

NEUE NITRO—CHALKONE III¹

Von GY. SIPOS und T. SZÉLL

(Eingegangen am 14. März 1959)

Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

Es wurden im Laufe unserer Untersuchungen vier, in der Literatur bisher nicht beschriebene, neue Nitro-hydroxy-chalkone hergestellt. Bei zweien dieser Nitro-hydroxy-chalkone wurde die Synthese mit Hilfe eines sauren Katalysators (AlCl_3) verwirklicht. Es konnte festgestellt werden, daß die Ausbeute verhältnismäßig gut ausfällt, wenn die Substituenten des Aldehydanteils die Herausbildung des elektrophilen Kohlenstoffes der Aldehydgruppe nicht hemmen.

Als Fortsetzung unserer vorangehenden Arbeiten [1], [2] haben wir weitere neue Nitro-hydroxy-chalkone dargestellt.

Vorliegende Arbeit ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit unserer früheren Beobachtung [3], daß die Synthese der Nitro-hydroxy-chalkone nicht nur mit Hilfe basischer, sondern auch mit sauren Katalysatoren zu verwirklichen ist. Es scheint aber, daß — in Gegenwart von AlCl_3 — auch die Dypnonbildung stattfindet. Wir werden bezüglich der Bildung von Dypnon weitere Untersuchungen ausführen.

Bereits die vorliegenden Versuche lassen feststellen, daß die Chalkonbildung auch im Falle der Nitro-hydroxy-chalkone mit relativ guter Ausbeute einhergeht, wenn die Substituenten des Aldehydanteiles in Anbetracht ihrer Lage und ihres Charakters die Entstehung des elektrophilen Kohlenstoffes an der Aldehydgruppe nicht verhindern. Diese experimentelle Tatsache steht im Einklang mit der Theorie von HAUSER und Mitarbeitern [4] bezüglich des Mechanismus der „Aldol“-Kondensation.

Es gelang durch Kondensation des 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenons mit 4-Chlor-benzaldehyd sowohl in Gegenwart von wässrigem NaOH , als auch von AlCl_3 (ohne Lösungsmittel) das 3'-Nitro-4'-hydroxy-4-chlor-chalkon (I) herzustellen. Ferner wurde auch das 3'-Nitro-4',4'-dihydroxy-chalkon (II) durch Kondensation in Gegenwart von Alkali des 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon mit 4-Hydroxy-benzaldehyd, sowie das 4'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor-chalkon (III) mittels alkalischer Kondensation des 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenons mit 4-Chlor-benzaldehyd und das 5'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor-chalkon (IV) durch Kondensation in Gegenwart von AlCl_3 des 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenons mit 4-Chlor-benzaldehyd gewonnen.

¹ II. Mitteilung: Magyar Kémiai Folyóirat (Ung. Z. Chem.) 64, 45 (1958); C. A. 52, 9048g (1958).

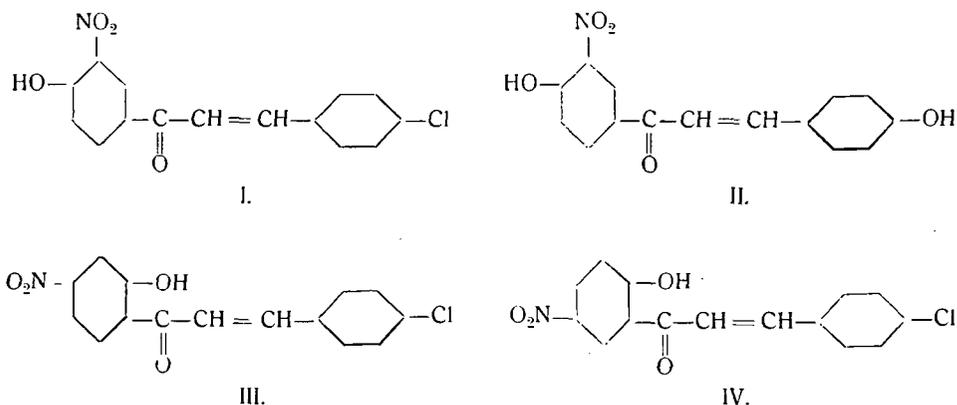


Fig. 1

Experimenteller Teil²

a) *Durchführung der Kondensation in Gegenwart von Alkali.* 0,55 g Nitro-hydroxy-acetophenon³ (3 mMol) wurden mit 1 ml 96-proz. Aethanol benetzt und in 30 ml 1*n* NaOH gelöst. Hinzugefügt wurden äquivalente Mengen in 5 ml 96-proz. Aethanol gelösten Aldehyds (0,42 g 4-Chlor-benzaldehyd bzw. 0,37 g 4-Hydroxy-benzaldehyd, beide 3 mMol) und das Reaktionsgemisch 2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Nun wurde es filtriert, in Aethanol gewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und das rohe Produkt aus 96-proz. Aethanol/Essigester (1:1) umkristallisiert.

