

## TAMÁS SZÉLL

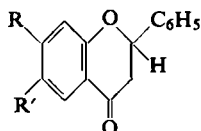
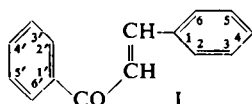
## Synthesen und Eigenschaften von Nitro-hydroxy-chalkonen

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

(Eingegangen am 21. Juli 1958)

Durch  $\text{NO}_2$  und  $\text{OH}$  substituierte Acetophenone wurden mit aromatischen Aldehyden zu Chalkonen kondensiert und die letzteren z. T. in die Flavanone übergeführt. Der Einfluß obengenannter Substituenten auf die Chalkonbildung wurde untersucht.

In vorliegender Arbeit wird die Darstellung von bisher meist noch nicht bekannten Chalkonen der allgemeinen Formel I durch Umsetzung von  $\text{NO}_2$ - und  $\text{OH}$ -substituierten Acetophenonen mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von verdünntem Alkali sowie der Flavanone II a und b beschrieben \*).

IIa:  $\text{R} = \text{NO}_2$ ;  $\text{R}' = \text{H}$ IIb:  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{R}' = \text{NO}_2$ 

Ferner wird der Einfluß der Substitution des Acetophenons durch Nitro- und Hydroxygruppen auf die Chalkonbildung mit Benzaldehyd untersucht und dargelegt, daß diese begünstigt wird, je mehr die  $\omega$ -C-H-Bindung des Acetophenons durch dessen Ring-Substituenten acidifiziert wird. Es zeigte sich, daß Nitro-hydroxy-acetophenone sehr leicht Chalkone bilden.

Mit Hilfe der von uns als Modelle dargestellten Verbindungen ist es vielleicht möglich, die durch E. COOMBS und D. P. EVANS<sup>3)</sup> aufgeworfene Frage zu beantworten, ob bei der Chalkonbildung der basische Katalysator das Acetophenon oder den Benzaldehyd aktiviert. Versuche in dieser Richtung sind im Gang.

Die untersuchten Substituenten des Acetophenons fördern die Chalkonbildung in folgender Reihe:

$2\text{-NO}_2 > 4\text{-NO}_2 > 3\text{-NO}_2$	(Tab. 1)
$3\text{-OH} > 2\text{-OH}$ und $3\text{-OH} > 4\text{-OH}$	(Tab. 2)
$4\text{-NO}_2, 2\text{-OH} > 5\text{-NO}_2, 2\text{-OH} > 3\text{-NO}_2, 4\text{-OH}$	(Tab. 4)
$2\text{-NO}_2 > 3\text{-OH}$	(Tab. 1-3)
$4\text{-NO}_2, 2\text{-OH} > 5\text{-NO}_2, 2\text{-OH} > 3\text{-OH} > 3\text{-NO}_2, 4\text{-OH}$	(Tab. 3, 4)

Da aus 2- und 4-Hydroxy-acetophenon in wäßrigem Medium kein Chalkon entsteht, im Gegensatz zum 4-Nitro-2-hydroxy-, 5-Nitro-2-hydroxy- und 2-Nitro-

\*) C. M. CHRISTIAN und G. C. AMIN<sup>1)</sup> stellten unabhängig von uns 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkone durch Kondensation von 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon mit aromatischen Aldehyden dar und überführten sie in die entsprechenden 6-Nitro-flavon-Derivate. Wir berichteten bereits früher über das 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon und das entsprechende Flavanon<sup>2)</sup>.

1) Chem. Ber. **90**, 1287 [1957].

2) T. SZÉLL und Á. BAJUSZ, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **60**, 5 [1954]; ref. Zsurnal Him 2076, 111s [1955]; C. A. **52**, 5352g; 9048 g [1958].

3) J. chem. Soc. [London] **1940**, 1295.

4-hydroxy-acetophenon, so darf die Chalkonbildung bei letzteren dem Einfluß der Nitrogruppe zugeschrieben werden.

