

Összefoglalás

Szerzők tanulmányozták a kalkon-epoxid-szár-mazékok előállítását és átalakulásait.

Megállapították, hogy a 2'-oxi-kalkonok lúgos peroxidokkal csak akkor epoxidálhatók, ha hidroxil-csoportjuk helyettesítve van. Szabad fenolos hidroxilcsoportot tartalmazó 2'-oxi-kalkonok ilyen körülmények között flavanon-3-olon keresztül flavon-3-olt adnak (Algar—Flynn—Oyamada-reakció). Előállították a 2'-benzil-oxi-, 2'-p-nitrobenzil-oxi- és 2'-metoxi-kalkonokat, amelyek lúgos közegben hidrogén-peroxid hatására jó eredménnyel adják a megfelelő epoxidokat. A kapott kalkon-epoxidok lúgokkal szemben igen stabil vegyületek. SnCl_4 -dal benzolos közegben azonban az epoxidgyűrű könnyen felnyitható, és a megfelelő halogénhidrinek képződnek belőlük.

Savak, elsősorban halogén-hidrogén-savak hatására a hidroxilcsoport szubsztituensétől függően kétféleképpen reagálnak az epoxidok:

a) A hidroxil-szubsztituens egyidejű lehasadásával kialakul a heterociklusos gyűrű és flavanon-3-ol keletkezik.

b) A megfelelő halogénhidrin képződik és az oxigén-szubsztituens nem hasad le a vegyületről.

Igazolták, hogy a flavanonképződés nem a halogénhidrin mint közbenső termékén keresztül megy végbe, továbbá, hogy az O-benzil-csoport nem hasad le a gyűrűzárási reakció előtt.

Feltehető, hogy a flavanon-3-ol, illetve a halogénhidrin-képződés különböző mechanizmus szerint játszódik le és a kísérletek megerősítik azt a feltevést, hogy az Algar—Flynn—Oyamada-reakcióban a flavanon-gyűrűrendszer kialakulása a kalkon-epoxidokon keresztül történik.

Szerzők ismertetik a reakciómechanizmusokra, a reakciók térbeli lefutására és a végtermékek térkémiájára vonatkozó elképzeléseiket.

Flavonoide, VI. Herstellung und Reaktionen der Epoxyde der 2'-Oxy-chalkon-Derivate. R. Bognár und J. Stefanovsky

Verfasser haben die Gewinnung und die Umwandlungsreaktionen der Chalkon-epoxyd-Derivate studiert, wobei sie festgestellt haben,

daß die 2'-Oxy-chalkonen mit alkalischen Peroxyd nur im Falle epoxydiert werden können, wenn ihre Hydroxylgruppe substituiert ist. Die 2'-Oxy-chalkonen, die freie Hydroxylgruppe enthalten, ergeben Flavon-3-ol durch Flavanon-3-ol unter diesen Umständen (Algar—Flynn—Oyamada-Reaktion).

2'-Benzyloxy-, 2'-p-Nitrobenzyloxy- und 2'-Methoxy-chalkonen wurden hergestellt, die in alkalischer Lösung unter der Wirkung des Wasserstoffperoxyds die entsprechenden Epoxyds mit guter Ausbeute ergaben. Die erhaltenen Chalkon-epoxyde erweisen sich stabile Verbindungen gegen Laugen. In Gegenwart von SnCl_2 in Benzol-Lösung aber lässt sich der Epoxydring leicht aufspalten, und die entsprechenden Halogenhydrinen bilden sich.

Die Epoxyde reagieren abhängig von dem Substituenten der Hydroxylgruppe auf die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf zwei Weisen:

a) mit der gleichzeitigen Abspaltung des Hydroxylsubstituenten bildet sich der heterocyclische Ring und Flavanon-3-ol entsteht,

b) das entsprechende Halogenhydrin bildet sich und der Oxygensubstituent spaltet sich nicht von der Verbindung ab.

Es wurde bewiesen, daß die Bildung des Flavanon-3-ols nicht durch das Halogenhydrin als Zwischenprodukt vor sich geht, ferner, daß sich die O-Benzyl-Gruppe nicht vor der Ring-schlußreaktion abspaltet.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des Flavanon-3-ols, bzw. des Halogenhydrins nach verschiedenem Mechanismus stattfindet und die Annahme wird durch die Versuche unterstützt, daß die Bildung des Flavanon-Ringsystems in der Algar—Flynn—Oyamada-Reaktion durch die Chalkon-epoxyde vor sich geht.

Verfasser geben die UV und IR Spektren der Verbindungen und stellen ihre Vorstellungen über Reaktionsmechanismen, über den räumlichen Ablauf der Reaktionen und über die Stereochemie der Endprodukte dar.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1961. XII. 15.

Flavonoidok, VII.

Izomer 3-bróm-flavanonok és 3-bróm-flavon előállítása*

BOGNÁR REZSŐ, RÁKOSI MIKLÓS és LITKEI GYÖRGY

E sorozat egyik előző közleményében¹ beszámoltunk arról, hogy a flavanon (I) N-bróm-szuk-

* A dolgozatban közöltek részben előadásra kerültek a Magyar Kémikusok Egyesülete 1960. évi debreceni konferenciáján.

