

## NEUE NITRO-KALKONE. VIII

Von

GY. SIPOS und T. SZÉLL

Institut für Angewandte Chemie der József Attila Universität, Szeged

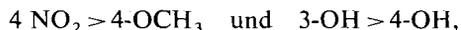
(Eingegangen am 15. December 1964)

Es wurde eine Reihe der Reaktionsfähigkeit der Substituenten im Falle basenkatalisierte Kalkonbildungsreaktionen der Nitro-hydroxy-acetophenone und Benzaldehyde festgestellt und einige neue Kalkone dargestellt.

In der vorliegenden Mitteilung wurden bei Nitro-hydroxy-acetophenonen und mit verschiedenen gearteten Substituenten versehenen Benzaldehyden auf die Wirkung von Natronlauge als Katalysator eintretende Kalkonbildungsreaktionen vollzogen, um in den Besitz neuerer Daten bzgl. der reaktionsbeeinflussenden Rolle der Benzaldehyds substituenten zu gelangen.

Tabelle I zeigt, daß unter den angewandten, gleichen Reaktionsbedingungen das mit elektronenanziehenden Substituenten versehene p-Nitro-benzaldehyd mit allen Ketonen reagierte, während das Anisaldehyd nur mit zwei Ketonen nicht in Reaktion trat, und das 4-Hydroxy-benzaldehyd mit keinem einzigen Keton das entsprechende Kalkon lieferte. Das 4-Hydroxy-benzaldehyd kondensierte unseren früheren Erfahrungen zufolge auch unter den abwechslungsreichsten Reaktionsbedingungen nur mit einem einzigen Keton zu Kalkon [1, 2].

Das hinsichtlich der Kalkonbildung theoretisch relativ günstige 3-Hydroxy-benzaldehyd reagierte unter den obigen Umständen mit drei Ketonen. Auf Grund dieser experimentellen Tatsachen wird also bei Anwesenheit von Natronlauge als Katalysator durch die untersuchten Substituenten der Benzaldehydkomponente die Kalkonbildung in der theoretisch zu erwartenden folgenden Reihenfolge begünstigt:



bzw. im Falle der Hydroxy-benzaldehyde sind wegen des alkalischen Milieus in der Tat Phenolat-Anionen zugegen.

Im Laufe der mit Benzaldehyd angestellten vergleichenden Kalkonbildungsversuche entstand mit jedem Keton das entsprechende Kalkon, doch war die Ausbeute — von einer Ausnahme abgesehen — niedriger als im Falle des 4-Nitrobenzaldehyds.

Auch die Untersuchung der Rolle der Acetophenonkomponente läßt feststellen, daß die theoretisch zu erwartenden Ergebnisse resultierten, indem das über zwei in meta-Stellung befindliche Nitrogruppen verfügende Keton nur mit schwacher Ausbeute, oder überhaupt nicht reagierte, während die beste Ausbeute die

Tabelle I

Nr	- kallon	Katalysator	Reaktionszeit	Reaktions- temperatur	Schmp. °C	+ Lit. schmp. °C	Misch. schmp. °C	Aus- beute %	Summenformel	Molge- wicht	N-Gehalt	
											Ber.	Gei.
1	2'-Nitro-3'-hydroxy	2.4% NaOH	1/2 Stunde	Zimmer temp.	135°	135°	135°	52	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	269	5,2	—
2	3'-Nitro-4'-hydroxy	"	"	"	162°	160°	161°	24	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	269	5,2	—
3	4'-Nitro-2'-hydroxy	"	"	"	190°	190°	190°	33	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	269	5,2	—
4	4'-Nitro-3'-hydroxy	"	"	"	135°	135°	135°	58	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	269	5,2	—
5	5'-Nitro-2'-hydroxy	"	"	"	181°	180°	180°	29	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	269	5,2	—
6	6'-Nitro-3'-hydroxy	"	"	"	186°	186°	186°	48	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	269	5,2	—
7	2', 4-Dinitro-3'-hydroxy	"	"	"	212°	217°	213°	38	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	314	8,9	—
8	3', 4-Dinitro-4'-hydroxy	"	"	"	214°	216°	215°	49	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	314	8,9	—
9	4', 4-Dinitro-2'-hydroxy	"	"	"	210°	211°	210°	47	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	314	8,9	—
10	4, 4-Dinitro-3'-hydroxy	"	"	"	207°	208°	207°	6	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	314	8,9	—
11	5, 4-Dinitro-2'-hydroxy	"	"	"	226°	230°	227°	58	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	314	8,9	—
12	6, 4-Dinitro-3'-hydroxy	"	"	"	205°	202°	204°	57	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	314	8,9	—
13	2'-Nitro-3'-hydroxy-4- methoxy	"	"	"	137°	135°	136°	38	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N	299	4,6	—
14	3'-nitro-4'-hydroxy-4- methoxy	"	"	"	—	151°	—	—	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N	299	4,6	—
15	4'-Nitro-2'-hydroxy-4- methoxy	"	"	"	198°	202°	200°	5	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N	299	4,6	—
16*	4'-Nitro-3'-hydroxy-4- methoxy	"	"	"	160°	—	—	27	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N	299	4,6	4,8
17	5'-Nitro-2'-hydroxy-4- methoxy	"	"	"	—	165°	—	—	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N	299	4,6	—
18	6'-Nitro-3'-hydroxy-4- methoxy	"	"	"	95°	107°	—	14	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N	299	4,6	4,5
18*	2'-Nitro-3', 3-dihydroxy	"	"	"	199°	—	—	30	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N	285	4,9	4,8
20	3'-Nitro-4', 3-dyhydroxy	"	"	"	—	214°	—	—	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N	285	4,9	—
21	4'-Nitro-2', 3-dyhydroxy	"	"	"	—	198°	—	—	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N	285	4,9	—
22*	4'-Nitro-3', 3-dyhydroxy	"	"	"	192°	—	—	36	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N	285	4,9	5,0
23	5'-Nitro-2', 3-dyhydroxy	"	"	"	—	187°	—	—	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N	285	4,9	—
24	6'-Nitro-3', 3-dyhydroxy	"	"	"	170°	179°	—	7	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N	285	4,9	5,1

