

NEUE NITRO-CHALKONE IV ¹

Von GY. SIPOS, T. SZÉLL und I. VÁRNAI

Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 24. März 1960)

Verschiedene Nitro-hydroxy-acetophenone wurden mit Benzaldehyd und substituierten Benzaldehyden in Gegenwart von AlCl_3 bzw. wässrigem NaOH kondensiert. Als Ergebnis der Kondensation wurden unbekannte Chalkone erhalten. Betreffs der die Kondensation beeinflussenden Rolle der Hydroxylsubstituenten des Benzaldehydteils und der Nitro-hydroxysubstituenten des Acetophenonteils kamen wir zu dem erwartungsgemäßen Ergebnis.

Vorliegende Arbeit ist ein weiterer Beweis für die frühere Beobachtung, daß die Darstellung der Nitro-hydroxy-chalkone nicht nur mit basischen (NaOH), sondern auch mit sauren Katalysatoren (AlCl_3) zu verwirklichen ist [1]; sie liefert auch neuere Daten hinsichtlich des von den Substituenten des Benzaldehydteils auf die Chalkonbildung ausgeübten Einflusses, da unsere experimentellen Untersuchungen zu der Feststellung führten, daß die Hydroxysubstituenten des Benzaldehydteils: 3-OH > 2-OH und 4-OH, die Chalkonbildung in der theoretisch zu erwartenden Reihenfolge fördern. Diese Reihenfolge wird bewiesen durch die Tatsache, daß unter den Umständen der mit 3-Hydroxybenzaldehyd durchgeführten Kondensation der 4-Nitro-2-hydroxy- und 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenone weder das 2-Hydroxy-, noch das 4-Hydroxybenzaldehyd mit den erwähnten Ketonen kondensierte; diese wurden unverändert zurückerhalten.

Weiter stellten wir fest, daß die Nitro-hydroxy-substituenten des Acetophenonteils die Chalkonbildung in dieser Reihenfolge begünstigen: 2- NO_2 -5-OH > 4- NO_2 -2-OH > 5- NO_2 -2-OH > 3- NO_2 -4-OH. Eine frühere Arbeit [2] machte bereits die Reihenfolge 4- NO_2 -2-OH > 5- NO_2 -2-OH > 3- NO_2 -4-OH wahrscheinlich, doch war der minimale Unterschied in der Ausbeute der aus 4- und aus 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenonen gebildeten Chalkone nicht ganz überzeugend. Wir fanden jetzt, daß die Chalkonbildung von 3-Hydroxy-benzaldehyd mit 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon unter milderer Bedingungen eintritt als mit dem 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon. Ferner zeigte sich, daß das 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon der beste Chalkonbildner unter den vier Ketonen ist, da es unter den [2] beschriebenen Bedingungen schon nach 15 Min. das Chalkon in 80 proz. Ausbeute liefert, obwohl das Chalkon-Natriumsalz im Gegensatz zu den sich ausscheidenden Natriumsalz der anderen drei Nitro-hydroxy-

¹ III. Mitteilung: Acta Phys. et Chem. Szeged 5, 70 (1959).

chalkone in Lösung bleibt, d. h. das Gleichgewicht sich nicht so schnell erschoben kann.

Die dargestellten Chalkone sind tabellarisch zusammengestellt.

Beschreibung der Versuche²

Die Chalkone Nr. 6, 8, 10 und 12 der Tabelle wurden durch alkalischen Kondensation, die Chalkone 5 und 7 durch säure Kondensation erhalten. Die Kondensationen wurden nach [3] ausgeführt.

Abweichend von den Verhältnissen [3] verlief die alkalische Kondensation im Falle der Chalkone 1, 2, 3, 4, 9, 11 und 13.

2'-Nitro-5'-hydroxy-chalkon (Nr. 1 der Tab.). Das 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon wurde nach A. R. OSBORN und K. SCHOFFIELD [4] dargestellt. Schmp. 167° C.