Tab. 1—4. Chalkonbildung unter vergleichbaren Bedingungen  
Versuchsansätze (Konzentrationen in mMol/100 ccm Lösungsmittel)

Tab.	Substit. Acetophenone	Benz- aldehyd	Katalysator	Lösungsm.	Temp.	Reakt.-Zeit (Min.)
1	35.6	35.6	17.8 NaOCH <sub>3</sub>	Methanol	20°	60
2	53.3	68.0	231.0 NaOH	wäßr. Methanol	60°	15
3 u. 4	6.7	6.7	100.0 NaOH	Wasser	20°	30

Unter den Bedingungen der Tab. 1 konnte keine Chalkonbildung aus 2-, 3- und 4-Hydroxy-acetophenon beobachtet werden.

Tab.	-aceto- phenon	Ausb. in % d. Th. an Chalkon		Schmp. (unkorr.)	
		roh, isoliert	korrigiert unter Berücksichtigung der Löslichkeit	d. isoliert. Rohchalkons	Lit.
1	2-NO <sub>2</sub>	65.6; 63.2	71.1; 68.7	127—129°	128—129° <sup>4)</sup>
	3-NO <sub>2</sub>	41.1; 42.7	43.1; 44.7	127—129°; 130—131°	131° <sup>4)</sup>
	4-NO <sub>2</sub>	49.0; 49.8	51.0; 51.8	146—147°; 145—147°	149—150° <sup>4)</sup>
2	2-OH	43.8; 46.2	45.0; 47.4	78°; 73°	88—89° <sup>5)</sup>
	3-OH	77.8; 80.2	79.0; 81.4	126°;	126° <sup>5)</sup>
	4-OH	36.4; 38.9	37.6; 40.1	125—126°; 170—171°; 170—171°	172—173° <sup>5)</sup>
3	2-OH		max. 4.5	—	
	3-OH	58.0; 58.0	62.5; 62.5	125—127°; 123—125°	126° <sup>5)</sup>
	4-OH		max. 4.5	—	
Ausb. in % d. Th. an Chalkon					
		berechn. nach d. Gewicht d. abgeschiedenen Mischung	korrigiert unter Berücksichtigung d. Löslichkeit d. abgeschied. Mischung		
4	4-NO <sub>2</sub> , 2-OH	69.1; 72.5		89.5; 92.9	
	5-NO <sub>2</sub> , 2-OH	70.2; 72.5		85.0; 87.2	
	3-NO <sub>2</sub> , 4-OH	38.4; 43.0		58.3; 62.8	

Die Nitro-hydroxy-chalkone sind auch vom analytischen Standpunkt interessant, da 4'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon in alkalischer Lösung mit verschiedenen Metallionen Färbungen bzw. gefärbte Niederschläge gibt<sup>6)</sup>. Mit dieser Verbindung ent-

<sup>4)</sup> W. DILTHEY, L. NEUHAUS und W. SCHOMMER, J. prakt. Chem. **123**, 235 [1929].

<sup>5)</sup> ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 1924 [1899]; C. ENGLER und K. DORANT, ebenda **28**, 2498 [1895].

<sup>6)</sup> GY. ALMÁSSY, I. DEZSÖ und T. SZÉLL, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **60**, 373 [1954]; GY. ALMÁSSY, I. DEZSÖ und T. SZÉLL, Acta chim. Acad. Sci. hung. **14**, 241 [1958].

wickelten wir für den Nachweis der Erdalkalimetalle neben anderen Metallionen eine rasche, direkte Methode. 4'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon erwies sich besonders geeignet zum Nachweis von  $\text{Ca}^{2\oplus}$  neben  $\text{Sr}^{2\oplus}$  und  $\text{Ba}^{2\oplus}$ . Alle drei funktionellen Gruppen des Chalkons, auch der Styrylkomponente, sind zur Komplexbildung notwendig, da 4'-Nitro-chalkon, 2'-Hydroxy-chalkon, 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon und 3-Nitro-phenol keine Färbungen geben.

Der Verfasser dankt auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Á. GERECS für sein Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge, ebenso auch seinem Kollegen, Herrn Á. BAJUSZ, der bei der Arbeit mannigfache Hilfe leistete und daher an den Ergebnissen beteiligt ist. Die Mikroanalysen wurden dankenswerterweise im Institut für Organische Chemie der Universität Szeged von Frau F. É. VARGA und Frau L. K. LÁNG ausgeführt.