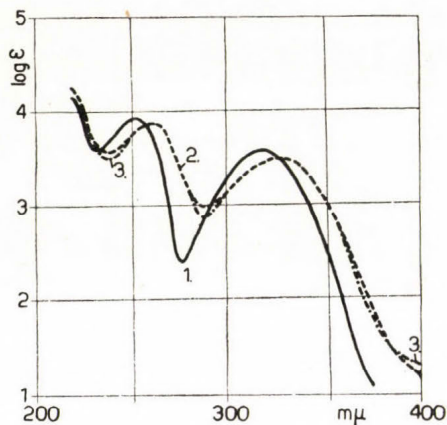
¹ R. Bognár, M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 8. 309. 1955.

cin-imiddel reagálva kétféle terméket ad; egyrészt 3-bróm-flavanon (II) képződik, amely enyhe lúgos behatásra hidrogén-bromidot veszítve flavonná (III) alakul, másrészt a N-bróm-szukcinimid (továbbiakban NBS) dehidrogénezi a flavanont és közvetlenül flavon keletkezik. Leírtuk továbbá, hogy a flavanon NBS-es brómozásakor sikerült

a reakcióelegyből kis mennyiségű brómtartalmú anyagot kapni, amelyről az elemzési adatok alapján feltételeztük, hogy az 3-bróm-flavanon. Ezt a megállapításunkat korrigálni kell, mivel újabb vizsgálataink szerint ez a vegyület 3-bróm-flavon.

Ez a bróm-flavon egyébként azonosnak bizonyult *H. Diesbach* és *H. Kramer* által leírt² és általuk ugyancsak 3-bróm-flavonnak (V) vélt vegyülettel. Említett szerzők ezt a vegyületet úgy nyerték, hogy a flavanont forró kloroformban brómozták, és a kapott dibrómvegyületet — amely szerintük 3,3-dibróm-flavanon (VII) — forró piridinnel kezelték. A vegyület szerkezetét kísérletileg nem bizonyították.

A flavanonnak hivatkozott közleményünkben¹ leírt módon végrehajtott közvetlen brómozása sűrű mézghához vezetett, amely enyhe lúg hatására flavont adott. Újabb vizsgálataink szerint az amorf brómozási termékből gondos frakcionált kristályosítással (absz. metanol vagy etanol vagy 60—80°-os petroléter mint oldószerben) két különböző kristályformájú és fizikai állandójú 3-bróm-flavanon izomert (IIA és IIB) tudtunk elkülöníteni. Az egyik izomer — IIA — ultraibolya fényben intenzív zöldessárga fluoreszcenciát mutat; op.-ja: 93,5—94,5°. A másik — IIB — ultraibolya fényben gyenge kékesibolya színnel fluoreszkál. Op.: 107—108°. A két termék ultraibolya fényabszorpciója megegyezik (1. ábra). Mindkét termék igen jó (90% fölötti) termeléssel alakítható át flavonná (III).



1. ábra

1. Flavanon, 2. bróm-flavanon, „IIA”, 3. bróm-flavanon „IIB”
Oldószer: etanol

Az eddig használt ezüst-acetát és ecetsavanhidrid, továbbá etanolos lúg segítségével végrehajtott bróm-hidrogén-eliminációkon kívül sikerült az átalakítást nátrium-acetát és ecetsavanhidrid, valamint IRA 410 jelű ioncserélő gyanta, továbbá enyhe termikus bontás segítségével is megvalósítani. E három újabb módszer igen jó preparatív lehetőséget nyújt hidrogén-bromid kihalásására, vagyis a 3-bróm-flavanonnak flavonná való átalakítására. A kristályos brómtermékek 15%-os NaOH-dal alkoholos oldatban melegen 2-hidroxi-dibenzoil-

-metánná (IV) alakulnak 50—60%-os termeléssel, úgy mint azt említett közleményünkben¹ a flavonra, illetve a flavanon brómozásakor kapott amorf termékekre leírtuk.

A flavanon NBS-del való brómozását piridin jelenlétében megismételve azt az eredményt kaptuk, hogy a reakcióelegyből elég jó hozammal volt elkülöníthető a már általunk leírt 126° op.-ú brómozott termék.

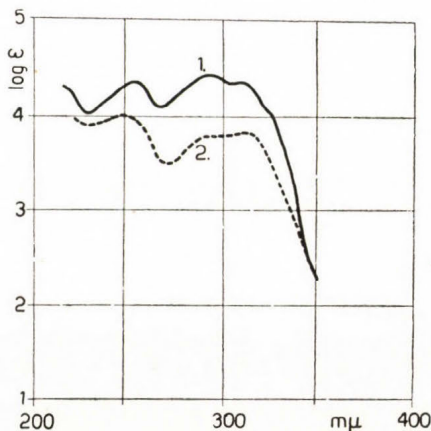
Ehhez a vegyülethez az előbb említett úton, tehát a flavanonnak piridin jelenlétében NBS-del való brómozásán kívül úgyis eljutottunk, ha valamelyik izomer 3-bróm-flavanont reagáltattuk NBS-del piridin jelenlétében, vagy pedig magát a flavont (III) kezeltük NBS-del piridin jelenlétében. E módszerek közül különösen a 3-bróm-flavanon-izomerek NBS-dal való reakciója adta igen jó hozammal a 3-bróm-flavont. Előállítható a 3-bróm-flavon (V) a 3,3-dibróm-flavanonból (VII) is *H. Diesbach* és *H. Kramer* szerint². Megállapítottuk továbbá, hogy a dibrómszármazékból a fentebb említett hidrogén-bromid-eliminációs reakciók (acetátok + ecetsavanhidrid, alkoholos lúg, ioncserélő gyanta, termikus bontás) segítségével is 3-bróm-flavonhoz (V) juthatunk. E reakcióknál azonban melléktermékek is keletkeznek, ezért a 3,3-dibróm-flavanon szerkezetének és átalakulásainak tisztázására újabb kísérletek végzése szükséges.

A fent leírt módszerekkel kapott monobróm-termék szerkezete vizsgálataink szerint 3-bróm-flavon (V). Feltételezésünket az alábbi reakciókra alapítjuk.

A termék lúgos peroxiddal oxidatív lebontásnak alávetve szalicilsavat és benzoetsavat eredményezett. A két aromás gyűrű tehát nem tartalmazott brómot.