b) *Durchführung der Kondensation in Gegenwart von AlCl₃.* Es wurde mit dergleichen Mengen gearbeitet wie bei der alkalischen Kondensation, aus den Acetophenonen und Aldehyden ein homogenes Gemisch bereitet und dieses mit 0,81 g AlCl₃ (VEB Feinchemie, Eisenach) (6 mMol) versetzt. Nach erneuter Homogenisierung wurde das Gemisch 1 Stunde lang bei 145° am Ölbad in geschmolzenem Zustande gehalten. Nach dem Abkühlen der erstarrten Masse erfolgte Zerlegen durch ein Gemisch von 4 ml eiskalten dest. Wasser und 1 ml cc HCl, nach eintägigem Stehen, Filtrieren, Waschen mit Wasser und dann mit Aethanol und Trocknen bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wurde aus Aethanol/Essigester (1:1) umkristallisiert.

3'-Nitro-4'-hydroxy-4-chlor-chalkon (Ia). Es scheidet 0,96 g Chalkon-Natriumsalz aus, dieses wurde bei 50–60° C mit 6 ml 1*n* H₂SO₄ ansäuert. 0,70 g gelbe Substanz, Schmp. 170–175° C. Nach dem Umkristallisieren hellgelbe Nadeln, Schmp. 183–184° C.

² Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

³ Die in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendeten Nitro-hydroxy-acetophenone wurden durch FRIES'sche Verschiebung aus den entsprechenden Nitro-phenyl-acetaten dargestellt; vgl. hierzu C. F. BROWN: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 872 (1946); A. GERECs, T. SZÉLL, H. WINDHOLZ: Acta Chim. Hung. **3**, 459 (1953); T. SZÉLL, Frau Gy. SIPOS, Gy. SZENTGÁLI: Magyar Kémiai Folyóirat (Ung. Z. Chem) **59**, 148 (1953).

Analyse: $C_{15}H_{10}NO_4Cl$ (303,7)

Berechnet: C 59,30 H 3,30 N 4,61

Gefunden: C 59,52 H 3,07 N 4,71

3'-Nitro-4'-hydroxy-4-chlor-chalkon (Ib). 0,95 g rohes Chalkon wurden erhalten. Bräunlichgelbe Substanz, Schmp. 180—181° C. Nach Umkristallisieren (die Lösung war gelb) blaugüne Nadeln, Schmp. 183—184° C.

Der Mischschmelzpunkt der Substanzen Ia und Ib gab keine Depression.

Analyse: $C_{15}H_{10}NO_4Cl$ (303,7)

Berechnet: C 59,30 H 3,30 N 4,61

Gefunden: C 59,10 H 3,00 N 4,85

3'-Nitro-4', 4-dihydroxy-chalkon (IIa). Nach der Kondensationszeit schied kein Chalkon-Natriumsalz aus. Nach Ansäuern mit 2 ml cc HCl erhielten wir bräunlichgelbe Substanz, die nach Umkristallisieren aus Aethanol/Essigester (1:1) schmolz bei 214—216° C.

Analyse: $C_{15}H_{11}NO_5$ (285,2)

Berechnet: C 63,15 H 3,88 N 4,91

Gefunden: C 62,91 H 3,62 N 5,22

4'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor-chalkon (IIIa). Auf die gleiche Weise erhalten wie Ib. Nach dem Umkristallisieren lebhaft gelbe Nadeln, Schmp. 192—193° C

Analyse: $C_{15}H_{10}NO_4Cl$ (303,7)

Berechnet: C 59,30 H 3,30 N 4,61

Gefunden: C 59,30 H 3,01 N 4,91

5'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor-chalkon (IVb). 0,5 g rohes Chalkon wurden erhalten. Nach Umkristallisieren gelbe pulverartige Substanz, Schmp. 216—217° C.

Analyse: $C_{15}H_{10}NO_4Cl$ (303,7)

Berechnet: C 59,30 H 3,30 N 4,61

Gefunden: C 59,47 H 3,04 N 4,80

Literatur

[1] Széll T., S. Bajusz: Magyar Kémiai Folyóirat (Ung. Z. Chem.) 60, 5 (1954); Ref. Zsurnai Him. 2076, 111s (1955); C. A. 52, 5352 g (1958).

[2] Széll T.: Chem. Ber. 91, 2609 (1958); Magyar Kémiai Folyóirat (Ung. Z. Chem.) 64, 45 (1958); C. A. 52, 9048 g (1958).

[3]. Széll T.: Chem. Ber. 92, 1672 (1959).

[4] Hauser C. R., D. S. Breslow: J. Amer. Chem. Soc. 62, 2389 (1940).