

TAMÁS SZÉLL

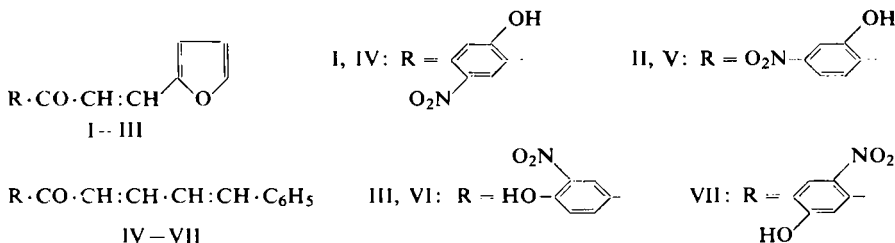
Notiz über die Herstellung einiger Chalkon-Analoga

(Synthese und Eigenschaften von Nitro-hydroxy-chalkonen, III¹⁾)

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

(Eingegangen am 24. März 1960)

Entsprechend der Kondensationsfreudigkeit der Nitro-hydroxy-acetophenone mit Benzaldehydderivaten^{2,1)} gelingt die Kondensation dieser Ketone mit Furfural und Zimtaldehyd in Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Dabei entstehen die entsprechenden ω -Furfuryliden-acetophenone (I–III) sehr schnell und in guter Ausbeute. Bei der langsamer erfolgenden Kondensation mit Zimtaldehyd erhält man 1-Phenyl-5-[nitro-hydroxy-phenyl]- Δ^1 -³-pentadienone-(5) (IV–VII), die keinerlei Polymerisationsbereitschaft zeigen, was möglicherweise eine Folge der Anwesenheit der Nitrogruppe ist.



Der Verfasser dankt dem ORGANISCH-CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT SZEGED, namentlich Frau Dr. LAKOS K. LÁNG und Frau BARTÓK G. BOZÓKI für die Ausführung der Mikroanalysen, ebenso Herrn I. VÁRNAY für die Herstellung von 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon und Herrn J. KISZELY für technische Hilfe.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Die Nitro-hydroxy-acetophenone wurden durch Friessche Verschiebung aus den entsprechenden [Nitro-phenyl]-acetaten dargestellt (vgl. hierzu l. c.^{2 b)}, Anm. 7). 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenon wurde durch Nitrierung von 3-Hydroxy-acetophenon-carbonat³⁾ erhalten.

5-Nitro-2-hydroxy- ω -furfuryliden-acetophenon (I): Die Lösung von 0,37 g 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon (2 mMol) in 20 ccm 1 n NaOH (20 mMol) wurde bei 20° mit 0,36 ccm 7% Wasser enthaltendem, frisch destilliertem Furfurol (4 mMol) versetzt. Nach etwa 2 Min. setzte

¹⁾ II. Mittcil.: T. SZÉLL, Chem. Ber. 92, 1672 [1959].

²⁾ a) T. SZÉLL und A. BAJUSZ, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 60, 5 [1954], ref. Zsurnal Him. 2076, 111s [1955]; C. A. 52, 5352g [1958]; b) T. SZÉLL, Chem. Ber. 91, 2609 [1958].

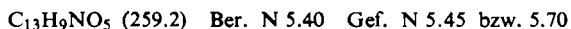
³⁾ A. R. OSBORN und K. SCHOFIELD, J. chem. Soc. [London] 1955, 2100.

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

die Ausscheidung des cadmiumgelben Natriumsalzes des Kondensats ein, das nach ungefähr 15 Min. filtriert und 2mal mit je 2 ccm Äthanol gewaschen wurde. Das Natriumsalz wurde mit 15 ccm 2 *n* H₂SO₄ von 60° in das freie *ω*-Furfuryliden-acetophenon übergeführt (Ausb. 0.52 g, 100% d. Th.), das aus Äthanol/Essigester (1 : 1) gelblich-orangefarbene Nadeln vom Schmp. 142–143° bildete.