Katalitikus redukcióval csaknem kvantitatíve átalakult flavonná (III).

A vegyület azokkal az előbb felsorolt reagensekkel és módszerekkel szemben, amelyek a 3-bróm-flavanont flavonná alakították, ellenállónak bizonyult, és a változatlan kiindulási anyag volt visszanyerhető a reakciók után. E reakciók, valamint a vegyület ultraibolya spektruma alapján (2. ábra) bizonyítottan vehető, hogy a ter-



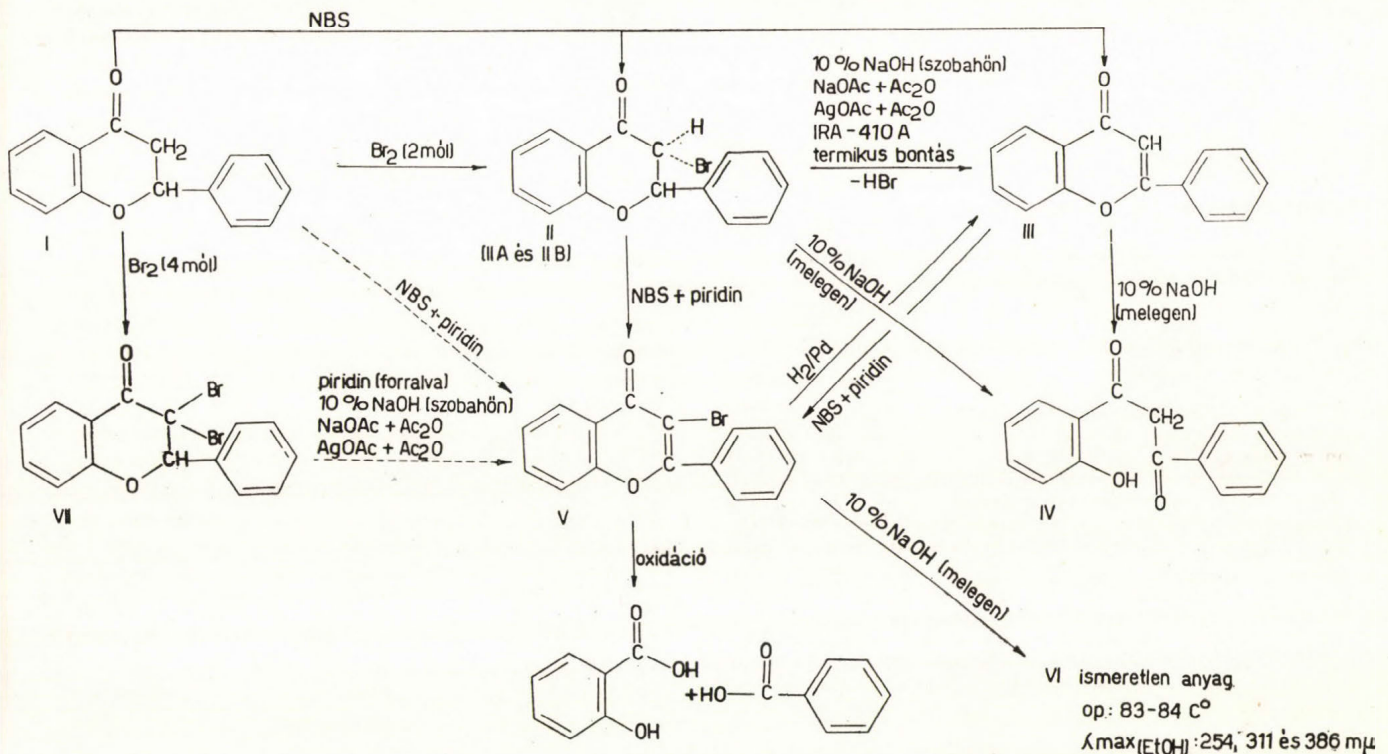
2. ábra

1. Flavon, 2. bróm-flavon
Oldószer: etanol

² *H. Diesbach, H. Kramer* : Helv. Chim. Acta, XXVIII, 1399. 1945.

mék pirángyűrűjében brómozott flavon, tehát 3-bróm-flavon (V)

Végül megemlítjük, hogy a 3-bróm-flavon 10%-os nátronlúggal kezelve alkoholos oldatban melegítésre nem o-hidroxidibenzoil-metánt (IV) ad, hanem egy új, sárga színű, kristályos, brómmentes terméket (VI), amelynek szerkezetfelde-ritése folyamatban van.



Az elemzések elvégzéséért köszönetet mondunk R. Dávid Éva tanárségédnek, Faragó Klára és Nosztray Klára technikusoknak, valamint értékes segítségéért Nagy Mártonné laboránsnőnek. Munkánk a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki.

Kísérleti rész

3-Bróm-flavanon izomerek („IIA” és „IIB”) előállítása

a) Flavanon brómozása brómmal

2,24 g flavanont 1,6 g brómmal idézett közleményünkben¹ leírt módszerrel brómozottunk kloroformos oldatban. A reakció nyerstermékeként kapott halványsárgás színű, sűrű mézgül többször ismételt frakcionált kristályosítással (oldószerként absz. etanol, metanol vagy 60–80° fp.-ú benzinpárlatot használva) két kristályos, különböző kristályformájú és fizikai állandójú izomert sikerült elkülönítenünk.

„IIA”: Fehér, lapos, hasáb alakú kristályok. Op.: 93,5–94,5°. Ultraibolya fényben intenzív, zöldessárga színnel fluoreszkál.

λ_{max}. (etanolban): 258 mμ (log ε: 3,87) és 324 mμ (log ε: 3,37).

