

TAMÁS SZÉLL

Synthese und Eigenschaften von Nitro-hydroxy-chalkonen, II¹⁾

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged (Ungarn)

(Eingegangen am 24. März 1959)

Nitro-hydroxy-acetophenone wurden mit verschiedenen aromatischen Aldehyden in Gegenwart von AlCl_3 sowie von verdünntem Alkali zu teilweise noch unbekannten Chalkonen kondensiert.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese einiger bisher unbekannter Nitro-hydroxy-chalkone, ein weiteres die Untersuchung der Frage, ob die Kondensation der Nitro-hydroxy-ketone mit aromatischen Aldehyden auch in Gegenwart eines sauren Katalysators durchführbar ist, was nach den bisher bekannt gewordenen Arbeiten^{1,2)} nicht der Fall zu sein schien.

Im Laufe unserer Versuche konnten Chalkone durch Kondensation von Aldehyden mit Nitro-hydroxy-acetophenonen in Gegenwart von AlCl_3 dargestellt werden. Die Kondensationen wurden mit oder ohne Lösungsmittel (Nitrobenzol) sowie zum Vergleich auch in verdünnter Natronlauge durchgeführt. Nach unseren Erfahrungen wird mit alkalischen Katalysatoren ein reineres Produkt erhalten; in einigen Fällen hat sich allerdings die Isolierung des Chalkons unter Anwendung von AlCl_3 als einfacher erwiesen. Die dargestellten Chalkone sind in der Tabelle aufgeführt.

Der Verfasser dankt an dieser Stelle der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Szeged, namentlich Frau F. É. VARGA und Frau L. K. LÁNG, für die Ausführung der Mikroanalysen und Herrn J. KISZELY für seine wertvolle technische Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die zu den Kondensationen verwendeten Nitro-hydroxy-acetophenone wurden durch Fries'sche Verschiebung aus den entspr. [Nitro-phenyl]-acetaten dargestellt (vgl. I.c.¹⁾, Fußnote⁷⁾). Die Schmelzpunkte der einzelnen auf verschiedene Weise dargestellten Chalkone stimmten innerhalb von $\pm 4^\circ$ überein, die Misch-Schmelzpunkte waren ohne Depression^{*)}.

*5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon (Nr. 9/10 d. Tab.)*³⁾

a) Die Herstellung in Gegenwart von verd. Natronlauge erfolgte auf die gleiche Weise wie in der I. Mitteil.¹⁾

¹⁾ I. Mitteil.: T. SZÉLL, Chem. Ber. **91**, 2609 [1958].

²⁾ C. M. CHRISTIAN und G. C. AMIN, Chem. Ber. **90**, 1287 [1957]; F. A. ATCHABBA, P. L. TRIVEDI und G. V. JADHAV, J. Indian. chem. Soc. **32**, 206 [1955]; S. SESHADRI und P. L. TRIVEDI, J. org. Chemistry **22**, 1633 [1957]; G. S. CHHAYA, P. L. TRIVEDI und G. V. JADHAV, J. Univ. Bombay **25** [5], 8; **25** [3], 16 [1957]; F. A. ATCHABBA, P. L. TRIVEDI und G. V. JADHAV, ebenda **25** [5], 1 [1957]; S. SESHADRI und P. L. TRIVEDI, J. org. Chemistry **23**, 1735 [1958]; F. A. ATCHABBA, P. L. TRIVEDI und G. V. JADHAV, J. Univ. Bombay **26** [5], 1 [1958]; G. S. CHHAYA, P. L. TRIVEDI und G. V. JADHAV, ebenda **26** [5], 22 [1958].

³⁾ Diese Verbindung wurde außer von den I.c.¹⁾ genannten Autoren (dort Fußnoten^{*)}, ¹⁾ und ²⁾ auch von G. S. CHHAYA, P. L. TRIVEDI und G. V. JADHAV, J. Univ. Bombay **25** [5], 8 [1957], in Gegenwart von KOH in Äthanol erhalten (Schmp. $183-184^\circ$, aus Benzol).

^{*)} Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert!

Übersicht über die dargestellten Chalkone
(Die mit ungeraden Nummern versehenen Präparate wurden in Gegenwart von verd. Natronlauge, diejenigen mit geraden Nummern in Gegenwart von AlCl_3 erhalten).

