert.

By methylation of anions of 2-(*o*-halogenophenyl)-1,3-indandiones by methyl iodide, apart from *C*-methyl derivatives, *O*-methyl derivatives are also formed, whereas by methylation of 2-(*p*-halogenophenyl)-1,3-indandiones only *C*-methyl derivatives are formed. On methylation of 2-(*o*-halogenophenyl)-1,3-indandiones and 2-(*p*-halogenophenyl)-1,3-indandiones by diazomethane only *O*-methyl derivatives were obtained. The assumed structure of thus prepared substances was established by evaluation of their infrared spectra. On the basis of their electron spectra, the stereochemistry of molecules of prepared substances is discussed.

Die Methylierung der 2-Aryl-1,3-indandione wird entweder mittels Methyljodids oder Diazomethans ausgeführt. Bei der Methylierung der Anionen von 2-Aryl-1,3-indandionen mittels Methyljodids entstehen überwiegend die 2-Methyl-derivate [1–3], die Methylierung der 2-Aryl-1,3-indandione mittels Diazomethans verläuft wiederum vorwiegend als *O*-Methylierung [3–5]. Aus der Literatur sind indessen Fälle bekannt, wenn auch sehr seltene, wo bei der Methylierung der Anionen von 2-Aryl-1,3-indandionen mittels Methyljodids neben *C*-Methyl-derivaten auch *O*-Methyl-derivate entstehen. So erhielten z. B. Gren und Vanag [2] bei der Methylierung der Anionen des 2-Phenyl-hexahydro-1,3-indandions und des 2-Phenyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1,3-indandions neben *C*-Methyl-derivaten auch *O*-Methyl-derivate. Analog

Tabelle 1

Analytische Angaben der 2-Methyl-2-(X-phenyl)-1,3-indandione (Stoffe 1–6) und der 1-Methoxy-2-(X-phenyl)-1-inden-3-one (Stoffe 7–12)

Nr.	X	M	Berechnet/gefunden			Fp. °C (Kofler)	R _F	Lage der UR-Banden [cm ⁻¹]			
			% C	% H	% X			$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)$
1	o-Cl	270,70	70,99	4,09	13,09	163—165	0,54	1755		2945	1375
			70,72	4,13	12,93			1722	2880		
2	o-Br	315,17	60,97	3,51	25,35	181—183	0,52	1755		2927	1372
			61,13	3,56	25,63			1722	2867		
3	o-I	362,16	53,06	3,06		192—194	0,54	1753		2925	1373
			53,46	3,07				1718	2865		
4	p-Cl	270,70	70,99	4,09	13,09	95—97	0,69	1748		2933	1454
			71,04	4,35	13,19			1711	2871	1373	
5	p-Br	315,17	60,97	3,51	25,35	106—108	0,69	1744		2932	1452
			60,79	3,57	26,13			1708	2872	1372	
6	p-I	362,16	53,06	3,06		78—80	0,70	1746		2932	1453
			52,64	3,15				1711	2872	1372	
7	o-Cl	270,70	70,99	4,09	13,09	87—89	0,45	1707	1628	2955	1480
			71,12	4,18	13,19				2863	1376	
8	o-Br	315,17	60,97	3,51	25,35	84—86	0,44	1706	1628	2954	1452
			60,83	3,36	25,13				2863	1372	
9	o-I	362,16	53,06	3,06		93—95	0,45	1706	1628	2953	1453
			53,18	3,21					2862	1372	
10	p-Cl	270,70	70,99	4,09	13,09	99—101	0,61	1704	1625	2951	1460
			70,82	4,21	13,28				2861	1375	
11	p-Br	315,17	60,97	3,51	25,35	106—108	0,60	1703	1625	2956	1460
			60,74	3,65	25,58				2864	1375	
12	p-I	362,16	53,06	3,06		109—111	0,61	1705	1628	2950	1455
			52,91	3,25					2860	1375	

stellte Hrnčiar [6] fest, daß bei der Methylierung der Anionen von 2-(4-X-1-Naphthyl)-1,3-indandionen (X = H, Cl, Br) neben C-Methylderivaten in geringer Menge auch das O-Methylderivat entsteht. Bruynes *et al.* [7] unterwarfen die Methylierung der

