

FRIEDRICH FISCHER und WERNER ARLT

Konfigurative Zuordnung über sterisch definierte Epoxydringe V*)

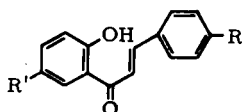
**Die intramolekulare Spaltung von substituierten
(±)-*trans*-2'-Acetoxy-chalkonepoxyden zu Dihydroflavonolen**

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden, Tharandt

(Eingegangen am 25. Januar 1964)

Auf Grund einer sterischen Analyse des Syntheseweges, ausgehend vom (±)-*trans*-4-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon und (±)-*trans*-4-Methoxy-2'-acetoxy-5'-methylchalkon, über die entsprechenden *erythro*-Dibromide, *erythro*-Bromhydrine und *trans*-Epoxyde zum 4'-Methoxy-dihydroflavonol und 4'-Methoxy-6-methyl-dihydroflavonol wird für diese Verbindungen die äquatoriale Anordnung der Substituenten an C-2 und C-3 nachgewiesen und die mögliche Verallgemeinerung dieser Ergebnisse vorgeschlagen.

Bei der Darstellung von 2'-Hydroxy-chalkonen durch alkalische Kondensation von *o*-Hydroxy-acetophenonderivaten mit substituierten Benzaldehyden entstehen die *trans*-Isomeren. Das ist aus sterischen Gründen, die am Kalottenmodell demonstriert werden können, verständlich. Ist schon das *cis*-Isomere des unsubstituierten Chalkons nur schwierig durch UV-Bestrahlung des *trans*-Isomeren zu erhalten¹⁾, dann wird infolge der *o*-ständigen phenolischen Hydroxylgruppe der 2'-Hydroxy-chalkone kaum noch mit dem Auftreten eines *cis*-Isomeren zu rechnen sein. In der Tat ist auch noch kein *cis*-Isomeres gefunden worden.



Ia - d

- a: R = R' = H
- b: R = OCH₃, R' = H
- c: R = OCH₃, R' = CH₃
- d: R = NO₂, R' = H

Da bekanntlich stabile 2'-Hydroxy-chalkonepoxyde nur dann gewonnen werden können, wenn die phenolische Hydroxylgruppe am C-Atom 2' geschützt ist²⁾, sind wir bei unseren Untersuchungen von den (±)-*trans*-2'-Acetoxy-chalkonen ausgegangen. Bei der Acetylierung fiel auf, daß die tief gelben 2'-Hydroxy-chalkone fast farblose *O*-Acetylderivate lieferten. In Tab. 1 haben wir die UV-Absorptionsmaxima einiger 2'-Hydroxy-chalkone denen der Acetylderivate gegenübergestellt. Auch hier erkennt man nach der Acetylierung deutlich die Verschiebung von λ_{\max} zu kleineren Werten.

*) IV. Mitteil.: F. FISCHER und H. RÖNSCH, Chem. Ber. 94, 901 [1961].

1) R. E. LUTZ und R. H. JORDAN, J. Amer. chem. Soc. 72, 4090 [1950].

2) R. BOGNÁR und J. STEFANOVSKY, Tetrahedron [London] 18, 143 [1962].

Tab. 1. Vergleich der UV-Maxima von 2'-Hydroxy- und 2'-Acetoxy-chalkonen. 10^{-4} molar in Methanol, Küvette 0.1 cm, gemessen mit dem Universal-Spektrophotometer VSU 1 C. Zeiss, Jena

2'-Hydroxy-chalkone (<i>trans</i> -Form)	Schmp. °C Farbe	λ_{\max} nm (log ϵ)	2'-Acetoxy- chalkone (<i>trans</i> -Form)	Schmp. °C Farbe	λ_{\max} nm (log ϵ)
2'-Hydroxy-chalkon (Ia)	88—89 ³⁾ gelb	317 (4.36)	Ia (OAc statt OH)	68 ⁴⁾ blaßgelb	306 (4.35)
4-Methoxy-2'-hydroxy- chalkon (Ib)	93—94 ⁵⁾ orange	364 (4.48)	Ib (OAc statt OH)	84 ⁵⁾ farblos	340 (4.29)
4-Methoxy-2'-hydroxy- 5'-methyl-chalkon (Ic)	98—99 ⁶⁾ gelborange	359 (4.43)	Ic (OAc statt OH)	116 ⁶⁾ blaßgelb	338 (4.20)
4-Nitro-2'-hydroxy- chalkon (Id)	209 ⁷⁾ gelb	318 (4.43)	Id (OAc statt OH)	125 ⁷⁾ blaßgelb	304 (4.27)