+ Siehe: Gy. Sipos, T. Széll: Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged, 5, 70 (1959), Gy. Sipos, T. Széll, I. Várnai: Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged, 6, 109 (1959), Gy. Sipos, I. Dobó, B. Czukor: Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged, 8, 160 (1962).

\* Neue Verbindungen

Ketone mit in meta-Stellung befindlicher Hydroxylgruppe und ortho- oder para-Stellung Nitrogruppe lieferten. Die besseren Produktionsergebnisse wurden auch hier bei der orthogestellten Nitrogruppe erhalten.

Die mit Acetophenon durchgeführten, vergleichenden Kalkonbildungsversuche waren nur im Falle des 4-Nitro-benzaldehyds erfolgreich, die übrigen Aldehyde reagierten nicht. Dieses Ergebnis beweist die reaktionsfördernde, entscheidende Rolle sowohl der Keton-, als auch der Aldehyd-Nitrogruppe [3].

Es wurden auch einige Kalkone hergestellt, deren Acetophenonkomponente außer der Nitro- und Hydroxylgruppe auch Bromsubstituenten enthält (s. Tabelle II).

### Experimenteller Teil

Die Ketone und Aldehyde wurden in 2,5 ml Aethanol gelöst – in einigen Fällen mittels Erwärmung – und dann, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 4 ml 4%-iger NaOH-Lösung versetzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nun wurde mit konz. HCl angesäuert und die Lösungen mit dest. Wasser auf etwa das Vierfache verdünnt. Über Nacht stehen gelassen wurde am nächsten Tage die ausscheidende Substanz filtriert, mit dest. Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet und aus einem Aceton-Wassergemisch 1:1 oder 1:4 umkristallisiert. Das 2'-nitro-3'-Hydroxy-4-methoxy-kalkon wurde aus Aethanol-Wasser (1:1), und das 4'-Nitro-2'-hydroxy-4-methoxy-kalkon aus Aethanol-Aethylacetat (1:1) umkristallisiert. Bei den Brom-Nitro-Hydroxy-Kalkonen (s. Tabelle II) erfolgte die Umkristallisierung aus einem Aethanol-Aethylacetat-Chloroformgemisch (1:1:1).

Tabelle II

Nr	-- kalkon	Katalysator	Reaktionszeit	Reaktions-temperatur	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Molgewicht	C-und H – Gehalt			
									Ber.		Gef.	
								C	H	C	H	
1*	3'-Nitro-4'-hydroxy-5'-brom	2,4% NaOH	1/2 Stunde	Zimmer temp.	228°	6	$C_{15}H_{10}O_4NBr$	348	51,7	2,8	51,6	2,7
2*	5'-Nitro-2'-hydroxy-3'-brom	"	"	"	228°	30	$C_{15}H_{10}O_4NBr$	348	51,7	2,8	51,8	2,8
3*	3'-Nitro-4'-hydroxy-5'-brom-5-chlor	"	"	"	188°	9	$C_{15}H_9O_4NBrCl$	382	47,0	2,3	46,7	2,5
4*	5'-Nitro-2'-hydroxy-3'-brom-4-chlor	"	"	"	256°	28	$C_{15}H_9O_4NBrCl$	382	47,0	2,3	46,7	2,3

\* Unbekannte Verbindungen

## Literatur

- [1] Sipos, Gy., T. Széll: Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged 5, 70 (1959).  
[2] Sipos, Gy., T. Széll, I. Várnai: Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged, 6, 109 (1959).  
[3] Schraufstatter, E., S. Deutsch: Chem. Ber. 81, 489 (1948).

## НОВЫЕ НИТРОКАЛКОНЫ. VIII

Г. Шипош и Т. Селл

Авторами определен порядок реакционной способности заместителей с бензальдегидным компонентом в случае калкообразующих реакций нитрогидроксиацетофенонов и различно замещенных бензальдегидов катализированных щелочью.