Die Arbeit erfreute sich der Unterstützung der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

4'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon: 0.183 g 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon<sup>7)</sup> (1 mMol) wurde unter gelindem Erwärmen in 7 ccm 1 n NaOH gelöst. Schüttelte man die abgekühlte Lösung mit 0.3 ccm Benzaldehyd (3 mMol), so begann nach 5 Min. die Abscheidung des roten Chalkon-Natriumsalzes, die nach 15–20 Min. beendet war. Das abgesaugte Na-Salz wurde mit 1–2 Spatelspitzen  $\text{NaHCO}_3$  und 10–15 ccm Wasser verrieben, das gelbe freie Chalkon mit möglichst wenig 50-proz. Äthanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 0.248 g (92% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus 96-proz. Äthanol und Äthanol/Essigester (1:1) Schmp. 190–191°.



Das Chalkon löst sich in Alkalien tiefrot und erleidet beim Erhitzen Hydrolyse. Das rote Na-Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Acetylderivat: 0.2 g des Chalkons wurden mit 1 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. im Ölbad bei 150° erhitzt und das Gemisch in 3 ccm Wasser gegossen. Das im Eisschrank erstarrte Acetat wurde bei Raumtemperatur getrocknet und 2mal aus 96-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.13 g blaßgelbe Nadeln, Schmp. 103–106°.



5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon<sup>8)</sup>: 9.96 g [4-Nitro-phenyl]-acetat<sup>9)</sup> (55 mMol, Schmp. 55°) und 7.47 g frisch sublimiertes  $\text{AlCl}_3$  (56 mMol) wurden in 61.5 ccm trockenem Nitrobenzol (550 mMol) 6 Stdn. auf 120–125° erwärmt. Alsdann wurde die braune Lösung in ein Gemisch von 40 g Eis und 10 ccm Salzsäure gegossen, die organ. Phase mit Wasser kongoneutral gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Nitrobenzol i. Vak. abgezogen. Der

\* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>7)</sup> Die in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendeten Nitro-hydroxy-acetophenone wurden durch Fries'sche Verschiebung aus den entspr. [Nitro-phenyl]-acetaten dargestellt; vgl. hierzu C. F. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 872 [1946]; Á. GERECS, T. SZÉLL und H. WINDHOLZ, Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 459 [1953]; T. SZÉLL, GY. SIPOS und GY. SZENTGÁLI, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **59**, 148 [1953]; T. SZÉLL und A. BAJUSZ, Acta physica et chemica Universitatis Szegediensis **2**, 137 [1956].

<sup>8)</sup> Unabhängig von uns stellten A. S. U. CHAUGHULEY und G. C. AMIN, Sci. and Cult. **19**, 614 [1954], diese Verbindung auf demselben Wege sowie nach FRIEDEL-CRAFTS aus 4-Nitrophenol dar. Es sei bemerkt, daß wir bereits früher über die Fries'sche Verschiebung beim [4-Nitro-phenyl]-acetat berichtet haben: T. SZÉLL, GY. SIPOS und Frau GY. SZENTGÁLI, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **59**, 148 [1953]; ref. Zsurnal Him **23398**, 76–7s [1954].

<sup>9)</sup> F. D. CHATTAWAY, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2495.

Rückstand wurde bei 40° in 80 ccm Tetrachlormethan aufgenommen und die von ungelöstem Harz getrennte Lösung auf 20 ccm eingeengt. Im Eisschrank schieden sich über Nacht 2.0 g *5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* ab. Blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 102—103°.



Das Keton war mit einem auf anderem Wege<sup>10)</sup> dargestellten Präparat identisch.

Das gelbe *Natriumsalz* des Ketons kann aus Benzol-Lösung mit äthanol.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  abgeschieden werden. Es ist nicht hygroskopisch, aber löslich in Wasser und Äthanol.

Aus der Tetrachlormethan-Mutterlauge schied sich nach Zusatz von Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon* ab, wodurch sich die Gesamtausbeute auf 25.1 % d. Th. erhöhte. Gelbe Nadeln (aus Butanol), Schmp. 218°.



*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Gelbes Pulver, Schmp. 249—250° (Zers.).



