

## ÜBER DIE DARZENS-KONDENSATION VON NITRO-HYDROXY-PHENACYLBROMIDEN I.

Von GY. SIPOS und R. SZABÓ

Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1962)

Es wurde 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid einer DARZENS-Kondensation unterzogen und dabei die reaktionsbeeinflussende Rolle der Katalysator-Konzentration sowie der Reaktionsdauer untersucht. Es zeigte sich, daß die eine Orthohydroxygruppe enthaltenden Phenacylbromide die entsprechenden Epoxy-Ketone nicht liefern.

Mit auch eine Nitrogruppe enthaltendem Phenacylbromid ist eine DARZENS-Kondensation bisher nicht gelungen. Im allgemeinen teilen die Autoren mit, daß die Anwesenheit der Nitrogruppe in der Phenacylhaloidkomponente die Bildung des entsprechenden Epoxy-Ketons verhindert [1—3].

Wir haben die mit Benzaldehyd und 4-Nitro-benzaldehyd gebildeten Epoxy-Ketone des 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromids (4) hergestellt. Mit Anisaldehyd bzw. 4-Oxy-benzaldehyd kamen die entsprechenden Epoxy-Ketone nicht zustande, das ein weiterer Beweis für reaktionsbeeinflussende Wirkung der Aldehyds substituente ist [5—6].

Im weiteren wurde bei gleicher Temperatur und Reaktionsdauer der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Ausbeute geprüft (Tab. 1). Es zeigte sich, daß eine Erhöhung der Konzentration des Katalysators über ein gewissen Wert hinaus die Epoxydproduktion herabsetzt oder aufhört. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen eine längere Reaktionszeit günstiger, während bei hohen Katalysatorkonzentrationen das Endprodukt auch binnen kurzer Zeit stark verunreinigt ist bzw. die Ausbeute vermindert (Tab. 1). Erwähnenswert ist, daß die Kondensation nicht nur bei Alkaliüberschuß, sondern auch in Gegenwart äquivalenter Laugemengen stattfand. Dies dürfte wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben sein, daß infolge der zwischen den benachbarten Nitro- und Hydroxylgruppen befindliche Wasserstoffbrücke [7] die Hydroxylgruppe nicht imstande ist, äquivalente Laugemengen zu binden und so freie Lauge für die Kondensation übrigbleibt. Wir versuchten die DARZENS-Kondensation auch mit dem 4-Nitro-2-hydroxy- und 5-Nitro-2-hydroxy-phenacylbromiden [4] durchzuführen, doch konnte unter den verschiedensten Bedingungen kein Epoxyd gewonnen werden. Erfolglos blieben auch die Bemühungen um eine Kondensation des 2-Hydroxy-phenacylbromids; somit ist anzunehmen, daß die Gegenwart der in Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppe im Phenacylmolekül die Kondensation hemmt bzw. verhindert.

Tabelle 1.

Die Darzens-Kondensation von 3-Nitro-4-hydroxy-phenacyl-bromid und 4-Nitro-benzaldehyd

Base	Basekonzentration %	Reaktionszeit	Roher Schmelzpunkt	Rohe Ausbeute %	Aus Aceton umkristallisiert %
NaOCH <sub>3</sub>	0,5	0,5 Stunden	196°	74	35
NaOCH <sub>3</sub>	1,0	16,0 Stunden	205°	91	42
NaOCH <sub>3</sub>	2,0	0,5 Stunden	190°	58	20
NaOCH <sub>3</sub>	4,0	0,5 Stunden	192°	58	18
NaOCH <sub>3</sub>	8,0	0,5 Stunden	180°	46	15
NaOCH <sub>3</sub>	15,0	1,0 Stunden	—	—	—
NaOH	1,0	1,0 Stunden	204°	51	—
NaOH	2,5	1,0 Stunden	188°	62	—
NaOH	5	1,0 Stunden	175°	24	—
NaOH	10	1,0 Stunden	175°	20	—

