

# Über die Addition von Nitroalkanen an 2,3-Dialkoxychalkone und 2,3-Dialkoxybenzalacetone

VON ELMAR PROFFT UND ERHARD WOLF

## Inhaltsübersicht

Ausgehend von *o*- und Novovanillin wurden einige Chalkone und Benzalacetone aus den *n*-Propyl- und *n*-Butyl-äthern dieser Verbindungen synthetisiert. Sie wurden bezüglich ihrer Additionsfähigkeit gegenüber Nitroparaffinen geprüft, wobei ein Mol des Chalkons bzw. substituierten Benzalacetons mit einem Mol Nitroparaffin reagierte. Es entstanden im Falle der Kondensation von 2,3-Dialkoxychalkonen 1-Phenyl-3-[2',3'-dialkoxyphenyl]-4-nitroalkanone-(1), im Falle der 2-Alkoxy-3-methoxybenzalacetone 4-[2'-Alkoxy-3'-methoxyphenyl]-5-nitroalkanone-(2). Aus 2-Propoxy- und 2-Butoxy-3-äthoxybenzalacetone ließen sich mit Nitroparaffinen keine beständigen und eindeutigen Addukte gewinnen.

---

2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (= *o*-Vanillin) und 2-Hydroxy-3-äthoxybenzaldehyd (= Novovanillin) sind nach Untersuchungen von CAUJOLLE und Mitarbeitern<sup>1)</sup> stark herzwirksame Substanzen. Am Beispiel von 2,3-Dialkoxyphenyl- $\beta$ -äthylaminen-(1) und an 2,3-Dialkoxyphenyl- $\beta$ -alkylaminen-(1)<sup>2)</sup>, ferner an aus diesen beiden Vanillinen dargestellten Ketobasen<sup>3)</sup> konnten wir dartun, daß sie sich zur Gewinnung von Pharmaca mit auch gänzlich anderen Wirkungen vorzüglich eignen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten sollten, ausgehend vom *o*- und Novovanillin, Chalkone und Benzalacetone synthetisiert werden. Diese sollten bezüglich ihrer Additionsfähigkeit gegenüber Nitroparaffinen geprüft werden. Zu den Untersuchungen wurden die *n*-Propyl- und die *n*-Butyl-äther der beiden Vanilline herangezogen. Sie wurden auf beschriebene Weise<sup>4)</sup> gewonnen. Erhöhung der Reaktionszeiten (auf 30 Stunden) steigerte z. Z. noch die früher erhaltenen Ausbeuten, namentlich im Falle des *o*-Vanillin-*n*-butyläthers (um 11%) und selbst bei dem bereits in hoher Ausbeute (90%) erhaltenen Novovanillin-*n*-propyläther (auf 96,5%). Erhöhung

---

<sup>1)</sup> F. CAUJOLLE, D. MEYNIER u. P. ALARY, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **148**, 257 (1954).

<sup>2)</sup> E. PROFFT, Arzneimittel-Forsch. **9**, 157 (1959).

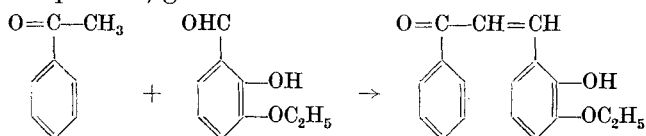
<sup>3)</sup> E. PROFFT u. M. SCHINDLER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **293/65**, 375 (1960).

<sup>4)</sup> E. PROFFT, J. prakt. Chem. [4] **5**, 175 (1957).

der Reaktionstemperatur durch Verwendung eines höher siedenden Alkohols (Butanol) an Stelle von Methanol bzw. Äthanol erwies sich Hand in Hand hiermit als günstig, ebenso wie die Steigerung der Menge an Kaliumkarbonat.

Bei alkalischer Kondensation der Vanilline selbst mit Acetophenon wurden als Zwischenstufen die Alkalisalze der Chalkone erhalten, die durch vorsichtiges Ansäuern in die Chalkone selbst übergeführt werden können. Im Gegensatz zu den roten Alkalisalzen sind die gelb gefärbten freien Verbindungen in Wasser unlöslich, so daß Zersetzung und Isolierung gut in wäßriger Lösung durchgeführt werden können. Das 2-Hydroxy-3-methoxychalkon (o-Vanillalacetophenon) wurde nach ROBINSON<sup>5)</sup> durch Versetzen einer äthanolischen Lösung von o-Vanillin + Acetophenon mit einer gesättigten Kaliumhydroxydlösung dargestellt. Die Ausbeute liegt bei 90% (in der Literatur ist keine Ausbeute angegeben).