Tabelle 2

Ergebnisse der Methylierung der 2-(X-Phenyl)-1,3-indandione

X	Methylierung mittels Methyljodids			Methylierung mittels Diazomethans	
	Ausbeute in %		Reaktionsdauer [Std.]	Ausbeute in %	
	des C-Methyl- derivats	des O-Methyl- derivats			des C-Methyl- derivats
o-Cl	41	2	8	0	76
o-Br	32	6	8	0	76
o-I	21	8	8	0	78
p-Cl	69	0	41/2	0	89
p-Br	68	0	41/2	0	88,5
p-I	68	0	41/2	0	87

2-(*o*-Alkylphenyl)-1,3-indandione einem Studium und stellten fest, daß durch Methylierung des Anions des 2-(*o*-*tert.*Butylphenyl)-1,3-indandions und des 2-(2,6-*ditert.*Butylphenyl)-1,3-indandions mittels Methyljodids ausschließlich das *O*-Methylderivat entsteht. Andere 2-(*o*-Alkylphenyl)-1,3-indandione liefern ein Gemisch der *O*-Alkyl- und *C*-Alkylderivate.

In der vorliegenden Arbeit vergleichen wir die Reaktionsfähigkeit (Nucleophilie) der Anionen von 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandionen und von 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandionen bei der Reaktion mittels Methyljodids, d. i. wir untersuchen, in welcher Weise sterische Faktoren die Nucleophilie des Anions der 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandione (Halogen = Cl, Br, I) beeinflussen. Zum Vergleich haben wir die Methylierung dieser Indandione überdies mittels Diazomethans vorgenommen.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte und die analytischen Angaben der neuhergestellten Stoffe werden in Tabelle 1 angeführt, die Ausbeuten in Tabelle 2.

Die Ausgangsstoffe 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandione und 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandione haben wir aus den entsprechenden 3-Benzalpthaliden durch Umlagerung mit Natriummethanolat im Medium von Methanol hergestellt [9].

Methylierung der 2-(p-X-Phenyl)-1,3-indandione (X = Cl, Br, I)

a) Methylierung mittels Methyljodids. (Herstellung der 2-Methyl-2-(*p*-halogenphenyl)-1,3-indandione.)

In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 100 ml Kolben werden 30 ml absoluten Äthanols und 0,2 g (0,01 Grammatom) Natrium eingebracht. Nachdem sich das Alkoholat gebildet hat, werden 0,005 Mol 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandion zugesetzt. Hierauf werden durch den Kühler 1,4 g (0,01 Mol) Methyljodid hinzugefügt und schließlich wird das Reaktionsgemisch 4—4 1/2 Stdn. unterm Rückfluß erhitzt. Die Beendigung der Reaktion gelangt in der Weise zum Ausdruck, daß die intensiv rotgefärbte Lösung in eine orangenfarbige übergeht und der pH-Wert des Reaktionsmediums auf 7 sinkt. Nach dem Abkühlen und Filtrieren werden zum Reaktionsgemisch einige Tropfen Wasser zugegeben und sodann wird das Gemisch erwärmt. Nach mehrstündigem Stehenlassen fällt aus der Lösung das Rohprodukt aus, das aus Äthanol umkristallisiert oder chromatographisch gereinigt wird, wobei als Adsorbent Aluminiumoxid (neutrales, Aktivität II nach Brockmann, Reanal, Budapest) und als Elutionslösungsmittel Benzol benutzt wird. Das nichtreagierte Indandion, das am Start verbleibt, wird durch Äthanol verdrängt.

b) Methylierung mittels Diazomethans. (Herstellung des 1-Methoxy-2-(*p*-halogenphenyl)-1-inden-3-ons.)

Zu 0,005 Mol 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandion setzt man 0,007 Mol Diazomethan in 30 ml Äther zu. Das Reaktionsgemisch läßt man 1 Std. bei Raumtemperatur stehen. Hierauf wird die Lösung filtriert und der Äther abdestilliert. Der ölartige Destillationsrückstand wird aus Äthanol umkristallisiert.

Methylierung der 2-(o-X-Phenyl)-1,3-indandione
(X = Cl, Br, I)

a) *Methylierung mittels Methyljodids.* (Herstellung des 2-Methyl-2-(o-halogenphenyl)-1,3-indandions und des 1-Methoxy-2-(o-halogenphenyl)-1-inden-3-ons.)