*5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon*: 0.183 g *5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* (1 mMol) wurden mit einem Tropfen Äthanol befeuchtet und in 8 ccm lauwarmer *n* NaOH gelöst; bei Raumtemperatur wurden 0.3 ccm *Benzaldehyd* (3 mMol) zugesetzt und 4—10 Min. geschüttelt. Die hellgelbe Fällung wurde tags darauf abgesaugt, mit 8 ccm 2*n* HCl übergossen und 10—20 Min. in der Wärme digeriert. Nach Absaugen wurde die Fällung mit Äthanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. (Gründliches Auswaschen ist notwendig, weil alkalische Verunreinigungen Hydrolyse, saure eine Flavanon-Isomerisierung verursachen können.) Ausb. 0.263 g (97 % d. Th.) einer kanariengelben krist. Substanz. Nach Umkristallisieren aus 96-proz. Äthanol und Äthanol/Essigester (1:1) schmilzt das Chalkon bei 183°.



Das Chalkon löst sich in Alkalien tiefgelb und wird beim Erwärmen hydrolysiert. Das gelbe Natriumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

*3'-Nitro-4'-hydroxy-chalkon*: 0.365 g *3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon* (2 mMol), gelöst in 30 ccm 1 *n* NaOH, wurden kalt mit 0.9 ccm *Benzaldehyd* versetzt. Das nach 15 Min. Schütteln und Aufbewahren über Nacht abgeschiedene gelbe Natriumsalz wurde abgesaugt und wie oben in das freie Chalkon übergeführt. Ausb. 0.4 g. Die Mutterlauge lieferte nach Ansäuern mit 5 *n* HCl 0.12 g Chalkon. Ausb. 96.2 % d. Th.; Schmp. 159—160° (aus 95-proz. Äthanol und Äthanol/Essigester (1:1)).



*7-Nitro-flavanon*: 0.81 g *4'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon* (3 mMol), warm in 300 ccm 96-proz. Äthanol gelöst, wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser versetzt und die Mischung 24 Stdn. gekocht. Anschließend wurde bei Normaldruck auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand bei 60° mit 100 ccm 60-proz. Äthanol extrahiert; der noch verbliebene Rückstand wurde mit 100 ccm 50-proz. Äthanol ausgezogen. Aus den Filtraten schieden sich nach Abkühlen 0.31 g bzw. 0.13 g hellgelbe watteartige Kristalle ab; Schmp. 132—134° (aus 50-proz. Alkohol), Ausb. 54.3 % d. Th. Der Extraktionsrückstand (Ausgangsmaterial) schmolz bei 182°.



*6-Nitro-flavanon*: 0.81 g *5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon* wurden wie vorher 25—50 Stdn. gekocht. Der wie oben erhaltene Rückstand wurde mit 50 ccm 95-proz. heißem Äthanol ausgezogen, abgesaugt und das Filtrat mit 30 ccm heißem Wasser versetzt. Die im Eisschrank ab-

<sup>10)</sup> H. LINDEMANN und S. ROMANOFF, J. prakt. Chem. 122, 227 [1929].

geschiedenen gelben Nadeln wurden abgesaugt und mit Äthanol gewaschen: 0.53 g (Ausb. 64.6% d. Th. bei 25 stdg. Reaktionsdauer). Der in Äthanol unlösliche Rückstand war unverändertes Chalkon (Schmp. 176–178°). Das Flavanon färbte Alkalilauge nur ganz schwach.

$C_{15}H_{11}NO_4$  (269.2) Ber. N 5.20 Gef. N 5.17

*2.4'-Dinitro-2'-hydroxy-chalkon*: 2.2 g *4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* (12.1 mMol) und 1.83 g *2-Nitro-benzaldehyd* (12 mMol) wurden in 60 ccm kaltem 96-proz. Äthanol unter Schütteln gelöst und unter Eiskühlung mit 50 ccm 2.5 n NaOH in kleinen Portionen versetzt. Nach 2–3 stdg. Aufbewahren im Dunkeln bei Raumtemperatur und 4tägigem Aufbewahren im Eisschrank wurde die dunkelrote Lösung mit 5 n HCl bei 0° kongosauer gemacht und das abgeschiedene schwarzbraune Harz (0.68 g) nach 10–15 Min. abgesaugt. Das Filtrat wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und das abgeschiedene ockergelbe Chalkon nach 1 Stde. abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 1.75 g (56% d. Th.). Blaßgelbe Kristalle (aus verd. Äthanol), die bei 190° braun werden und erweichen und bei 205° schmelzen.