Ebenso wurden das noch unbekannte 2-Hydroxy-3-äthoxychalkon (Novovanillalacetophenon) gewonnen:



In ebenfalls alkalischer Kondensation, aber unter milderen Bedingungen ließ sich (9proz. Natronlage), nach MERZ und PFÄFFLE<sup>6)</sup> 2-Hydroxy-3-methoxybenzalacetone glatt gewinnen. Mit Novovanillin konnte hiernach, auch bei Verwendung von nur 2,5proz. NaOH, kein Kondensationsprodukt erhalten werden. Entweder bildeten sich verharzende klebrige Massen oder zwar braun gefärbte Kristalle, die indessen bei dem Versuch der Umkristallisation zu schwärzlichen Schmierem verharzten.

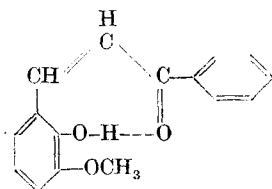
2,3-Dialkoxychalkone konnten aus den Komponenten in stark verdünnter alkoholisch-wäßriger NaOH auf übliche Weise unter freiwilliger Erwärmung gewonnen werden. 2,3-Dialkoxybenzalacetone wurden in äthanolisch-acetonischer Lösung aus den o- und Novovanillinäthern bei Zusatz von 1proz. NaOH dargestellt. Beide Verbindungstypen stellen, mit einer Ausnahme, gelbgrünliche viskose Öle dar, die im Vakuum der Ölpumpe unzersetzt destillieren. Der Vanillingeruch ist vollständig verlorengegangen. Durch mutmaßliche Dimerisierung und Ringschluß verbleibt bei der Vakuumdestillation der substituierten Benzalacetone ein erheblicher Rückstand, wodurch Ausbeuteverschlechterungen auf ~50% mit in Kauf genommen werden müssen. An der Luft färben sich die nicht kristallinen 2,3-Dialkoxybenzalacetone ziemlich schnell bei zunehmender Viskosität braun.

<sup>5)</sup> R. ROBINSON u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] **125**, 207 (1924).

<sup>6)</sup> K. W. MERZ u. H. PFÄFFLE, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **288/60**, 86 (1955).

Die Charakterisierung beider Substanztypen erfolgte durch Darstellung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Nach KOHLER<sup>7)</sup> läßt sich die Addition von Nitroparaffinen an Chalkone oder Benzalacetone unter Verwendung alkalischer Hilfsstoffe durchführen. Wir konnten indessen vom 2-Hydroxy-3-methoxychalkon weder mit Natriummethylatlösung (es wurden nur unter Schwarzfärbung dunkel gefärbte Schmierer erhalten) noch bei Anwendung von Nitromethannatrium zu den gewünschten Substanzen gelangen. Mit Diäthylamin als Katalysator entstand unter verschiedenen Bedingungen lediglich das Diäthylaminsalz. Calciumhydrid erbrachte nur das Calciumsalz des Chalkons. Offensichtlich liegt die Erklärung für das Unvermögen des 2-Hydroxy-3-methoxychalkons Nitroparaffine anzulagern in der Ausbildung einer Chelatstruktur:



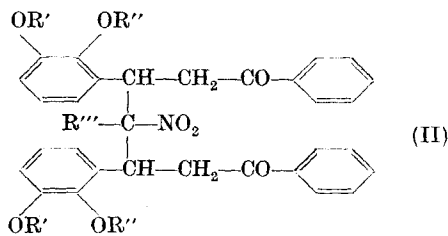
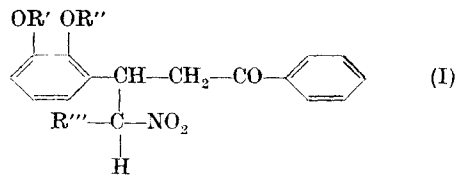
Die 2,3-Dialkoxychalkone, die also keine freie OH-Gruppe mehr besitzen, lassen sich nämlich bei einer geringen Abwandlung der KOHLERSchen Methode (vgl. Versuchsteil) sowohl mit Nitromethan als auch mit seinen beiden nächsthöheren Homologen zu 1-Phenyl-3-[2', 3'-dialkoxyphenyl]-4-nitro-alkanonen-(1) umsetzen. Unter Selbsterwärmung von  $\sim 50-60^\circ$  bis zum Sieden vollzog sich der Umsatz bei Nitromethan in 5-10 Min., bei Nitroäthan in 20-25 Min. und bei 1-Nitropropan in 35-45 Min.