Der Vorgang der Herstellung dieser Verbindungen stimmt mit der Herstellung der *p*-Halogenderivate überein. Die Reaktionsdauer beträgt 8 Stdn. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung und deren Filtrieren wird das Äthanol abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird in Benzol gelöst und auf Aluminiumoxid chromatographiert, wobei als Elutionslösungsmittel Benzol benutzt wird. (Die R_F -Werte bei der Dünnschichtchromatographie werden in Tabelle 1 angeführt.) Als erstes wird das 2-Methyl-2-(o-halogenphenyl)-1,3-indandion, als zweites das 1-Methoxy-2-(o-halogenphenyl)-1-inden-3-on aufgefangen. Der Ausgangsstoff wird durch Äthanol verdrängt. Da die 2-Methylderivate farblose Stoffe darstellen, benutzten wir für deren Detektion zum Bespritzen eine gesättigte Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin im Medium von 0,1 N-HCl. Diese Lösung gibt mit dem entsprechenden Indandion gelborangenfarbige Flecken des zugehörigen Hydrazons.

b) *Methylierung mittels Diazomethans.* (Herstellung des 1-Methoxy-2-(o-halogenphenyl)-1-inden-3-ons.)

Der Vorgang der Herstellung dieser Verbindung stimmt mit der Herstellung des 1-Methoxy-2-(*p*-halogenphenyl)-1-inden-3-ons überein.

Die Ultrarotspektren haben wir auf einem Doppelstrahl-Prismenspektrophotometer Zeiss, Modell UR-20 gemessen. Die Wellenzahlskala des Spektrophotometers wurde nach dem Standardspektrum des Polystyrols kalibriert. Die Spektren von 0,2 M Lösungen der zu untersuchenden Stoffe in Chloroform wurden in NaCl-Küvetten bei einer Schichtendicke von 0,14 mm im Intervall der Wellenzahlen 800—1800 cm^{-1} und 2700—3200 cm^{-1} gemessen. Die Lagen der Banden auf den Ultrarotspektren, die für den Nachweis der Struktur benutzt wurden, werden in Tabelle 1 angeführt. Die Elektronenspektren haben wir auf dem Prismenspektrophotometer Perkin—Elmer, Modell 450, im Bereich

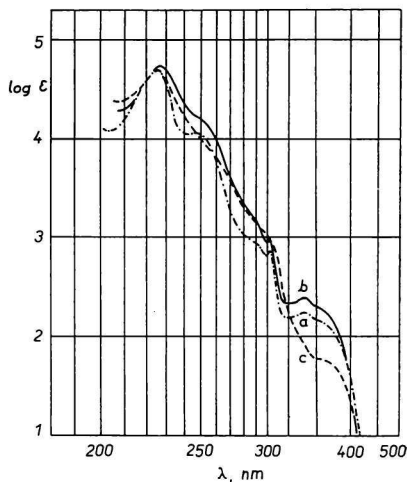


Abb. 1. Ultraviolettspektrum der Methanollösung.

- a) 2-Methyl-2-phenyl-1,3-indandion;
b) 2-Methyl-2-(*p*-jodphenyl)-1,3-indandion;
c) 2-Methyl-2-(*o*-jodphenyl)-1,3-indandion.

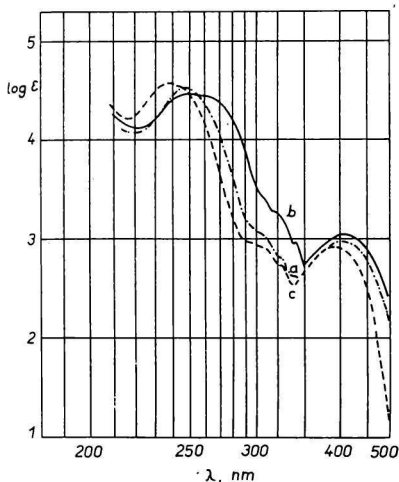


Abb. 2. Ultraviolettspektrum der Methanol­lösung.

- a) 1-Methoxy-2-phenyl-1-inden-3-on;
 b) 1-Methoxy-2-(*p*-jodphenyl)-1-inden-3-on;
 c) 1-Methoxy-2-(*o*-jodphenyl)-1-inden-3-on.