$C_{15}H_{10}N_2O_6$  (314.2) Ber. N 8.91 Gef. N 8.60

*3.4'-Dinitro-2'-hydroxy-chalkon*: 1.83 g *4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* (10 mMol), gelöst in 100 ccm 1.5 n NaOH, wurden mit der Lösung von 1.52 g *3-Nitro-benzaldehyd* (10 mMol, Schmp. 56–58°) in 20 ccm 96-proz. Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Raumtemperatur geschüttelt und über Nacht im Eisschrank stehengelassen. Das abgeschiedene Chalkon-Natriumsalz wurde abgesaugt und mit einigen ccm 5 n HCl auf dem Wasserbad erwärmt. So konnten 2.08 g ockergelbe krist. Substanz (bei Raumtemp. getrocknet) erhalten werden (65.8% d. Th.). Das Rohprodukt wurde in Äthanol/Pyridin (1:1) gelöst und mit dem halben Vol. Wasser versetzt: kanariengelbes Kristallpulver, Schmp. 212–214°.

$C_{15}H_{10}N_2O_6$  (314.2) Ber. N 8.91 Gef. N 8.97

*4'-Nitro-2'.3.4-trihydroxy-chalkon*: Die Lösung von 9.1 g *4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon* (50 mMol) in 300 ccm absol. Äthanol wurde mit 6.4 g (50 mMol) *3.4-Dihydroxy-benzaldehyd* versetzt und nach Auflösung desselben auf 0° abgekühlt, mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die weichselrot gewordene Lösung wurde durch tropfenweises Zugabe von 600 ccm Wasser von 0° zersetzt, die schwer filtrierbare ziegelrote Abscheidung mit Wasser säurefrei gewaschen, naß in 250 ccm heißem 96-proz. Äthanol gelöst, 400 ccm Wasser von 50° zugesetzt und nach Abkühlung 1–2 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Die alsdann abgesaugte Abscheidung wurde mit 50-proz. Äthanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 6.05 g karmintrottes Chalkon (40% d. Th.), das bei 228° schrumpft und bei 232.5–234° schmilzt.

$C_{15}H_{11}NO_6$  (301.3) Ber. N 4.65 Gef. N 4.91

Nicht umgesetztes Material konnte aus dem ersten Filtrat zurückgewonnen werden.

#### VERGLEICHSVERSUCHE (Tab. 1–4)

Die *Nitro-acetophenone* (Tab. 1) wurden nach der Methode von W. DILTNEY und Mitarbb.<sup>4)</sup> kondensiert: 0.82 g (5 mMol) *Nitro-acetophenon* wurden in 13 ccm Methanol in der Wärme gelöst, die Lösung auf 30–40° abgekühlt, mit 0.53 g (5 mMol) *Benzaldehyd* versetzt und bei 20° im Thermostat aufbewahrt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde., nachdem die Lösung temperaturkonstant geworden war, wurden 1.15 ccm (2.5 mMol) methanolische Natriummethylatlösung zugesetzt. Nach 1 Stde. wurde die Reaktion mit 0.5 ccm Eisessig unterbrochen, nach einer weiteren  $\frac{1}{2}$  Stde. das abgeschiedene Chalkon abgetrennt, mit 3 × 2 ccm Methanol gewaschen und getrocknet. Bei Parallelversuchen betrugen die Rohausbeuten: 0.83 und 0.80 g *2'-Nitro-*, 0.52 und 0.54 g *3'-Nitro-*, 0.62 und 0.63 g *4'-Nitro-chalkon*. Zur Löslichkeitsbestimmung wurde