Die Struktur der entstandenen Epoxy-Ketone wurde außer der Analyse auch durch das Infrarotspektrum unterstützt.<sup>1</sup> Der charakteristische Streifen des Epoxyd-Ringes ist wahrscheinlich am 907 cm<sup>-1</sup> befindlich (Fig. 1). Die Versuche zur alkalischen Öffnung des Epoxydringes blieben erfolglos, da er bei Anwen-

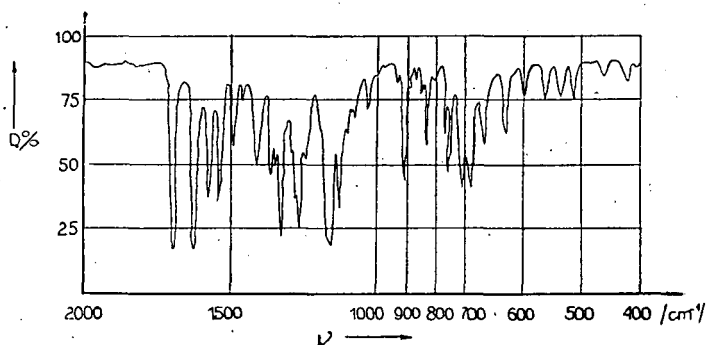


Fig. 1

nung milder Bedingungen (1 n NaOH, Raumtemperatur, 30 Minuten) unverändert blieb und unter energischen Bedingungen (40%-ige NaOH, zweistündiges Kochen) Verharzung eintrat. 1 n NaOH resultierte binnen einer Stunde ein Produkt mit niedrigerem Schmelzpunkt, also ein verändertes Produkt, aber ein defi-

<sup>1</sup> Die Spektren (Fig. 1 und Fig. 2) wurden mit Zeiss'schen zweistrahligen Infrarot-Spektograph (Typ. UR-10) aufgenommen. Der Stoff befindet sich in einer KBr-Pastille. Registrierungsgeschwindigkeit: 150 cm<sup>-1</sup>/Min; Prismen: 400-700 cm<sup>-1</sup> KBr-Prisma, 700-1800 cm<sup>-1</sup> NaCl-Prisma, von 1800 cm<sup>-1</sup> LiF-Prisma.

nierbares Produkt konnte nicht isoliert werden. Das 1-(4-Nitro-phenyl)-2-(3-Nitro-4-hydroxy-benzoyl)-aethylenoxyd wurde auch dem Kochen mit Salzsäure unterworfen, worauf eine, der Analyse nach unveränderte, auf Grund des Infrarotspektrums (Fig. 2) aber über zwei benachbarte Carbonyl-gruppen verfügende Verbindung, vermutlich Diketon (Fig. 3) entstand [8]:

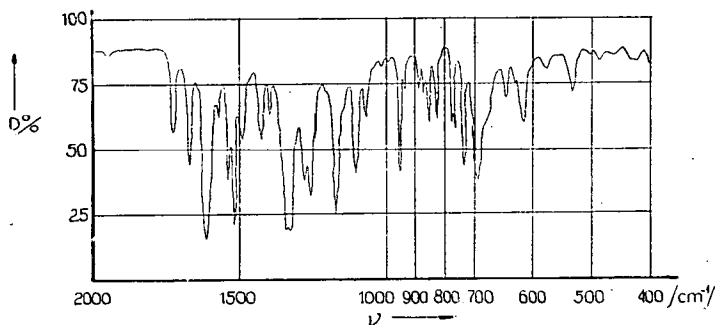
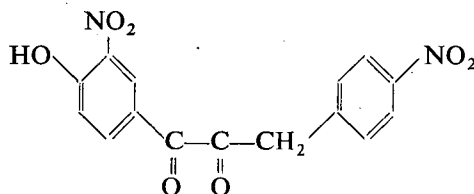


