

Mauro Isola und Paolo Da Re

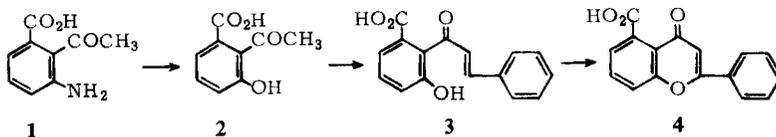
## Notiz über Flavon-carbonsäure-(5)

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Universität Pisa, Italien

(Eingegangen am 1. Oktober 1966)

Im Rahmen unserer Arbeiten über Flavoncarbonsäuren als Zwischenprodukte zur Herstellung neuer Verbindungen von möglichem biologischem Interesse (basische Ester und Amide, sowie Hydrazide usw.), berichten wir über die Synthese der Flavon-carbonsäure-(5) (4), des noch fehlenden Isomeren aus der Reihe der A-Ring-Flavoncarbonsäuren. Bekannt waren bisher die Isomeren Flavon-carbonsäure-(6)<sup>1)</sup>, -(7)<sup>2)</sup> und -(8)<sup>3)</sup>.

Zur Darstellung von 4 wurde eine der allgemeinen Methoden zur Synthese von Flavonverbindungen angewandt, d. h. die oxydative Cyclisierung der Chalkone mittels Selenoxid; in unserem Fall wurde das 2'-Hydroxy-6'-carboxy-chalkon (3) angewandt:



Das nötige Zwischenprodukt 2-Hydroxy-6-carboxy-acetophenon (2) wurde aus 2-Nitro-6-carboxy-acetophenon<sup>4)</sup> durch katalytische Reduktion mittels Palladiumkohle zum entsprechenden 2-Amino-Derivat 1 und über dessen Diazoniumsalz hergestellt. Unter den üblichen Bedingungen wird dann das Chalkon 3 gewonnen und dieses oxydativ cyclisiert.

Flavon-carbonsäure-(5) (4) wurde als Chlorid und als Äthylester charakterisiert; das IR-Spektrum steht mit Struktur 4 in Übereinstimmung.

### Beschreibung der Versuche

**2-Amino-6-carboxy-acetophenon (1)**: Aus 8.95 g 2-Nitro-6-carboxy-acetophenon<sup>4)</sup> in 100 ccm Äthanol durch katalytische Reduktion mit Palladium/Kohle. Ausb. 6.42 g gelbliche Nadeln (aus Wasser), Schmp. 170–171°.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (179.2) Ber. C 60.33 H 5.06 N 7.81 Gef. C 60.54 H 4.96 N 7.95

**2-Hydroxy-6-carboxy-acetophenon (2)**: 5.0 g 1 werden in 30 ccm 50-proz. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit einer Lösung von 1.9 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung läßt man in heiße 50-proz. Schwefelsäure eintropfen. Nach Abkühlen wird die Lösung mit Natriumsulfat gesättigt, mit Äther extrahiert, die äther. Lösung getrocknet und eingedampft. Der Rückstand gibt aus Essigester/Ligroin 3.4 g farblose Kristalle, Schmp. 161–163°.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (180.2) Ber. C 60.00 H 4.47 Gef. C 59.91 H 4.48

<sup>1)</sup> D. N. Shah, S. K. Parikh und N. M. Shah, J. Amer. chem. Soc. 77, 2223 (1955).

<sup>2)</sup> P. Da Re, L. Sagromora und G. Reichenbach, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>3)</sup> P. Da Re, E. Sianesi und V. Mancini, Chem. Ber. 99, 1962 (1966).

<sup>4)</sup> C. H. Wang, R. Isensee, A. M. Griffith und E. Christensen, J. Amer. chem. Soc. 69, 1909 (1947).

*3-Hydroxy-2-cinnamoyl-benzoesäure* (*2'-Hydroxy-6'-carboxy-chalkon*) (3): Zu 1.0 g **2** und 1.0 g *Benzaldehyd*, in 50 ccm 95-proz. Äthanol gelöst, gibt man unter Kühlung 12 ccm 40-proz. *Natronlauge*. Nach 2 Tagen wird mit Wasser verdünnt, mit 10-proz. Salzsäure angesäuert, das Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Essigester/Ligroin umkristallisiert. Ausb. 0.5 g gelbliche Kristalle, Schmp. 169–172°.

$C_{16}H_{12}O_4$  (268.3) Ber. C 71.63 H 4.50 Gef. C 71.69 H 4.63

*Flavon-carbonsäure-(5)* (4): 1.2 g **3** und 1.2 g *Selendioxid* in 30 ccm Amylalkohol werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird das abgeschiedene Produkt mit Chloroform extrahiert und der Auszug auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand bildet aus Essigsäure 0.4 g farblose Kristalle vom Schmp. 242–244°.

IR (Nujol): C=O 1625;  $-CO_2H$  1720/cm.

$C_{16}H_{10}O_4$  (266.3) Ber. C 72.20 H 3.78 Gef. C 72.40 H 3.74

*Säurechlorid*: Aus dem *Natriumsalz* mit *Thionylchlorid*. Farblose Kristalle aus Ligroin, Schmp. 125–126°.

$C_{16}H_9ClO_3$  (284.7) Ber. Cl 12.45 Gef. Cl 12.62

*Äthylester*: Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 194–197°.

$C_{18}H_{14}O_4$  (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79 Gef. C 73.52 H 4.74

[413/66]