Die aus alkalischer Lösung mit Eisessig ausgeschiedenen Umsetzungsprodukte kristallisieren im Kühlschrank z. T. schon nach einigen Stunden, in anderen Fällen erst nach Tagen. Da eine Reinigung durch Destillation wegen der Zersetzlichkeit der Substanzen schlecht möglich ist, und auch das Umkristallisieren infolge der Bildung von Ölen auf Schwierigkeiten stößt, wurde zur Vorreinigung mehrmals mit A-Kohle behandelt, wonach bessere Kristallinität eintrat. Die Ausbeuten sind im allgemeinen gut (80 bis 90%).

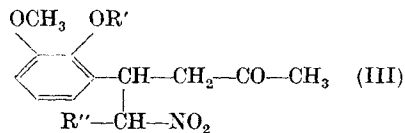
Bei der Addition von Nitroparaffinen an Chalkone kann ein Mol Nitroparaffin mit einem Mol Chalkon reagieren (I). Es besteht aber auch die

<sup>7)</sup> E. P. KOHLER, J. Amer. chem. Soc. 46, 503 (1924).

Möglichkeit, daß zwei Mole Chalkon mit einem Mol Nitroparaffin reagieren (II):



Die Analysen ergaben, daß in den vorliegenden Fällen nur ein Mol Chalkon mit einem Mol Nitroparaffin reagiert hat (I). Auch an 2-Alkoxy-3-methoxybenzalacetone gelang die Anlagerung von Nitroparaffinen, wobei Substanzen des Typus III erhalten wurden:



Dagegen ließen sich aus 2,n-Propoxy- und 2,n-Butoxy-3-äthoxybenzalacetonen und Nitroparaffinen keine beständigen und eindeutigen Nitroadditionsverbindungen gewinnen. Es wurden braune Öle erhalten, die sich bei der Destillation selbst bei sehr niedrigem Druck unter Gasentwicklung zersetzten.

### Beschreibung der Versuche

#### 2-Hydroxy-3-äthoxychalkon

94,7 g Novovanillin und 80 ml Acetophenon wurden in 500 ml Äthanol gelöst. Es wurden 150 g Kaliumhydroxyd, in einem Minimum an Wasser gelöst, hinzugefügt. Aus der roten Lösung, die über Nacht stehen blieb, fiel das Kaliumsalz des 2-Hydroxy-3-äthoxychalkons aus, das abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Eisessig zersetzt wurde, wobei 2-Hydroxy-3-äthoxychalkon ausfiel. Gelbgrüne Blättchen (Meth.), Fp. 129°C.

Rohausbeute: 117 g (76,5%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (268,3) ber.: C 76,10; gef.: 76,23;  
ber.: H 6,01; gef.: 5,88.

## 2,3-Dialkoxychalkone

Ein Mol 2,3-Dialkoxybenzaldehyd und ein Mol Acetophenon wurden in 900 ml Äthanol gelöst. Nach Zusatz von 360 ml 10proz. Natronlauge trat beim Schütteln Erwärmung ein, und nach kurzer Zeit begann sich das 2,3-Dialkoxychalkon auszuschcheiden. Das Gemisch blieb über Nacht stehen. Der ölige Anteil wurde abgetrennt und das Lösungsmittel im Wasserstrahl-pumpenvakuum entfernt. Die 2,3-Dialkoxychalkone wurden an der Ölpumpe destilliert: vgl. Tab. 1.