Fig. 2



3-Nitro-4-hydroxy-phenyl-4-nitro-benzyl-glyoxal („Diketon“)

Fig. 3

### Beschreibung der Versuche<sup>2</sup>

#### 1-Phenyl-2-(3-Nitro-4-hydroxy-benzoyl)-aethylenoxyd

0,260 g (1 mMol) 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid und 0,106 g (1 mMol) Benzaldehyd wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 30 ml einer 0,23 g Natrium enthaltenden (10 mMol) alkoholischen Lösung tropfenweise versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in doppelte Menge Wasser geschüttet und angesäuert. Die ausscheidende gelblichweiße kolloid Substanz wurde mit Äther extrahiert und nach dessen Verdampfen das zurückgebliebene rohe Produkt aus Benzin umkristallisiert. Gelblichweiße Plättchen. Schmp. 134° C. Analyse: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N (285,2); Ber.: C 62,46%; H 3,84%, Gef.: C 62,39%, H 3,87%.

1-(4-Nitro-phenyl)-2-(3-Nitro-4-hydroxy-benzoyl)-aethylenoxyd. 0,260 g (1 mMol) 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid und 0,151 g (1 mMol) 4-Nitro-benzaldehyd wurden unter den obigen Bedingungen zur Kondensation gebracht und

<sup>2</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

der erhaltene gelbe Niederschlag aus Aceton umkristallisiert. Hellgelbe Plättchen. Schmp. 203° C.

Analyse:  $C_{15}H_{10}O_7N$  (330,2); Ber.: C 54,57% H 3,05% N 8,48%  
 Gef.: C 54,03% H 2,90% N 8,73%

Zu bemerken ist, daß auf die Wirkung einer 0,023 g Natrium enthaltenden alkoholischen Lösung (1 mMol) die Kondensation ebenfalls zustande kam, aber auch binnen der 24-stündigen Reaktionsdauer Epoxy-Keton nur in geringer Ausbeute gewonnen wurde.

*Die Herstellung von Diketon.* 2 g 1-(4-Nitro-phenyl)-2-(3-Nitro-4-hydroxybenzoyl)-aethylenoxyd wurden 10 Stunden mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Es resultierte ein gelbes, kristallines Rohprodukt, das aus Methanol umkristallisierbar war. Zitronengelbe Nadeln. Schmp. 178—180° C.

Analyse:  $C_{15}O_7N$  (330,7); Ber.: C 54,57% H 3,05% N 8,48%  
 Gef.: C 54,27% H 3,25% N 8,29%

\* \* \*

FRAU DR. LAKOS G. LÁNG sagen wir unseren Dank für die Durchführung der Mikroanalysen und E. GYÜRKI für die technische Mithilfe.

#### Literatur

- [1] *Kunckell, H.*: Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges., **21**, 435 (1911).
- [2] *Bodforss S.*: Chem. Ber., **49**, 2795 (1916).
- [3] *Jörlander, H.*: Chem. Ber., **50**, 1457 (1917).
- [4] *Sipos, Gy., R. Szabo*: Acta Phys. et Chem., Szeged, **7**, 126, (1961).
- [5] *Bodforss, S.*: Chem. Ber., **51**, 192 (1918).
- [6] *Roth, J. J.*: Arch. Pharm. **294**, 478 (1961).
- [7] *Seshadri, S., P. L. Trivedi*: J. Chem. Soc., **22**, 1633 (1957).
- [8] *Tiffeneau, A.*: A. ch. (8) **10**, 331 (1907).

#### КОНДЕНСАЦИЯ ДАРЗЕНСА НИТРО-ГИДРОКСИ-АЦЕТОФЕНОНОВ

*Г. Шупов и Р. Сабо*

3-нитро-гидрокси-фенацилбромид был подвергнут конденсации Дарзенса и было исследовано воздействие концентрации катализатора, а также продолжительности реакции на реакцию.