

C. M. CHRISTIAN und G. C. AMIN

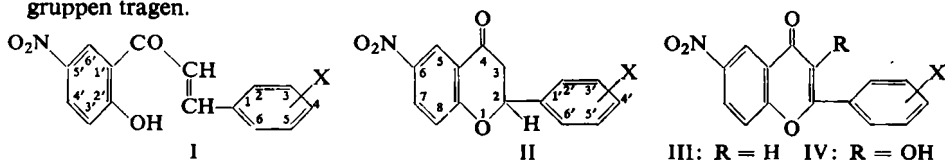
## Synthese von 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkonen und verwandten Verbindungen

Aus dem Chemistry Department, M. R. Science Institute, Gujarat College, Ahmedabad-6 und dem Chemistry Department, M. N. College, Visnagar (North Gujarat), Indien

(Eingegangen am 29. Dezember 1959)

Die Kondensation von 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon mit 2-, 3- und 4-Hydroxy-, 2-Methoxy-, 3,4-Dimethoxy- und 3-Chlor-4-methoxy-benzaldehyd in Gegenwart von 40-proz. Alkali liefert Chalkone, die in die entspr. 6-Nitro-flavanone, -flavone und -flavonole übergeführt werden.

In der vorhergehenden Mitteil.<sup>1)</sup> beschrieben wir drei 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkone und die ihnen entsprechenden Flavanoderivate. Wir haben diese Arbeit nun erweitert und, ausgehend von 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon, mittels 40-proz. Kalilauge sechs neue Chalkone (I) bereitet. Diese Chalkone wurden mittels verd. äthanolischer Salzsäure, Selendioxyd in Isoamylalkohol und alkalischem Wasserstoffperoxyd in der Kälte in die entsprechenden 6-Nitro-flavanone II, -flavone III und -flavonole IV übergeführt, wie schon früher für das durch Benzaldehyd-Kondensation erhaltene Chalkon beschrieben<sup>1)</sup>. Alle diese Umsetzungen erfolgten glatt. Somit verhindert die kernständige Nitrogruppe im 2-Hydroxy-acetophenon nicht die Bildung von Chalkonen und verwandten Flavanoderivaten, die im andern Benzolkern Hydroxy- und Methoxygruppen tragen.



Wir danken dem MINISTERIUM FÜR ERZIEHUNG, Government of India, für die Bewilligung einer Forschungsbeihilfe (senior research scholarship) an C. M. C. und der GUJARAT UNIVERSITY, Ahmedabad-9, India, für die Überlassung einiger Chemikalien (an G. C. A.).

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmp. sind unkorrt.

Die hergestellten Chalkone (I), Flavanone (II), Flavone (III) und Flavonole (IV) sind in den Tab. 1—4 aufgeführt. Im Fall der Chalkone Nr. 1, 4, 7 und 13 wurden die äthanol. Reaktionsgemische mehr als 170 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Alle diese Chalkone entwickelten mit WILSONS Borsäurereagenz<sup>2)</sup> eine tiefrote bis rötlichbraune Farbe.

Die Acetyl- bzw. Benzoylderivate wurden nach der Acetanhydrid/Pyridin- bzw. Benzoylchlorid/Pyridin-Methode bereitet.

<sup>1)</sup> C. M. CHRISTIAN und G. C. AMIN, Chem. Ber. **90**, 1287 [1957] und dort zitierte Lit.; s. auch K. C. AMIN und G. C. AMIN, J. Indian chem. Soc. **36**, 126 [1959]; T. SZÉLL, Chem. Ber. **91**, 2609 [1958] und **92**, 1672 [1959], untersuchte unabhängig von uns die Chalkon- und Flavanonbildung aus Nitro-hydroxy-acetophenonen und Nitrobenzaldehyden sowie 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd.

<sup>2)</sup> C. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2303 [1939].