Analyse: $C_8H_7O_4N$ (181,1)

Berechnet: C 53,1 H 3,9 N 7,7

Gefunden: C 52,7 H 3,8 N 7,7

0,18 g 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon (1 mMol) wurde unter Erwärmen in 15 ccm 1 n NaOH (15 mMol) gelöst und nach Abkühlen auf 20°C 0,106 g Benzaldehyd (1 mMol) zugegeben. Unter dauerndem Schütteln wandelte sich die Emulsion nach 5 Min. plötzlich scharf in eine klare Lösung um. Nach weiteren 5 Min. wurde mit 3,2 ccm 5 n HCl angesäuert, die ausgeschiedene blaßgelbe Substanz filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,22 g (80% d. Th). Mit Ausnahme von Benzol und Aether löst sich die Substanz in den üblichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte; läßt man das Reaktionsgemisch einen Tag stehen, so ist das ausgefällte und umkristallisierte Chalkon nicht farblos, sondern braun.

2', 4-Dinitro-5'-hydroxy-chalkon (Nr. 2). 0,18 g 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon (1 mMol) und 0,15 g 4-Nitro-benzaldehyd (1 mMol) wurde durch Erwärmen bis zum Siedepunkt in einem Gemisch von 6 ccm 2,5% NaOH (2,2 mMol) und 4 ccm Äthanol gelöst und 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Die noch warme, klare Lösung wurde mit Wasser verdünnt, das Chalkon mit 1 ccm 5 n HCl ausgefällt, mit Wasser säurefrei gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,21 g (63,6% d. Th).

2'-Nitro-5'-hydroxy-4-chlor-chalkon (Nr. 3). 0,18 g 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon (1 mMol) und 0,14 g 4-Chlor-benzaldehyd (1 mMol) wurde unter Erwärmen in einem Gemisch aus 8 ccm 1 n NaOH und 4 ccm Äthanol gelöst, 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, das Chalkon mit 2 ccm 5 n HCl ausgefällt, bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,18 g (56,2% d. Th).

² Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Übersicht über die dargestellten Chalkone

Nr.	-chalkon	Umkristallisierbar	Aussehen	Schmp. °C (unkorr.)	Summenformel	Mol.Gew.	N-Gehalt in %	
							Ber.	Gef.
1	2'-Nitro-5'-hydroxy	Benzol	farblose Nadeln	185—186	C ₁₅ H ₁₁ NO ₄	269,2	5,20	5,31
2	2',4-Dinitro-5'-hydroxy	Methanol	blaßgelbe „	200—201	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₆	314,2	8,91	9,12
3	2'-Nitro-5'-hydroxy-4-chlor	Benzol	„ „	174—175	C ₁₅ H ₁₀ NO ₄ Cl	303,7	4,61	5,06
4	2'-Nitro-5', 3-dihydroxy	Benzol/Methanol 10 : 1	„ „	178—179	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	285,2	4,91	5,11
5*	3'-Nitro-4'-hydroxy-4-chlor	Äthanol/Essigester 1 : 1	hellgelbe „	183—184	C ₁₅ H ₁₀ NO ₄ Cl	303,7	4,61	4,80
6*	4'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor	Äthanol/Essigester 1 : 1	gelbe „	192—193	C ₁₅ H ₁₀ NO ₄ Cl	303,7	4,61	4,91
7*	5'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor	Äthanol/Essigester 1 : 1	gelbe „	216 - 217	C ₁₅ H ₁₀ NO ₄ Cl	303,7	4,61	4,80
8	3'-Nitro-4', 2-dihydroxy	Äthanol/Essigester 1 : 1	gelbe „	194—195	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	285,2	4,91	4,58
9	3'-Nitro-4', 3-dihydroxy	Äthanol/Essigester 1 : 1	gelbe „	212—214	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	285,2	4,91	4,72
10*	3'-Nitro-4', 4-dihydroxy	Äthanol/Essigester 1 : 1	bräunlichgelbe „	214—216	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	285,2	4,91	5,22
11	4'-Nitro-2', 3-dihydroxy	Äthanol/Essigester 1 : 1	gelbe „	197—198	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	285,2	4,91	4,82
12	5'-Nitro-2', 2-dihydroxy	Äthanol/Essigester 1 : 1	gelbe „	182—183	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	285,2	4,91	4,61
13	5'-Nitro-2', 3-dihydroxy	Äthanol/Essigester 1 : 1	zitronengelbe „	186—187	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	285,2	4,91	5,25

* Bekannte Verbindungen; Nr 5 und 7 wurden mit Hilfe von AlCl₃ dargestellt. [3]