215–750 nm gemessen. Die Lösungen der untersuchten Stoffe in absolutem Alkohol wiesen eine Konzentration von 10^{-3} , 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$ M auf. Die Dicke der Küvetten betrug 0,500 und 1,000 cm. Die Ergebnisse einiger Messungen werden in den Abb. 1 und 2 angeführt. Da es nicht möglich war, die Lage einiger komplexer Banden im Maximum der Absorption messen zu können, führen wir in Tabelle 3 die Wellenlänge der Punkte an der Seite der Banden bei einem zweckmäßig gewählten Wert $\log \epsilon$ an, der für die gesamte Serie der Stoffe konstant ist. Wenn es auch bei einem solchen Meßverfahren nicht möglich ist, die Verschiebung in Richtung der Achse der Wellenlängen von der Ver-

Tabelle 3

Verschiebungen der Absorptionsbanden auf den Elektronenspektren der 1-Methoxy-2-(X-phenyl)-1-inden-3-one in Abhängigkeit vom Substituenten

X	Bande bei 250 nm λ bei $\log \epsilon = 3,5$		Bande bei 410 nm λ bei $\log \epsilon = 2,4$	
	λ [nm]	$\Delta\lambda_{X-H}$ [nm]	λ [nm]	$\Delta\lambda_{X-H}$ [nm]
H	278	0	468	0
<i>o</i> -Cl	270	— 8	442	—26
<i>p</i> -Cl	288	+ 10	480	+ 12
<i>o</i> -Br	269	— 9	442	—26
<i>p</i> -Br	291	+ 13	483	+ 15
<i>o</i> -I	269	— 9	443	—25
<i>p</i> -I	295	+ 17	486	+ 18

Die Wellenlänge wurde an der Seite der Banden beim angeführten Wert $\log \epsilon$ abgelesen. $\Delta\lambda_{X-H}$ ist die Verschiebung der Bande des Derivats mit dem Substituenten X gegenüber der Bande des nichtsubstituierten 1-Methoxy-2-phenyl-1-inden-3-ons.

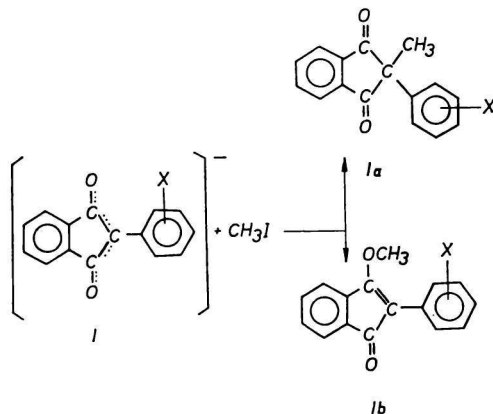
schiebung in Richtung der Absorbanz auseinanderhalten zu können, so vermag man doch auf diese Weise bei Stoffen mit ähnlichen Spektren den Einfluß der Substitution auf die Lage der Bande sehr genau zum Ausdruck zu bringen. Bedingt durch den Umstand, daß sich die Spektren einiger Stoffe, insbesondere der 1-Methoxy-2-(*p*-halogenphenyl)-1-inden-3-one mit der Zeit verändert haben, führten wir sämtliche Messungen spätestens 30 Minuten nach der Zubereitung der Lösungen durch.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Methylierung des Anions des nichtsubstituierten 2-Phenyl-1,3-indandions erhielten *Nathanson* [8] und *Gheorghiu* [1] nur das *C*-Methylderivat.

Die Methylierung der 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandione haben wir nach zwei Verfahren vollführt, u. zw. mittels Methyljodids und Diazomethans.

Bei der Reaktion des Natriumsalzes des entsprechenden Indandions kann angenommen werden, daß es sich um eine bimolekulare nucleophile Substitution handelt, bei welcher das attackierende Reagens das Indandion-Anion ist, bei dem gemäß der Stärke der Nucleophilie theoretisch sowohl die *C*-Methyl als auch die *O*-Methyl-derivate entstehen können (Schema 1):



X = *o*-Cl, *o*-Br, *o*-I (*Ia*, *Ib*); *p*-Cl, *p*-Br, *p*-I (*Ia*).