λ_{max}. (ciklohexánban): 257 mμ (log ε: 3,95) és 322 mμ (log ε: 3,53).

Analízis (C₁₅H₁₁O₂Br, 303,15):
Számított: C: 59,43%, H: 3,66%, Br: 26,36%
Talált: C: 60,20%, H: 3,39%, Br: 25,69%

„IIB”: Fehér, zömök kristályok. Op.: 107–108°. Ultraibolya fényben gyenge, kékesibolya színnel fluoreszkál.

λ_{max}. (etanolban): 258 mμ (log ε: 3,86) és 324,5 mμ (log ε: 3,47).

λ_{max}. (ciklohexánban): 255,5 mμ (log ε: 3,91) és 320 mμ (log ε: 3,49).

Analízis (C₁₅H₁₁O₂Br, 303,15):

Számított: C: 59,43%, H: 3,66%, Br: 26,36%

Talált: C: 60,22%, H: 3,57%, Br: 26,96%

b) Flavanon brómozása N-bróm-szukcin-imiddel

4,48 g flavanont tetraklór-metános oldatban 3,56 g N-bróm-szukcin-imiddel idézett közleményünkben¹ leírt módon brómozottunk. A reakcióelegyből kiváló flavon és szukcin-imid keverékből (4,45 g) vizes kioldás után 1,45 g tiszta, 96–98°-on olvadó flavont különítettünk el.

A tetraklór-metános szűrlet feldolgozásával nyert 3,37 g halványsárga, sűrű mézgül 12,5 ml absz. etanolból kristályosítottuk át. 0,55 g fehér, kristályos 3-bróm-flavanon izomerek (IIA és IIB) keverékét kaptuk.

Az alkoholos anyalug bepárlásával nyert 2,83 g színtelen mézgül vízmentes nátrium-acetáttal és ecetsavanhidriddel főztük 2 órán keresztül. A reakcióelegyet vízbe öntöttük, majd a kivált 2,27 g fehér terméket absz. etanolból kristályosítottuk át. Főtömegében flavont nyertünk, azonban mellette kevés 3-bróm-flavont is sikerült izolálnunk.

A nátrium-acetátos kezelés után nyert savanyú vizes oldatban 0,38 g Br⁻-ot határoztunk meg, amely megfelel 1,44 g 3-bróm-flavonnak. Ennek megfelelően tehát a 2,83 g színtelen mézgül flavanon és 3-bróm-flavanon izomerek kb. 1 : 1 arányú elegye volt.

3-Bróm-flavon előállítása

a) Flavanon brómozása N-bróm-szukcin-imiddel piridin jelenlétében

4,48 g flavanont és 3,56 g porított N-bróm-szukcin-imidet 60 ml vízmentes tetraklór-metánban oldottunk, majd az oldathoz 1,6 ml absz. piridint adtunk. A reakcióelegyet 60 percig visszacsépegő hűtő alatt vízfürdőn forraltuk. A reakció során HBr-fejlesztést nem észleltünk. Lehűlés után a sötét olajos kiválasról a halványsárga tetraklór-metános

oldatot dekantáltuk, vízzel mostuk, majd szárítás után vákuumban bepároltuk. 4,96 g, sok kristályt is tartalmazó, halványsárga mézgát kaptunk. Ezt a nyersteget 30 ml absz. etanolból kristályosítottuk. Szobahőmérsékleten másnapra 0,47 g (7,8%) hosszú, fehér tús 3-bróm-flavon vált ki. Op.: 126–127°. Absz. etanolból többször átkristályosítva a termék olvadáspontja nem változott.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 248 m μ (log ϵ : 4,22) és 308 m μ (log ϵ : 4,04).

$\lambda_{\max.}$ (ciklohexánban): 246 m μ (log ϵ : 4,27), 288 m μ (log ϵ : 4,02) és 308 m μ (log ϵ : 4,08).

Analízis (C₁₅H₉O₃Br, 301,14):

Számított: C: 59,83%, H: 3,01%, Br: 26,54%

Talált: C: 59,15%, H: 2,94%, Br: 26,23%

Az alkoholos anyalúgokból bepárlás után összesen 4,00 g 66–73° között olvadó, tús kristályos termék vált ki, amely 3-bróm-flavon és flavon keverékének bizonyult. A keverék egy részét nátrium-acetáttal és ecetsavanhidriddel 2 órán keresztül vízfürdőn melegítettük. Vízre öntés után a megszárt anyalúgban csak minimális mennyiségű Br⁻-ot tudtuk meghatározni, ami arra mutat, hogy a termék 3-bróm-flavonot csak igen kis mennyiségben tartalmazott.

b) Flavon brómozása N-bróm-szukcin-imiddel

1,11 g flavon, 0,89 g porított N-bróm-szukcin-imid és 15 ml absz. tetraklór-metán elegyét visszacsepegő hűtő alatt vízfürdőn forraltuk. 30 perc után 0,1 ml absz. piridint adtunk hozzá, és folytattuk a forralást. Az oldat rövidesen intenzív vörös színűvé vált. 5 órai forralás után a reakcióelegyet ultraibolya fényel sugároztuk be 2 órán keresztül. Ezután az erősen vörös oldatot egy éjszakán át állni hagytuk. Másnap a vörös, olajos résztől a sárga tetraklór-metános fázist dekantáltuk, vízzel többször mostuk, majd a megszárt oldatot csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,92 g (61%) fehér, tús nyersteget kaptunk, amelyet 7 ml absz. etanolból kristályosítottunk át. 0,4 g (26,7%) fehér, hosszú tús kristályos terméket nyertünk. Op.: 124,5–126,5°, tiszta 3-bróm-flavonnal keverékolvadáspont-csökkenést nem adott.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 248 m μ (log ϵ : 4,25) és 308 m μ (log ϵ : 4,07).