Tab. 1. Übersicht über die hergestellten 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkone (I)

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Lösungsmittel und Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten Ber. Gef.	
1	5'-Nitro-2'-dihydroxy-chalkon	Äthylacetat + Eisessig, gelblich-braune Nadeln	196	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (285.3)	C 63.17 H 3.86 N 4.91	62.97 3.63 4.75
2	Acetylderivat von 1	Äthanol, farbl. Nadeln	141	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>7</sub> (369.3)	C 61.79 H 4.06 N 3.79	61.60 3.87 3.47
3	Benzoylderivat von 1	Äthanol, gelbliche Körnchen	153	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>7</sub> (493.5)	C 70.60 H 3.85 N 2.84	70.30 3.62 2.51
4	5'-Nitro-2'-3-dihydroxy-chalkon	Äthylacetat + Eisessig, gelbe Platten	199	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (285.3)	C 63.17 H 3.86 N 4.91	62.93 3.60 4.72
5	Acetylderivat von 4	Chloroform + Aceton, gelbliche Körnchen	122	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>7</sub> (369.3)	C 61.79 H 4.06 N 3.79	61.54 3.80 3.53
6	Benzoylderivat von 4	Äthanol, hellgelbe Körnchen	146	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>7</sub> (493.5)	C 70.60 H 3.85 N 2.84	70.33 3.59 2.47
7	5'-Nitro-2'-4-dihydroxy-chalkon	Benzol, orangefarbene Nadeln	188	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (285.3)	C 63.17 H 3.86 N 4.91	62.90 3.57 4.82
8	Acetylderivat von 7	Äthanol, dünne, federartige gelbe Nadeln	139	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>7</sub> (369.3)	C 61.79 H 4.06 N 3.79	61.50 3.79 3.61
9	Benzoylderivat von 7	Äthanol, gelbe Nadeln	178	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>7</sub> (493.5)	C 70.60 H 3.85 N 2.84	70.40 3.68 2.91
10	5'-Nitro-2'-hydroxy-2-methoxy-chalkon	Äthylacetat + Eisessig, orangefarbene Nadeln	155 (Lit. <sup>3)</sup> : 159-160)	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> (299.3)	C 64.21 H 4.34 N 4.68	64.02 4.06 4.44
11	Acetylderivat von 10	Äthanol + Eisessig, gelbliche Nadeln	124	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> (341.3)	C 63.34 H 4.39 N 4.10	63.11 4.20 3.87
12	Benzoylderivat von 10	Äthanol, gelbliche Nadeln	145	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub> (403.4)	C 68.48 H 4.21 N 3.47	68.25 4.02 3.39
13	5'-Nitro-2'-hydroxy-3,4-dimethoxy-chalkon	Äthylacetat + Eisessig, orangefarbene Platten	177	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> (329.3)	C 62.00 H 4.55 N 4.25	61.70 4.31 4.04
14	Acetylderivat von 13	Benzol + Petroläther, gelbe Körnchen	161	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub> (371.4)	C 61.45 H 4.58 N 3.77	61.19 4.35 3.51
15	Benzoylderivat von 13	Äthanol, gelbliche Nadeln	155	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>7</sub> (433.4)	C 66.51 H 4.38 N 3.23	66.21 4.13 3.11
16	5'-Nitro-2'-hydroxy-3-chlor-4-methoxy-chalkon	Eisessig, gelbe verzweigte Nadeln	174	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>5</sub> (333.7)	Cl 10.64 N 4.19	10.46 4.11
17	Acetylderivat von 16	Äthanol, gelbliche Körnchen	144	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>6</sub> (375.7)	Cl 9.45 N 3.72	9.15 3.41
18	Benzoylderivat von 16	Äthanol, gelbliche Nadeln	162	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>6</sub> (437.8)	Cl 8.11 N 3.20	7.84 2.95

<sup>3)</sup> G. S. CHHAYA, P. L. TRIVEDI und G. V. JADHAV, J. Univ. Bombay (Indien) 26, [3] 16, [1957].

Tab. 2. Übersicht über die hergestellten 6-Nitro-flavanone (II)

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Lösungsmittel und Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
					Ber.	Gef.
19	6-Nitro-2'-hydroxy-flavanon	Äthanol, kurze grünliche Nadeln	174	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (285.3)	C 63.17 H 3.86 N 4.91	62.91 3.64 4.65
20	6-Nitro-3'-hydroxy-flavanon	Äthanol, dünne gelbliche Nadeln	170	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (285.3)	C 63.17 H 3.86 N 4.91	62.87 3.63 4.74
21	6-Nitro-4'-hydroxy-flavanon	Äthanol, fahlgelbe Nadeln	154	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (285.3)	C 63.17 H 3.86 N 4.91	62.90 3.61 4.71
22	6-Nitro-2'-methoxy-flavanon	Äthanol, gelbliche federartige Nadeln	132	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> (299.3)	C 64.21 H 4.34 N 4.68	64.04 4.10 4.43
23	6-Nitro-3'.4'-dimethoxy-flavanon	Äthanol, hellgelbe Nadeln	171	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> (329.3)	C 62.06 H 4.55 N 4.25	61.73 4.31 4.11
24	6-Nitro-3'-chlor-4'-methoxy-flavanon	Äthanol, hellgelbe Nadeln	140	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>5</sub> (333.7)	Cl 10.64 N 4.19	10.41 3.95