Aus den vorgenommenen Versuchen geht hervor (s. Tabelle 1 und 2), daß das Anion der 2-Phenyl-1,3-indandione, die in *o*-Stellung durch das Halogen substituiert sind, ein schwächer attackierendes Reagens darstellt, hauptsächlich aus sterischen Gründen, im Gegensatz zum Anion jener Indandione, die durch das Halogen in *p*-Stellung substituiert sind. Deshalb sind die Ausbeuten der Methylierung mit dem Anion der 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandione niedriger als jene mit dem Anion der 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandione. Auch eine Verlängerung der Reaktionsdauer bei den 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandionen auf das Doppelte führte nicht zu besseren Ausbeuten. Ein Sinken der Nucleophilie des *C*-Anions durch den Einfluß des sterischen Effekts des in *o*-Stellung an das Phenyl gebundenen Halogens

kam bei den Methylierungen nicht nur dadurch zum Ausdruck, daß sich die Ausbeuten der Methylierung verringerten, sondern auch dadurch, daß sich bei der Methylierung neben den *C*-Methylderivaten auch *O*-Methylderivate bilden. Je umfangreicher das Halogen ist, umso mehr wird eine um etwas größere Menge des *O*-Methylderivats erhalten (s. Tabelle 2). Bei der Methylierung der Anionen der 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandione mittels Methyljodids haben wir in keinem Fall das *O*-Methylderivat erhalten.

Der Verlauf der Reaktion und hauptsächlich deren Ausbeute werden auch durch einen weiteren Faktor beeinflußt. Aus der geringeren Nucleophilie des *C*-Anions des 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandions im Vergleich mit dem *C*-Anion des 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandions tritt eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit des ersten zutage, was in einem gegebenen Reaktionssystem den Verlauf einer Konkurrenzreaktion zwischen dem Alkoholat-Ion und dem Methyljodid ermöglicht. (Deshalb pflegt bei der Reaktion bei den *o*-Halogenderivaten gemeinhin sowohl Methyljodid als auch Alkoholat in größerer Menge verbraucht und die Ausgangsverbindung 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandion zurückgewonnen zu werden.)

Die Trennung der bei der Reaktion entstandenen Produkte haben wir chromatographisch auf Aluminiumoxid (auf neutralem, Aktivität II nach Brockmann) durchgeführt, als Elutionslösungsmittel wurde Benzol verwendet. Die R_F -Werte der *O*-Methyl- und *C*-Methylderivate haben wir durch die Dünnschichtchromatographie ermittelt. Die R_F -Werte der *C*-Methylderivate lagen in sämtlichen Fällen höher als jene der *O*-Methylderivate. Die Anwendung von Aluminiumoxid als Adsorbent besitzt im Vergleich zu Silikagel, das wir für die Trennung in unserer Arbeit [6] benutzt haben, den Vorteil, daß das Ausgangsindandion am Start verbleibt und sich dann mit Alkohol eluieren läßt. Die R_F -Werte der *C*-Methyl- und *O*-Methylderivate werden in Tabelle 1 angegeben.

Durch Methylierung der 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandione und der 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandione mittels Diazomethans entstehen in beiden Fällen ausschließlich *O*-Methylderivate. Zugleich sei bemerkt, daß wir bei der Methylierung des 2-Phenyl-1,3-indandions mittels Diazomethans zum Unterschied von [10] neben 1-Methoxy-2-phenyl-1-inden-3-on auch eine geringe Menge von 2-Methyl-2-phenyl-1,3-indandion erhalten haben. Auf Grund der Absorptionsbanden auf den Spektren der verdünnten Lösungen in Chloroform ist es vorstellbar zu behaupten, daß die Ausgangsstoffe 2-(*o*-Halogenphenyl)-1,3-indandione und 2-(*p*-Halogenphenyl)-1,3-indandione in diesen Lösungen ausschließlich in der Diketoform vorkommen. Im Bereich der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen weisen sämtliche Ausgangsstoffe eine starke doppelte Absorptionsbande auf, die das Ergebnis der Kopulation zwischen den Schwingungen der beiden gleichwertigen Carbonylgruppen darstellt. Die Lage des intensiveren Absorptionsmaximums bei den *o*-substituierten Derivaten beträgt 1718—1722 cm^{-1} , die Lage des weniger intensiven Maximums beträgt 1753—1756 cm^{-1} . Die *p*-Halogenderivate haben diese Banden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, im Durchschnitt um 5 cm^{-1} . In analoger Weise absorbieren im Gebiet der Carbonylvalenzschwingungen auch die 2-Methyl-2-(*o*-halogenphenyl)-1,3-indandione und die 2-Methyl-2-(*p*-halogenphenyl)-1,3-indandione. Die geringe Verschiebung der Absorption zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich mit den Ausgangsstoffen wird durch den Elektronendonator-Einfluß der Methylgruppe verursacht (Polarisation der C=O-Bindung), gegebenenfalls durch den Effekt des Feldes dieser Gruppe. Die Anwesenheit der Methylgruppe wurde durch schwache Banden im Bereich der C—H-Valenzschwingungen bei 2930—2940 cm^{-1} und 2860—2870 cm^{-1} ,