A termék anyalúgából további 0,27 g (18%) 3-bróm-flavont nyertünk ki.

c) 3-Bróm-flavanon izomerek reakciója N-bróm-szukcin-imiddel

480,0 mg 3-bróm-flavanon „IIA”-t oldottunk 10 ml absz. tetraklór-metánban, majd hozzáadtunk 400 mg porított N-bróm-szukcin-imidet és 0,2 ml absz. piridint. A reakcióelegyet visszacsepegő hűtő alatt vízfürdőn forraltuk 1 órán keresztül, miközben az oldat megvörösödött, majd ismét elszíntelenedett. A reakcióelegyet ezután egy éjjelen át jégszekrényben hagytuk állni, majd a megszilárdult olajos részből a tetraklór-metános oldatot dekantáltuk. Az oldószert vákuumban eltávolítva 580 mg gyengén sárgás színű, részben kristályos nyersteget kaptunk, amelyet 3 ml absz. etanolból kristályosítottunk át. 381,5 mg (86,3%) fehér, kristályos 105°-on olvadó anyagot kaptunk, mely tiszta 3-bróm-flavonnal keverékolvadáspont-csökkenést nem adott.

A terméket alkoholból megegyeszer átkristályosítva az olvadáspontja 124–126°-ra emelkedett; keverékolvadáspont-depressziót tiszta 3-bróm-flavonnal nem adott.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 248 m μ (log ϵ : 4,12) és 308 m μ (log ϵ : 4,10).

500 mg 3-bróm-flavanon „IIB”-t 10 ml absz. tetraklór-metánban 450 mg N-bróm-szukcin-imiddel és 0,2 ml absz. piridinnel a fentiek szerint reagáltattunk 3 órán keresztül. A tetraklór-metános szűrlet bepárlása után 580 mg fehér, kristályos terméket nyertünk, melyet absz. etanolból kristályosítottunk át. 390,5 mg (80,5%) fehér, tús 120–122°-on olvadó kristályokat nyertünk, mely tiszta 3-bróm-flavonnal keverve olvadáspontcsökkenést nem mutatott.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 248 m μ (log ϵ : 4,25) és 310 m μ (log ϵ : 4,06).

d) 3,3-Dibróm-flavanon átalakítása

H. Diesbach és H. Kramer módszere szerint² előállított 3,3-dibróm-flavonot kezeltünk az általuk leírt eljárással forró piridinnel, továbbá a 3-bróm-flavanon izomerekre alkalmazott, azok HBr-eliminációjára bevált módszerekkel (l. alább) (10%-os etanos KOH, termikus bontás, nátrium-, illetve ezüst-acetát és ecetsavanhidrides kezelés, IRA 410 A ioncserélő gyanta). A reakciótermékekből csak hosszadalmas kristályosítások után, alacsony termelési hozammal tudtuk a kívánt 3-bróm-flavont előállítani; mellette egy 192–193°-on olvadó fehér, kristályos terméket izoláltunk. A kísérletek részletes leírását egy következő közleményünkben közöljük.

3-Bróm-flavanon izomerek átalakítása flavoná

a) Szobahőmérsékleten kálium-hidroxiddal

260,7 mg 3-bróm-flavanon „IIA”-t 4,5 ml meleg etanolban oldottunk. A lehűlt színtelen oldathoz 2 ml 10%-os káliumhidroxidot adtunk, és az erősen sárga oldatot gyakori rázogatók között szobahőfokon hagytuk állni 15 percen keresztül. Ezután vízzel hígítottuk, a kivált vörössárga olaj percekben belül megszilárdult, elporítható lett. A fehér, kristályos terméket leszívattuk és vízzel mostuk. A 186,6 mg (97,5%) fehér, 95,5–97,5°-on olvadó termék tiszta flavonnal depressziót nem ad.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 252 m μ (log ϵ : 4,29) és 294 m μ (log ϵ : 4,37).

A mosóvízzel egyesített anyalúgban 66,9 mg Br⁻-ot határoztunk meg (elméleti Br⁻: 68,8 mg).

259,15 mg 3-bróm-flavanon „IIB”-t az előbbieket szerint 10%-os KOH-oldattal reagáltattunk. 184 mg (97,2%) fehér, kristályos flavont kaptunk. Op.: 95,5–97,5°. (Keverékolvadáspont-csökkenést tiszta flavonnal nem ad.)

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 252 m μ (log ϵ : 4,29) és 294 m μ (log ϵ : 4,38).

A mosóvízzel egyesített anyalúgban 65,7 mg Br⁻-ot határoztunk meg. (Elméleti Br⁻: 68,3 mg.)

b) Termikus bontás

260,0 mg 3-bróm-flavanon „IIA”-t 30 percig 150°-os fürdőben szárazon hevítettünk. Az anyag megolvadása után intenzív hidrogén-bromid-gázfejlődés indult meg, majd az anyag ismét megszilárdult. A sárgásbarna nyersteget vízzel savmentesre mostuk, majd 5 ml etanolból derítéssel átkristályosítottuk 15 ml meleg víz hozzáadásával. A jégszekrényben kivált fehér, tús kristályokat leszívattuk, vízzel mostuk. 168,0 mg (84,2%) kristályos terméket nyertünk; op.: 83–86°. A termék tiszta flavonnal keverékolvadáspont-csökkenést nem adott.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,19) és 294 m μ (log ϵ : 4,27).