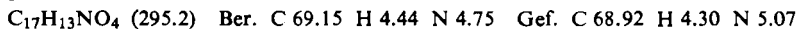


4-Nitro-2-hydroxy-*ω*-furfuryliden-acetophenon (II) und 3-Nitro-4-hydroxy-*ω*-furfuryliden-acetophenon (III) wurden auf die gleiche Weise mit 91- bzw. 87-proz. Ausbeute dargestellt. Das Natriumsalz ist weichelrot bzw. ockergelb, die freien Acetophenonderivate bilden ocker- gelbe bzw. zitronengelbe Nadeln; Schmp. 179–180° bzw. 147–148°.

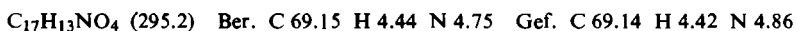


Bei der Kondensation des sehr reaktionsfähigen 2-Nitro-5-hydroxy-acetophenons schied sich kein Natriumsalz aus. Durch Ansäuern der gelben Lösung konnte bisher kein definiertes Produkt isoliert werden.

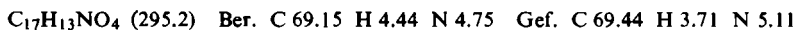
5-Nitro-2-hydroxy-*ω*-cinnamyliden-acetophenon (IV): Ein Gemisch von 0.181 g 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon (1 mMol), gelöst in 5 ccm 2 *n* NaOH, mit 0.132 g Zimtaldehyd (1 mMol) schied nach 2–3 Min. bei 60° ein ockergelbes Natriumsalz aus. Nach 3.5stdg. Stehenlassen bei 20° wurde das Salz filtriert, 3mal mit je 2 ccm Äthanol gewaschen und dann in das freie *ω*-Cinnamyliden-acetophenon übergeführt. Dieses wurde 2mal mit je 3 ccm Äthanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet; Ausb. 0.15 g (51% d. Th.). Die pulverartigen gelben Kristalle wurden aus Essigester umkristallisiert. Goldglänzende orangegelbe Plättchen; Schmp. 209–210°.



Das 4-Nitro-2-hydroxy-*ω*-cinnamyliden-acetophenon (V) wurde auf die gleiche Weise dargestellt wie IV, nur wurde das Keton in 20 ccm 1 *n* NaOH (20 mMol) und 30 ccm Wasser gelöst. Das rote Natriumsalz wurde über Nacht stehengelassen, dann filtriert und das ziegelrote freie Kondensat (0.27 g ≈ 91% d. Th.), aus Essigester umkristallisiert; Schmp. 233–234°.



Das 3-Nitro-4-hydroxy-*ω*-cinnamyliden-acetophenon (VI) wurde ebenso dargestellt, nur wurde das Keton in 10 ccm 1 *n* NaOH (10 mMol) gelöst. Die Emulsion stand 1 Stde. bei 70° und dann über Nacht bei Raumtemperatur. Gelbes Natriumsalz. Die aus Essigester umkristallisierte freie Verbindung bestand aus gelben Nadeln. Schmp. 154–155°.



Das 2-Nitro-5-hydroxy-*ω*-cinnamyliden-acetophenon (VII) wurde ebenso hergestellt, nur erfolgte die Lösung des Ketons in 15 ccm 1 *n* NaOH (15 mMol). Nach 2stdg. Stehenlassen - es hatte sich kein Natriumsalz ausgeschieden -- wurde mit 3.5 ccm 5 *n* HCl angesäuert. Nach 1stdg. Aufbewahren der ausgeschiedenen klebrigen Substanz im Eisschrank wurde abgesaugt und auf der Nutsche mit wenig Äthanol zusammengeknetet und gerieben, worauf Kristallisation erfolgte. Ausb. 0.15 g (51% d. Th.); gelbe Nadeln (aus Äthanol/Essigester), Schmp. 202–203°.