und im Bereich der C—H-Deformationsschwingungen bei 1450—1470 cm^{-1} und 1370—1375 cm^{-1} bestätigt (s. Tabelle 1). Ultrarotspektren, die sich von den Spektren der Ausgangs- und ebenso der *C*-methylierten Indandione unterscheiden, weisen jene Stoffe auf, die durch *O*-Methylierung entstanden sind, d. i. die 1-Methoxy-2-(*o*-halogenphenyl)-1-inden-3-one und die 1-Methoxy-2-(*p*-halogenphenyl)-1-inden-3-one. Auf den Spektren dieser Stoffe befindet sich im Bereich der C=O-Valenzschwingungen eine einzige Bande, deren Intensität im Vergleich mit der vorhergehenden Gruppe von Stoffen geschwächt ist. Die Lage dieser Bande befindet sich bei 1706—1707 cm^{-1} . Auf den Spektren dieser Stoffgruppe finden sich weiter starke Absorptionsbanden bei 1628—1625 cm^{-1} vor, die der Valenzschwingung der C=C-Bindung zugehören [11]. Auf die Anwesenheit der Methoxygruppe weisen schwache Absorptionsbanden im Bereich 2950 und 2850 cm^{-1} hin.

Die Gruppe der *C*-Methyl- und der *O*-Methyl-derivate des 1,3-Indandions unterscheidet sich wesentlich auch durch die wechselseitige räumliche Orientierung der aromatischen Systeme. Während im Molekül der 2-Methyl-2-(halogenphenyl)-1,3-indandione beide aromatischen Ringe außerhalb der Ebene, gegebenenfalls in aufeinander senkrecht gelegenen Ebenen (*o*-Derivate) orientiert sind, so ist im Molekül des 1-Methoxy-2-phenyl-1-inden-3-ons und dessen *p*-Halogenderivate eine Ebenenorientierung der aromatischen Systeme möglich. Die Substitution durch das Halogen in *o*-Stellung am Phenyl schließt eine Ebenenorientierung aus, was durch Veränderungen in der Konjugation der entsprechenden π — π -Elektronensysteme zum Ausdruck gelangt, wobei diese Veränderungen von Veränderungen in der Lage und Intensität der Banden auf den Elektronenspektren begleitet werden.