213,7 mg 3-bróm-flavanon „IIB”-t a fentiek szerint 150°-os fürdőben 30 percen keresztül szárazon hevítettünk. 147,0 mg (92,3%) fehér, tús kristályos anyagot kaptunk, amely 83–86°-on olvadt. A termék tiszta flavonnal nem adott depressziót.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,18) és 294 m μ (log ϵ : 4,26).

c) Nátrium-acetát és ecetsavanhidrides kezelés

353 mg 3-bróm-flavanon „IIA”, 0,35 g elporított vízmentes nátrium-acetát és 3 ml ecetsavanhidrid elegyét a levegő nedvességének kizárásával 2 órán keresztül forró vízfürdőn melegítettük, majd a reakcióelegyet rázogatók közben 20 ml vízzel hígítottuk. A rövidesen megszilárdult fehér, tús terméket leszívattuk, vízzel alaposan kimostuk. 252,1 mg (97,4%) 96,5–97,5°-on olvadó anyagot kaptunk, amely tiszta flavonnal keverékolvadáspont-csökkenést nem adott.

$\lambda_{\max.}$ (etanolban): 252 m μ (log ϵ : 4,29) és 294 m μ (log ϵ : 4,37).

A mosóvízzel egyesített anyalúgban 91,09 mg Br⁻-ot határoztunk meg. (Számított Br⁻: 93,06 mg.)

348,5 mg 3-bróm-flavanon „IIB”, 0,35 g vízmentes nátrium-acetát és 3 ml ecetsavanhidrid elegyét a fentiek szerint reagáltattuk. 245,9 mg (96,4%) fehér, apró tús terméket kaptunk, op.: 96,5–97,5°. A termék tiszta flavonnal depressziót nem ad.

λ_{\max} . (etanolban): 252 m μ (log ϵ : 4,30) és 294 m μ (log ϵ : 4,37).

A mosóvízzel egyesített anyalúgban 85,91 mg Br⁻-ot határoztunk meg. (Számított Br⁻: 91,81 mg.)

d) Ezüst-acetát és ecetsavanhidrides kezelés

352,5 mg 3-bróm-flavanon „IIA”, 0,5 g ezüst-acetát és 5 ml ecetsavanhidrid elegyét kalcium-kloridos csővel ellátott visszacsapogató hűtő alatt 2 órán keresztül enyhén forraltuk. A lehűlt reakcióelegyet kevergetés közben 250 ml vízbe csurgattuk, majd sötét helyen állni hagytuk. A megszilárdult terméket — amely még sok ezüstsót is tartalmaz — leszívtuk és vízzel mostuk. 0,47 g barnásszürke nyerste-méket kaptunk, amelyet 3 ml etanollal kifőztünk. A forró oldatot szűrtük, majd az ezüstcsapadékot ismét kifőztük 2 ml etanollal. Az egyesített alkoholos szűrleteket meleg vízzel hígítottuk. A kivált kristályokat leszívtuk, vízzel mostuk. 228,6 mg (89%) flavont kaptunk; op.: 97–98°. Keverékolvadáspont-csökkenést tiszta flavonnal nem ad.

λ_{\max} . (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,27) és 294 m μ (log ϵ : 4,35).

353,3 mg 3-bróm-flavanon „IIB”, 0,5 g porított ezüst-acetát és 5 ml ecetsavanhidrid elegyét a fentiek szerint kezeltük és dolgoztuk fel. 234,1 mg (90,5%) fehér, tús, 95–96°-on olvadó flavont kaptunk. Tiszta flavonnal depressziót nem ad.

λ_{\max} . (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,28) és 294 m μ (log ϵ : 4,32).

e) Ioncserélő gyanta alkalmazása

228,8 mg 3-bróm-flavanon „IIA”-t 50 ml absz. etanolban oldottunk, majd IRA-410-A ioncserélő oszlopon csurgattuk át (4 csepp/perc). Ezután további 50 ml absz. etanol engedtünk át az oszlopon. Az átszurgatott oldatot a mosó-alkohollal egyesítettük, és csökkentett nyomáson száraza pároltuk. A nyerste-méket alkoholból víz hozzáadásával kristályosítottuk át. 146,0 mg (87,5%) fehér, 82–83°-on olvadó tús kristályokat nyertünk. A termék ismételt átkristályosítás után tiszta flavonnal nem adott depressziót.

λ_{\max} (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,22) és 294 m μ (log ϵ : 4,29).

213,8 mg 3-bróm-flavanon „IIB”-t 60 ml absz. etanolban oldottunk, majd a gyantaoszlopról lecsapogó halvány-sárga oldatot a fentiek szerint dolgoztuk fel. 140 mg (89,7%) fehér, 94–96°-on olvadó, tús átkristályosított terméket nyertünk, amely tiszta flavonnal nem adott op.-depressziót.

λ_{\max} . (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,27) és 294 m μ (log ϵ : 4,31).

f) 3-Bróm-flavon katalitikus redukciója

1 g 3-bróm-flavont 60 ml etanolban oldva, 20 ml etanolban szuszpendált 0,3 g Pd-szén katalizátor jelenlétében szobahőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson hidrogéneztünk. Az anyag igen gyorsan vett fel 94 ml normál-térfogatú hidrogént. (Elméleti hidrogénfogyasztás 1 mól hidrogén felvételére számolva 73,5 ml.) A katalizátor kiszűrése után az etanolos oldatot a kristálykiválás megindulásáig, — kb. 1/4 részére — pároltuk be csökkentett nyomáson. A savanyú oldatot vízzel hígítottuk, majd a kivált fehér kristályokat leszívtuk. 0,7 g (95%), op.: 83–89°. A nyerste-méket alkoholból kristályosítottuk át; 0,52 g (70,5%), 94–96°-on olvadó fehér kristályokat nyertünk, amelyek tiszta flavonnal keverékolvadáspont-csökkenést nem adtak.