Von 2'-Acetoxy-chalkon-Derivaten ausgehend, ist der Reaktionsweg zu den entsprechenden Dihydroflavonolen über die Dibromid-Bromhydrin-Epoxystufe seit längerem bekannt⁸⁻¹⁰⁾. Jedoch wurde den Schlüssen, die sich aus einer solchen Reaktionsfolge für die sterischen Verhältnisse des Endproduktes ableiten lassen, bisher keine Aufmerksamkeit geschenkt. So erscheint es nützlich, die Kenntnis über die Stereochemie der Epoxybildung und -spaltung¹¹⁾ auch auf diesen besonderen Fall anzuwenden. In einer früheren Untersuchung haben wir den Übergang von (\pm)-*trans*-Propenylbenzol aus über *erythro*-Dibromid, *erythro*-Bromhydrin zum (\pm)-*trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd-(1.2) und die Aufspaltung dieses Epoxydringes im alkalischen Medium unter Inversion nachgewiesen¹²⁾.

Analog entstehen aus (\pm)-*trans*-2'-Acetoxy-chalkonen die *erythro*-Dibromide II^{12, 13)} und durch deren partielle Hydrolyse unter Retention die *erythro*-Bromhydrine III¹²⁾. Allerdings ist eine partielle Hydrolyse der 2'-Acetoxy-chalkondibromide nicht in jedem Falle möglich. Wie einige in Tab. 2 zusammengestellte Beispiele zeigen, wird das β -Br-Atom unter den gegebenen Bedingungen nur in Gegenwart elektronenabgebender

Tab. 2. Hydrolyseversuche mit verschiedenen substituierten 2'-Acetoxy-chalkondibromiden

<i>erythro</i> -Form	Schmp. °C	in Wasser bei 45°
2'-Acetoxy-chalkondibromid	107 ⁴⁾	keine Hydrolyse
4-Methoxy-2'-acetoxy-chalkondibromid (IIb)	105 ⁵⁾	24 Stdn.
4-Methoxy-2'-acetoxy-5'-methyl-chalkondibromid (IIc)	127 ⁶⁾	48 Stdn.
4-Nitro-2'-acetoxy-chalkondibromid	149 ⁷⁾	keine Hydrolyse

3) W. FEUERSTEIN und ST. V. KOSTANECKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 710 [1898].

4) W. FEUERSTEIN und ST. V. KOSTANECKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1757 [1898].

5) F. HERSTEIN und ST. V. KOSTANECKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 318 [1899].

6) K. V. AUWERS und L. ANSCHÜTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1543 [1921].

7) L. REICHEL und G. HEMPEL, Liebigs Ann. Chem. 625, 184 [1959].

8) M. G. MARATHEY, J. org. Chemistry 20, 563 [1955], C. 1956, 1303.

9) G. V. BHIDE und S. D. LIMAYE, Rasayanam [J. Progr. chem. Sci.] 2, 55 [1955], C. 1956, 10711.

10) H. K. PENDSE, Rasayanam [J. Progr. chem. Sci.] 2, 86 [1955], C. 1956, 10713.

11) F. FISCHER, Z. Chem. 2, 297 [1962].

12) F. FISCHER, Chem. Ber. 90, 357 [1957].

13) Vgl. auch R. B. SHENOI, R. C. SHAH und T. S. WHEELER, J. chem. Soc. [London] 1940, 247.

4. *(±)-trans-4-Methoxy-2'-acetoxy-5'-methyl-chalkonepoxyd (IVc)*: 1 g *Bromhydrin IIIc* (Schmp. 126°) wird, wie unter 3. angegeben, 3 Std. behandelt und aufgearbeitet: farblose Platten, Schmp. 119–120° (Lit.⁹⁾: 119–120°; Ausb. 55% d. Th.

5. *3-Hydroxy-4'-methoxy-flavanon-(4) (Vb)*: 0.5 g *(±)-trans-Chalkonepoxyd IVb* löst man in 20 ccm Aceton, gibt 8 ccm 10-proz. *Natriumcarbonatlösung* hinzu und erhitzt 8 Min. unter Rückfluß zum Sieden. Nach Ausfällen mit Wasser wird das Produkt aus Eisessig oder Äthanol umkristallisiert: farblose Nadeln, Schmp. 169–170° (Lit.¹⁵⁾: 168°, aus *(±)-trans-4-Methoxy-2'-hydroxy-chalkon* mit alkalischem Wasserstoffperoxyd; Ausb. 80% d. Th.

6. *3-Hydroxy-4'-methoxy-6-methyl-flavanon-(4) (Vc)*: 0.1 g *(±)-trans-Chalkonepoxyd IVc* löst man in 10 ccm Aceton, gibt 5 ccm 10-proz. *Natriumcarbonatlösung* hinzu und erhitzt 5 Min. unter Rückfluß zum Sieden. Nach Ausfällen mit Wasser wird das Produkt aus Äthanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 163° (Lit.⁹⁾: 163–164°; Ausb. 80% d. Th.