Nr.	-chalkon	Lösungsmittel	Farbe d. Chalk.	Schmp. °C (unkorr.)	Summenformel	Mol.- Gew.	N-Gehalt in % Ber. Gef.
1	4'-Nitro-2'-hydroxy-	Essigester/Äthanol	hellgelb	190–191	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	269.2	5.20 5.38
2				189–190			5.20 5.40
3	2,4'-Dinitro-2'-hydroxy-	verd. Äthanol	bläugelb	205	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 8.60
4				203–205			8.91 9.21
5	3,4'-Dinitro-2'-hydroxy-	Wasser/Äthanol/Pyridin (1:1:1)	kanariengelb	218–220	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 8.94
6				217–218			8.91 9.18
7*)	4,4'-Dinitro-2'-hydroxy-	**)	ockergelb	205–210	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 8.97
8				205–208			8.91 9.02
9	5'-Nitro-2'-hydroxy-	Äthanol/Essigester	kanariengelb	182–183	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	269.2	5.20 5.31
10				179–181			5.20 5.42
11*)	2,5'-Dinitro-2'-hydroxy-	††)	gräulichgelb	208–213	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 9.30
12				210–212			8.91 9.21
13*)††)	3,5'-Dinitro-2'-hydroxy-	Essigester/Nitrobenzol (1.5:1)	bläugelb	202–204	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 8.98
14				203–206			8.91 9.01
15*)	4,5'-Dinitro-2'-hydroxy-	Äthanol/Essigester	kanariengelb (Nr. 15)	226–228	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 9.25
16			orange (Nr. 16)	226–227			8.91 9.03
17	3'-Nitro-4'-hydroxy-	Äthanol/Essigester	zitronengelb (Nr. 17)	159–160	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	269.2	5.20 5.58
18			grünlichgelb (Nr. 18) ***)	156–158			5.20 5.41
19*)	2,3'-Dinitro-4'-hydroxy-	Äthanol/Essigester	bräunlichgelb	189–190	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 8.79
20				182–185			8.91 8.94
21*)	3,3'-Dinitro-4'-hydroxy-	Äthanol/Essigester	ockergelb	209–214	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 8.97
22				211–212			8.91 9.20
23*)	4,3'-Dinitro-4'-hydroxy-	Essigester	dunkelgelb	207–212	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$	314.2	8.91 8.98
24				211–212			8.91 9.18

*) Unseres Wissens bisher unbekannte Verbindungen.

**) Zur Reinigung in Essigester (0.3 g/100 ccm) gelöst, dann durch Destillation bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingedampft und in den Eisschrank gegeben.

***) Farbunterschied infolge *cis-trans*-Isomerie?

†) Das Chalkon kristallisiert aus Essigester-Lösung durch Zugabe von Äthanol.

††) Das ausgesäuerte rohe Chalkon wurde in Nitrobenzol gelöst und sein Natriumsalz mit 5-proz. Äthanol, NaOC_2H_5 gelöst und durch Säurebehandlung in freies Chalkon umgewandelt.

b) 0,37 g *5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* (2 mMol) wurden mit 0,54 g AlCl_3 (BDH, 4 mMol) homogen vermischt und mit 1,3 ccm *Benzaldehyd* (12 mMol) $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Ölbad bei 120° gehalten. Die erstarrte Schmelze wurde mit 10 g Eis und 3 g konz. Salzsäure zersetzt, etwa 3 Stdn. später filtriert, 2mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die bräunlichgelben Nadeln, Schmp. $123-150^\circ$, Ausb. 0,56 g (quantitativ), wurden zweimal aus Äthanol/Essigester umkristallisiert.



Einfaches Verschmelzen von *5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* mit *Benzaldehyd* ergab kein Chalkon.

4,5'-Dinitro-2'-hydroxy-chalkon (Nr. 15/16)

a) 8,81 g *5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* (10 mMol) wurden in 18 ccm NaOH heiß gelöst und mit 1,52 g in 30 ccm Äthanol gelöstem *4-Nitro-benzaldehyd* (10 mMol) versetzt. Die homogene Lösung wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich das rote Natriumsalz des Chalkons ausschied. Ausbeute an mit Wasser und Äthanol gründlich ausgewaschenem Salz: 3,01 g (96 % d. Th.). Das Natriumsalz wurde wie oben in das freie Chalkon übergeführt, das aus Äthanol/Essigester (1:2) umkristallisiert wurde. Cadmiumgelbe Nadeln.



b) 0,37 g *5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* (2 mMol) wurden mit 0,38 g *4-Nitro-benzaldehyd* (2,5 mMol) und dann mit 0,54 g AlCl_3 (4 mMol) gründlich vermischt und das Gemisch $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 120° auf dem Ölbad gehalten. Die abgekühlte und erstarrte Schmelze wurde zerlegt, wie im vorhergehenden Versuch unter b) beschrieben. Ausb. 79 g Chalkon. Orangegelbe Nadeln (aus Äthanol/Essigester (1:2)).



Die übrigen Chalkone wurden ähnlich wie in den hier gebrachten Beispielen hergestellt. Bei der alkalischen Kondensation ist darauf zu achten, daß das Acetophenon in genau soviel $1n$ NaOH gelöst wird, bis es sich kochend gerade löst, da sich sonst das Natriumsalz des Chalkons nicht ausscheidet. Im letzteren Falle ist das Chalkon nach Ansäuern der Lösung isolierbar. Um die Ausbeute zu steigern, ist das Ansäuern der Mutterlauge selbst dann ratsam, wenn sich das Chalkon-Natriumsalz ausscheidet. Bei der Kondensation mit AlCl_3 empfiehlt sich Auswaschen des rohen Chalkons mit Äthanol, um nicht umgesetzte Stoffe zu entfernen; hierdurch wird auch das manchmal klebrige rohe Chalkon fest.