λ_{\max} . (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,25) és 294 m μ (log ϵ : 4,35).

o-Hidroxi-dibenzoil-metán

3-Bróm-flavanon izomerek meleg lúgos kezelése

351,6 mg 3-bróm-flavanon „IIA”, 6 ml absz. etanol és 1,83 ml 10%-os NaOH-oldat elegyét visszacsapogató hűtő alatt forró vízfürdőn enyhén forraltuk 10 percig. A vízzel hígított sárga reakcióelegyet jég-hűtés mellett 10%-os

sósavval pH = 1-ig megsavanyítottuk. A sárgásfehér, zavaros oldathól rövidesen sárga kristályos anyag kiválása indult meg. A kristályokat másnap leszívtuk és vízzel mostuk. 166,9 mg (60%) sárga, 115–116°-on olvadó kristályos terméket kaptunk, amely tiszta o-hidroxi-dibenzoil-metánnal keverékolvadáspont-depressziót nem adott.

λ_{\max} (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 4,02) és 364 m μ (log ϵ : 4,31).

352,6 mg 3-bróm-flavanon „IIB”-t a fentiek szerint kezelve 150,1 mg (53,8%) sárga, 115–119°-on olvadó, kristályos o-hidroxi-dibenzoil-metánt kaptunk, amely tiszta termékkel keverékolvadáspont-depressziót nem adott.

λ_{\max} . (etanolban): 250 m μ (log ϵ : 3,88) és 364 m μ (log ϵ : 4,34).

3-Bróm-flavonnal végzett kísérletek

Pontosan lemért 3-bróm-flavont az előzőekben leírt módokon reagáltattunk 10%-os nátrium-hidroxiddal (szobahőmérsékleten), nátrium-acetát és ecetsavanhidriddel (forró vízfürdőn), ezüst-acetát és ecetsavanhidriddel (140°-os fürdőben), valamint elvégeztük a termikus bontását és az ioncserélő gyanta segítségével történő HBr-kihasítási kísérleteket.

Kísérleteink szerint a 3-bróm-flavon e HBr-kihasítási módszerekkel szemben ellenálló. A reakciók nyerste-mékeként visszanyertük a kiindulási anyagot igen magas (90% feletti) hozammal. A termékeket olvadáspontjuk, keverékolvadáspontjuk, valamint alkoholos oldatban mért ultrabolyba abszorpciós spektrumuk alapján azonosítottuk.

A reakciók során nyert anyalúgokban minden esetben csak igen minimális mennyiségű bromidot tudtunk meghatározni.

3-Bróm-flavon oxidatív lebontása

3 g 3-bróm-flavont 75 ml etanolban oldottunk, majd 30 ml 10%-os nátronlúgot és 30 ml 30%-os hidrogén-peroxidot adtunk hozzá. Az oldatot visszacsapogató hűtővel forraltuk vízfürdőn a gázfejlődés megszűnéséig. Ekkor ismét 30%-os hidrogén-peroxidot (10 ml) adtunk hozzá, és folytattuk a forralást. A reakcióelegyet összesen 4 órán keresztül melegítettük a gázfejlődés teljes megszűnéséig. Ezután vízzel 100 ml-re egészítettük ki, és meghatároztuk a Br⁻-tartalmát. (Talált Br⁻: 528,8 mg; számított Br⁻: 528,0 mg.)

A 10%-os sósavval megsavanyított, elszíntelenedett reakcióelegyet kezdődő kristálykiválásig csökkentett nyomáson bepároltuk, majd a jégsekrényben kivált kristályokat leszívtuk. 1,15 g, 105–110°-on olvadó terméket vízből ismét átkristályosítottuk. 0,90 g fehér, 114–119°-on olvadó brómmentes kristályokat kaptunk, amelyek tiszta benzooesavval keverékolvadáspont-csökkenést nem mutattak.

λ_{\max} . (etanolban): 226 m μ (log ϵ : 3,95), 272 m μ (log ϵ : 2,88) és 280 m μ (log ϵ : 2,89).

Az újból megsavanyított anyalúg további bepárlásával 1,1 g 145–152°-on olvadó, brómmentes, fehér, tús kristályokat nyertünk, amelyek szalicilsavval keverékolvadáspont-csökkenést nem adtak.

λ_{\max} . (etanolban): 230 m μ (log ϵ : 3,82) és 300 m μ (log ϵ : 3,49).

3-Bróm-flavon reakciója meleg 10%-os nátrium-hidroxiddal

270,7 mg 3-bróm-flavont oldottunk 10 ml forró etanolban. A meleg oldathoz 2 ml 10%-os nátronlúgot adtunk, majd a vörössárga oldatot visszacsapogató hűtővel 15 percig vízfürdőn enyhén forraltuk. A lehűlt, vízzel hígított oldatot jeges hűtés közben 10%-os salétromsavval megsavanyítottuk. A kivált finom tús, sárga kristályokat leszívtuk, vízzel mostuk. 131 mg nyerste-méket kaptunk, op.: 77–80°.

λ_{\max} . (etanolban): 254 m μ , 311 m μ és 386 m μ .

Az anyalúgban 69,3 mg Br⁻-ot határoztunk meg. (A bemért mennyiségben 72 mg Br⁻ volt.)

A nyerste-méket vizes etanolból többször átkristályosítottuk. Finom, sárga, tús kristályok. Op.: 83–84°.

Talált: C: 75,41%, H: 4,34%, molekulatömeg: 239,1 (középtértékek).

λ_{\max} . (etanolban): 254 m μ , 311 m μ és 386 m μ .

Összefoglalás

A flavanon elemi brómmal történő brómozásának nyerstermékéből két kristályos izomer bróm-flavanont izoláltunk. Az analízisnek, az ultraibolya spektrumok, valamint a kémiai vizsgálatok alapján mindkét termék monobrom-flavanon, amelyekben a brómatom a heterociklikus gyűrű hármass, esetleg kettes szénatomján kapcsolódik; feltehetően a brómtermékek térizomerek. Az izomerek mindegyikéből kvantitatív hidrogén-bromid kihalású reakciókkal flavon képződött. E vizsgálatok során újabb flavonelőállítás mód-szereket dolgoztunk ki bróm-flavanonból kiindulva.