Auf den Spektren der untersuchten Stoffe zeigen sich Banden der π — π^* -Übergänge im Bereich 220—270 nm und 350—500 nm, und wahrscheinlich Banden der n — π^* -Übergänge im Bereich 270—320 nm. Aus dem Vergleich der Spektren auf den Abb. 1a und Abb. 2a wird eine markante bathochrome Verschiebung des Spektrums des 1-Methoxy-2-phenyl-1-inden-3-ons gegenüber dem Spektrum des 2-Methyl-2-phenyl-1,3-indandions ersichtlich, welche die Folge einer starken gegenseitigen Einwirkung der π — π -Elektronensysteme der aromatischen Kerne über den ungesättigten fünfgliedrigen Ring ist. Für das 1-Methoxy-2-phenyl-1-inden-3-on und dessen Halogenderivate ist eine intensive ($\epsilon \sim 1000$) Bande bei 415 nm charakteristisch, die im Zusammenhang mit dem π — π^* -Übergang des gesamten konjugierten Systems steht. Das Spektrum des 2-Methyl-2-phenyl-1,3-indandions ändert sich bei der Substitution mit einem Halogen in *p*-Stellung am Phenyl verhältnismäßig wenig (Abb. 1; ein schwacher hyperchromer Effekt). Das Halogenatom in *o*-Stellung bewirkt im Vergleich mit dem *p*-Derivat im Bereich 220—290 nm eine nicht allzu ausgeprägte hypsochrome Verschiebung, und im Bereich 320—400 nm eine ausdrucksvollere hypochrome Verschiebung. Daraus kann gefolgert werden, daß sich die räumliche Orientierung des Phenyls in Stellung 2 durch die Gegenwart eines Halogens in *o*-Stellung nur wenig ändert und daß auch im Falle des Ausgangsstoffs diese Orientierung für die gegenseitige Einwirkung der π — π -Elektronensysteme von aromatischen Kernen ungünstig ist.

Unterschiedlich kommt die Substitution des Phenyls durch das Halogen in *o*- und *p*-Stellung beim 1-Methoxy-2-phenyl-1-inden-3-on zum Ausdruck (Abb. 2). Das Halogen in *p*-Stellung am Phenyl verschiebt die Bande bei 250 nm bathochrom, was beim Ablesen an den Seiten der Banden (Tabelle 3) im wesentlichen in gleicher Weise zum Ausdruck gelangt, wobei die Wirkung in der Reihenfolge $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ sinkt. Diese Reihenfolge der Wirkung kann man nicht durch die Elektronegativität

der Halogene erklären, die in umgekehrter Reihenfolge sinkt, sondern einzig und allein durch die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Halogenatoms, wie dies z. B. für die *p*-Halogennitrobenzole, *p*-Halogenanisole und *p*-Halogenacetophenone nachgewiesen wurde [12]. Bei der Substitution in *o*-Stellung gelangt auf beiden Banden ein ausdrucksvoller hypsochromer und auf der Bande bei 410 nm auch ein hypochromer Effekt zum Ausdruck. Aus den Angaben der Tabelle 3 geht hervor, daß die Wirkung nicht von der Größe des Halogenatoms abhängig ist. Falls die einzige Ursache der Verschiebung der sterische Einfluß des Substituenten in *o*-Stellung ist, dann vermag man aus der Tatsache, daß die Größe des Substituenten keinen Einfluß auf das Ausmaß der Verschiebung ausübt, den Schluß zu ziehen, daß bereits im *o*-Chlorderivat der Limitwert des Winkels θ zwischen der Ebene des Phenyls in Stellung 2 und der Ebene des Indenskeletts erreicht ist. Die annähernde Bestimmung des Winkels θ aus dem Verhältnis der Molabsorptivitäten nichtsubstituierter und *o*-substituierter Derivate war nicht möglich, weil die Verschiebung der Banden über die Grenze von 5 nm hinausreichte, die bei dieser Berechnung zulässig ist.

Für die Durchführung der Analysen gebührt Dipl.-Ing. E. Greiplová aus dem Chemischen Institut der Komenskij-Universität, Bratislava, unser Dank.

Literatur

1. Gheorghiu G. N., *J. Prakt. Chem.* **146**, 193 (1936).
2. Gren E. J., Vanag G. J., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim.* **1962**, 75.
3. Janson S. A., Vanag G. J., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim.* **1964**, 571.
4. Gren E. J., Vanag G. J., *Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Ser. Chim.* **1962**, 227.
5. Aren A. K., Nejland O. J., Vanag G. J., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **132**, 115 (1960).
6. Hrnčiar P., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, im Druck.
7. Bruynes C. A., Rekker R. F., Nauta W. T., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 1259 (1966).
8. Nathanson F., *Ber.* **26**, 2576 (1893).
9. Hrnčiar P., Kovalčík V., *Chem. Zvesti* **16**, 203 (1962).
10. Hantzsch A., Czapp E., *Z. Phys. Chem.* **A146**, 131 (1930).
11. Valter S. P., Nejland O. J., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim.* **1964**, 185.
12. Schubert W. M., Craven J. M., Steadly H., *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2695 (1959).

Übersetzt von K. Ullrich