2'-Nitro-5', 3-Dihydroxy-chalkon (Nr. 4). 0,18 g 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon (1 mMol) wurden durch Kochen in 8 ccm 1 n NaOH (8 mMol) gelöst und mit 0,12 g 3-Hydroxy-benzaldehyd (1 mMol) versetzt. Nach 10 Min. langem Erwärmen der klaren Lösung wie bei [3] wurde wie dort aufgearbeitet. Ausb. 0,12 g (40% d. Th). Beim umkristallisieren aus Benzol/Methanol (10:1) schied sich eine schwarzbraune Substanz an der Wand des Kolbens ab, nochmals aus Benzol/Methanol und dann nur aus Benzol umkristallisiert wurde. Es handelt sich offensichtlich um zwei Substanzen. In reichlich Benzol wird eine weiße Substanz heraus gelöst und es bleiben blaßgelbe Nadelkristalle zurück.

3'-Nitro-4', 3-dihydroxy-Chalkon (Nr. 9). Die Lösung von 0,36 g 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon (2 mMol) in 30 ccm 1 n NaOH (30 mMol) wurde mit 0,244 g 3-Hydroxybenzaldehyd (2 mMol, Schmp. 104°) 2,5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit 2 ccm Eisessig angesäuert. Es schied eine gelbe Substanz aus.

4'-Nitro-2', 3-dihydroxy-chalkon (Nr. 11). Die Lösung von 0,37 g 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon (2 mMol) und 0,25 g 3-Hydroxy-benzaldehyd (2 mMol) in 5 ccm Äthanol und 8 ml 1 n NaOH wurde 15 Min. bei Zimmertemperatur und weitere 15 Min. auf dem Wasserbad gehalten, dann in 20 ccm Wasser gegossen, mit 3 ccm Eisessig angesäuert, worauf sich 0,37 g gelbe Substanz ausschieden.

Bei längerem Erhitzen (45 Min.) erhält man kein Chalkon mehr, sondern einen klebrigen undefinierbaren Stoff. Bei dem gleichen Ansatz mit 2- oder 4-Hydroxy-benzaldehyd erhält man das Keton, nach dem Ansäuern, quantitativ zurück. Führt man die Umsetzung wie unter 13 beschriebene durch, so entsteht eine klebrige, undefinierbare Verbindung.

5'-Nitro-2', 3-dihydroxy-Chalkon (Nr. 13). Die Lösung von 0,37 g 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon (2 mMol) in 7 ccm 1 n NaOH (7 mMol) wurde, mit 0,25 g in 3 ccm Äthanol gelöstem 3-Hydroxy-benzaldehyd versetzt, 1 Stunde bei 40°C stehen gelassen, mit 1,5 ccm Eisessig angesäuert, filtriert und das ausgeschiedene bräunlichgelbe rohe Chalkon mit 5 ccm Wasser gewaschen. (Ausb. 0,48 g.)

Unter den obigen Bedingungen kondensierte weder 2-, noch 4-Hydroxybenzaldehyd mit dem Keton, letzteres konnte zurückgewonnen werden. Führt man die Reaktion mit 4-Hydroxy-benzaldehyd ebenso aus wie die Darstellung von 5'-Nitro-2', 2-dihydroxy-chalkon [3], so erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 163—164°C (Gef. N 6,3), die nicht weiter untersucht wurden. Die Substanz ist kein Chalkon.

* * *

Die Verfasser danken der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Szeged, namentlich Frau DR. LAKOS K. LÁNG und Frau BARTÓK G. BOZÓKI für die Ausführung der Mikroanalysen, sowie Frau SAVANYA R. KOVÁCS und Herrn J. KISZELY für ihre wertvolle technische Hilfe.

Literatur

- [1] Széll, T.: Chem. Ber. 92, 1672 (1959).
- [2] Széll, T.: Chem. Ber. 91, 260 (1958).
- [3] Sipos, Gy., T. Széll: Acta Phys. et. Chem. Szeged, 5, 70 (1959).
- [4] Osborn, A.R., K. Schofield: J. chem. Soc. 1955, 2100.

НОВЫЕ НИТРО-КАЛКОНЫ (IV.)

Д-р Шипос, Т. Селл и И. Варнаи

Нитро-гидрокси-ацетофеноны были конденсированы с различными ароматическими альдегидами в присутствии $AlCl_3$ и водянистого $NaOH$. В результате конденсации получились неизвестные калконы. При образовании калконов, насчет роли влияющей конденсацию нитро-гидрокси заместителей ацетофеноновой части и заместителя бензальдегидовой части получились ожидаемые результаты.