Tab. 3. Übersicht über die hergestellten 6-Nitro-flavone (III)

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Lösungsmittel und Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
					Ber.	Gef.
25	6-Nitro-2'-hydroxy-flavon	Eisessig, braune Körnchen	222	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> (283.3)	C 63.60 H 3.18 N 4.94	63.30 2.98 4.73
26	6-Nitro-3'-hydroxy-flavon	Benzol + Petroläther, grünliche Körnchen	206	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> (283.3)	C 63.60 H 3.18 N 4.94	63.34 2.96 4.61
27	6-Nitro-4'-hydroxy-flavon	Eisessig, gelblichbraune Körnchen	219	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> (283.3)	C 63.60 H 3.18 N 4.94	63.31 2.88 4.87
28	6-Nitro-2'-methoxy-flavon	Äthanol, rötlichbraune Körnchen	216 (Lit. <sup>3)</sup> : 220 bis 221)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> (297.3)	C 64.65 H 3.70 N 4.71	64.34 3.44 4.52
29	6-Nitro-3'.4'-dimethoxy-flavon	Eisessig, orangebraune Körnchen	235	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>6</sub> (327.3)	C 62.38 H 3.97 N 4.28	62.10 3.75 4.03
30	6-Nitro-3'-chlor-4'-methoxy-flavon	Äthanol, orangebraune Körnchen	204	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>5</sub> (331.7)	Cl 10.71 N 4.22	10.40 4.12

Tab. 4. Übersicht über die hergestellten 6-Nitro-flavonole (IV)

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Lösungsmittel und Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
					Ber.	Gef.
31	6-Nitro-2'-hydroxy-flavonol	Eisessig, gelbliche Nadeln	232	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub> (299.3)	C 60.20 H 3.00 N 4.68	59.96 2.78 4.42
32	Acetylderivat von 31	Äthanol, hellgelbe Nadeln	188	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>8</sub> (383.3)	C 59.53 H 3.39 N 3.65	59.20 3.12 3.38
33	6-Nitro-3'-hydroxy-flavonol	Eisessig, gelblichbraune Nadeln	248	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub> (299.3)	C 60.20 H 3.00 N 4.68	59.92 2.70 4.73
34	Acetylderivat von 33	Äthanol, gelblichbraune Nadeln	223	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>8</sub> (383.3)	C 59.53 H 3.39 N 3.65	59.23 3.09 3.52
35	6-Nitro-4'-hydroxy-flavonol	Eisessig, gelbliche Nadeln	245	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub> (299.3)	C 60.20 H 3.00 N 4.68	59.88 2.73 4.54
36	Acetylderivat von 35	Äthanol, glänzende, gelbliche Nadeln	228	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>8</sub> (383.3)	C 59.53 H 3.39 N 3.65	59.27 3.05 3.71
37	6-Nitro-2'-methoxy-flavonol	Eisessig, glänzende farblose Nadeln	242	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub> (313.3)	C 61.35 H 3.51 N 4.47	61.08 3.31 4.22
38	Acetylderivat von 37	Äthanol, farblose, seidig glänzende Nadeln	196	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub> (355.3)	C 60.85 H 3.66 N 3.94	60.60 3.46 3.64
39	6-Nitro-3',4'-dimethoxy-flavonol	Eisessig, orangefarbene Körnchen	212	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub> (343.3)	C 59.47 H 3.78 N 4.08	59.27 3.51 3.85
40	Acetylderivat von 39	Äthanol, gelbliche Nadeln	183	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>8</sub> (385.3)	C 59.21 H 3.89 N 3.63	59.00 3.62 3.40
41	6-Nitro-3'-chlor-4'-methoxy-flavonol	Eisessig, gelbliche Nadeln	236	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>6</sub> (347.7)	Cl 10.22 N 4.02	9.95 3.87
42	Acetylderivat von 41	Äthanol, gelbliche Nadeln	185	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>7</sub> (389.7)	Cl 9.11 N 3.59	8.88 3.33