A flavanon N-bróm-szukcin-imides brómozásakor a bróm-flavanon mellett jó termeléssel flavon is képződik. Újabb vizsgálataink szerint, ha a brómozásnál piridin katalizátort alkalmazunk, olyan új monobromterméket nyertünk, amely a flavon, illetve mindkét izomer 3-bróm-flavanon piridin katalizátor jelenlétében történő N-bróm-szukcin-imides brómozásával is előállítható; ugyanezen termék nyerhető a 3,3-dibrom-flavanonból is. Vizsgálataink szerint (oxidatív lebontás, katalitikus redukció stb.) a fenti reakció során nyert termék 3-bróm-flavon.

Flavonoide, VII. Die Herstellung von isomeren 3-Brom-flavanonen und 3-Brom-flavon. R. Bognár, M. Rákosi und Gy. Litkei

Aus dem Rohprodukt, das durch Bromieren des Flavanons mit Brom gewonnen wurde, haben

wir zwei kristallinische, isomere Brom-flavanone (IIA und IIB) isoliert. Aus den Analysen und ultravioletten Spektren, sowie aus den chemischen Untersuchungen ergaben sich beide Produkte als Monobromflavanone, in denen sich das Bromatom an dem Kohlenstoffatom 3 des heterocyclischen Ringes verknüpft; man kann annehmen, daß diese Bromprodukte als Raum-isomere gelten. Durch quantitative HBr-Eliminierungsreaktionen hat sich Flavon (III) aus den Isomeren gebildet. Während dieser Untersuchungen haben wir neuere Flavonherstellungsverfahren von 3-Brom-flavanon ausgehend ausgearbeitet.

Beim Bromieren des Flavanons mit N-Bromsuccinimid bildet sich auch Flavon neben dem Brom-flavanon mit guter Ausbeute. Wendet man Pyridin als Katalysator beim Bromieren an, wird ein neues Monobromprodukt gewonnen, das auch durch Bromieren des Flavons, bzw. beider isomeren 3-Brom-flavanone mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Pyridin hergestellt werden kann; dasselbe Produkt kann man aus der durch *Diesbach* und *Kramer* hergestellten und als 3,3-Dibromflavanon beschriebenen Verbindung (VII) gewinnen. Nach unseren Untersuchungen (oxydativer Abbau, katalytische Reduktion usw.) ist das Produkt, das wir durch die obige Reaktion bekommen haben, 3-Brom-flavon (V).

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1961. XI. 17.

Ezüstionok redukciója gáz alakú hidrogénnel folyadékfázisban

NAGY FERENC és SIMÁNDI LÁSZLÓ

A hidrogén homogén (Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg_2^{2+}) és heterogén (Co, Ni, Ru, Pd, Pt) aktivátorai között — amint erre *Halpern*¹ is rámutatott — bizonyos hasonlóság mutatható ki. Ezért a kontakt hidrogénező katalizátorok hatásmechanizmusának értelmezésére értékes felvilágosítást nyújthat a homogén katalitikus hidrogénezés kinetikájának és mechanizmusának ismerete.

Vizes oldatokban hidrogénező katalizátorként használható ionok közül legrészletesebben az ezüstion katalitikus aktivitásával foglalkoztak (*Webster* és *Halpern*²). Megállapították, hogy savanyú vizes oldatban a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - és a Ce^{4+} -ionoknak gáz alakú hidrogénnel Ag^+ -ionok mint katalizátorok jelenlétében végbemenő redukciójának sebessége (w) az alábbi kinetikai egyenlettel írható le:

$$w = k[\text{Ag}^+]^2[\text{H}_2] + \frac{k_1[\text{Ag}^+]^2[\text{H}_2]}{\frac{k_{-1}}{k_2}[\text{H}^+] + [\text{Ag}^+]} \quad (1)$$

¹ *J. Halpern*: J. Phys. Chem., 63. 398. 1959.

J. Halpern: Advances in Catalysis, XI. köt. 301. o. 1959.

² *A. H. Webster* és *J. Halpern*: J. Phys. Chem., 60. 280. 1956., 61. 1239. 1957., 61. 1245. 1957.

A méréseket perklórsavas vizes oldatban végezték különböző hidrogénnyomás, ezüstion-koncentráció és hőmérséklet mellett. A redukció sebességét oly módon határozták meg, hogy időnként mintát véve a reakcióelegyből, a bikromát-, illetve a Ce^{4+} -ionok koncentrációját mérték meg. Az (1) egyenletben szereplő állandók, k , k_1 és k_{-1}/k_2 kiszámítására iterációs módszert dolgoztak ki. Az eljárás azon alapszik, hogy alacsonyabb hőmérséklet és nagyobb ezüstion-koncentráció esetében az (1) egyenlet első tagja mellett a második elhanyagolható, és így k közelítő értéke és annak hőfokfüggése meghatározható. Magasabb hőfokon és hígabb ezüstoldatban viszont elsősorban az (1) egyenlet második tagja szabja meg a sebességet. A különböző hőfokon, különböző ezüstion- és hidrogénion-koncentráció mellett végzett mérésekből a k_1 és k_{-1}/k_2 közelítő értéke, valamint ezek hőfokfüggése megkapható. Az így nyert értékeket behelyettesítve az (1) egyenletbe és a számított sebességet összehasonlítva a közepes hőmérsékleten és ezüstion-koncentráció mellett kísérletileg meghatározott sebességgel, a szokásos iterációs módszerrel megkaphatók az állandók pontos