ein der angesäuerten Reaktionsmischung entsprechendes künstliches Lösungsgemisch dargestellt, ein gewogener Teil des isolierten Produktes zugesetzt und bis nahe zum Siedepunkt erhitzt, 24 Stdn. stengelassen, filtriert und der ungelöste Teil gewogen. So lösten sich 0.069 g 2'-Nitro-, 0.025 g 3'-Nitro-, 0.025 g 4'-Nitro-chalkon in einer Lösung von 11 ccm auf. Die übrigen Angaben sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Die *Hydroxy-acetophenone* wurden in Methanol (Tab. 2) nach ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR<sup>5)</sup> kondensiert. 0.25 g (1.84 mMol) *Hydroxy-acetophenon*, gelöst in 2.5 ccm Methanol, wurden mit 0.25 g (2.35 mMol) *Benzaldehyd* 15 Min. bei 60° gehalten und dann mit 1 ccm 25-proz. Natronlauge (8.0 mMol) versetzt. Nach 15 Min. langem Aufbewahren bei 60° wurde mit 0.5 ccm Eisessig angesäuert, mit 5 ccm Wasser verdünnt, das abgeschiedene Chalkon in der Kälte filtriert, mit 3 × 2 ccm Wasser gewaschen und getrocknet. Bei Parallelversuchen wurden folgende Rohausbeuten erhalten: 0.18 und 0.19 g 2'-Hydroxy-, 0.32 und 0.33 g 3'-Hydroxy-, 0.15 und 0.16 g 4'-Hydroxy-chalkon. In einer Lösung von 45 ccm, die der angesäuerten und verdünnten Reaktionsmischung annähernd entsprach, löste sich von allen drei Produkten je 0.01 g auf. Die übrigen Angaben zeigt Tab. 2.

Die Kondensation der *Hydroxy-acetophenone* in Wasser (Tab. 3) wurde wie folgt durchgeführt: 0.136 g (1 mMol) *Hydroxy-acetophenon*, gelöst in 15 ccm *n*-NaOH (15 mMol), wurden mit 0.1 g (1 mMol) *Benzaldehyd* 30 Min. bei 20° stengelassen. Dann wurde mit 1.5 ccm Eisessig angesäuert, mit 5 ccm Wasser verdünnt, die Abscheidung abgesaugt, mit 3 × 2 ccm Wasser gewaschen und getrocknet. Nur bei 3-Hydroxy-acetophenon kam es zu einer Chalkonabscheidung (je 0.13 g). In einer der angesäuerten und verdünnten Reaktionsmischung annähernd entsprechenden Lösung löste sich von allen drei Chalkonen je 0.01 g auf. Die übrigen Angaben zeigt Tab. 3.

Die *Nitro-hydroxy-acetophenone* (Tab. 4) wurden wie folgt kondensiert: Die auf 20° abgekühlte Lösung von 1.81 g (10 mMol) *Nitro-hydroxy-acetophenon* in 150 ccm *n* NaOH (150 mMol) wurde unter mehrmaligem Schütteln mit 1.06 g (10 mMol) *Benzaldehyd* 30 Min. bei 20° gehalten. Alsdann wurde mit 32 ccm 5 *n* HCl angesäuert, die Abscheidung abgesaugt, mit 3 × 4 ccm Wasser gewaschen und getrocknet. Hierbei wurde immer eine Mischung des Chalkons mit dem entsprechenden Acetophenon erhalten. Die nachstehenden Ausbeutengaben beziehen sich daher auf solche Gemische: 2.42 und 2.45 g 4'-Nitro-2'-hydroxy-, 2.43 und 2.45 g 5'-Nitro-2'-hydroxy-, 2.15 und 2.19 g 3'-Nitro-4'-hydroxy-chalkon. In einer Lösung von 151.06 ccm, die der angesäuerten Reaktionsmischung annähernd entsprach, lösten sich die entsprechenden Acetophenon-Chalkon-Mischungen zu 0.18 g 4'-Nitro-2'-hydroxy-, 0.12 bzw. 0.14 g 5'-Nitro-2'-hydroxy-, 0.18 bzw. 0.17 g 3'-Nitro-4'-hydroxy-chalkon auf. Die übrigen Angaben zeigt Tab. 4.

Die in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten wurden wie folgt berechnet: Wenn von  $x$  Mol Keton  $y$  Mol zum Chalkon umgesetzt werden, so ist das  $g$ -Gewicht des abgeschiedenen Gemischs

$$G = M_K(x - y) + M_C y,$$

wobei  $M_K$  = Mol.-Gew. des Ketons,  $M_C$  = Mol.-Gew. des Chalkons; hieraus ergibt sich

$$y = \frac{G - M_K x}{M_C - M_K}$$

Die Ausbeute an Chalkon in % d. Th. (A) beträgt dann:

$$A = 100 y/x$$

Zur Bestimmung des korr. Wertes (letzte Spalte von Tab. 4) wurde zu  $G$  das Gewicht des Trockenrückstandes des salzsauren Filtrats addiert und entspr. weitergerechnet.