Tabelle 1  
2,3-Dialkoxychalkone

Chalkon	2-n-Propoxy- 3-methoxychalkon $C_{19}H_{20}O_3$ (296,4)	2-n-Butoxy- 3-methoxychalkon $C_{20}H_{22}O_3$ (310,4)	2-n-Propoxy- 3-äthoxychalkon $C_{20}H_{22}O_3$ (310,4)	2-n-Butoxy- 3-äthoxychalkon $C_{21}H_{24}O_3$ (324,4)
Vanillin- äther	110,7 g (0,57 Mol) o-Vanillin-n-pro- pyläther	118,7 g (0,57 Mol) o-Vanillin-n-butyl- äther	70,8 g (0,34 Mol) Novovanillin- n-propyläther	75,6 g (0,34 Mol) Novovanillin- n-butyläther
Acetophenon	68,5 g (0,57 Mol)	68,5 g (0,57 Mol)	40,5 g (0,34 Mol)	40,5 g (0,34 Mol)
Natronlauge (10proz.)	210 ml	210 ml	120 ml	120 ml
Arbeitsbedin- gungen	1 Tag in 510 ml Äthanol stehenlassen	1 Tag in 510 ml Äthanol stehenlassen	1 Tag in 300 ml Äthanol stehenlassen	1 Tag in 300 ml Äthanol stehenlassen
Siedepunkte	Kp <sub>0,2</sub> 195°C	Kp <sub>0,2</sub> 196°C	Kp <sub>0,2</sub> 190°C	Kp <sub>0,2</sub> 192°C
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,6209	1,6126	1,6091	1,6023
Ausbeuten	119 g (70,5% d. Th.)	111 g (62,7% d. Th.)	76,8 g (72,8% d. Th.)	88,8 g (80,5% d. Th.)
Analysen*)	C    H	C    H	C    H	C    H
% ber.	77,00  6,80	77,40  7,14	77,40  7,14	77,76  7,46
% gef.	76,23  6,61	77,76  7,33	77,04  7,21	77,68  7,68
Eigenschaften	gelbes Öl, aromatischer Geruch	gelbes Öl, aromatischer Geruch	gelbgrünes Öl, aromatischer Geruch	gelbgrünes Öl, aromatischer Geruch

\*) Die 2,3-Dialkoxychalkone verpuffen heftig im Sauerstoffstrom.

## 2,3-Dialkoxybenzalacetone

0,5 Mol 2,3-Dialkoxybenzaldehyd wurde in einem Gemisch aus 90 ml Äthanol und 270 ml (3,67 Mol) Aceton gelöst. Es wurden 360 ml 1proz. Natronlauge hinzugefügt, worauf sich das jeweilige 2,3-Dialkoxybenzalacetone sofort auszuschcheiden begann. Nach gutem Durchschütteln, wobei Erwärmung auftrat, blieb die Lösung über Nacht stehen. Das gelbe Öl wurde abgetrennt und wie oben aufgearbeitet: s. Tab. 2.

Tabelle 2  
2,3-Dialkoxybenzalacetone

subst. Benzalacetone	2-n-Propoxy- 3-methoxy- benzalacetone $C_{14}H_{18}O_3$ (234,3)	2-n-Butoxy- 3-methoxy- benzalacetone $C_{15}H_{20}O_3$ (248,3)	2-n-Propoxy- 3-äthoxy- benzalacetone $C_{15}H_{20}O_3$ (248,3)	2-n-Butoxy- 3-äthoxy- benzalacetone $C_{16}H_{22}O_3$ (262,3)
Vanillin- äther	128,2 g (0,66 Mol) o-Vanillin-n-propyläther	137,4 g (0,66 Mol) o-Vanillin-n-butyläther	102 g (0,49 Mol) Novovanillin-n-propyläther	91,1 g (0,41 Mol) Novovanillin-n-butyläther
Natronlauge (1proz.)	480 ml	480 ml	350 ml	290 ml
Arbeitsbedin- gungen	1 Tag in 120 ml Äthanol + 360 ml Aceton stehenlassen	1 Tag in 120 ml Äthanol + 360 ml Aceton stehenlassen	1 Tag in 90 ml Äthanol + 270 ml Aceton stehenlassen	1 Tag in 75 ml Äthanol + 225 ml Aceton stehenlassen
Siedepunkte	Kp <sub>0,3</sub> 155 °C	Kp <sub>0,4</sub> 151 °C	Kp <sub>0,4</sub> 153 °C	Kp <sub>0,4</sub> 149 °C
Schmelzpunkt	Fp. 53,5 °C	—	—	—
$n_D^{20}$	—	1,5571	1,5542	1,5460
Ausbeuten	78,4 g (50,7% d. Th.)	83,0 g (50,8% d. Th.)	70,9 g (58,3% d. Th.)	60,8 g (56,5% d. Th.)
Analysen*)	C H	C H	C H	C H
% ber.	71,77 7,74	72,55 8,12	72,55 8,12	73,25 8,45
% gef.	71,90 7,82	72,42 8,08	72,26 8,02	73,32 8,53
Eigenschaften	schwach gelbgrüne Blättchen	schwach gelbgrünes Öl	schwach grünliches Öl	schwach grünliches Öl

\*) Die 2,3-Dialkoxybenzalacetone verpuffen sehr leicht im Sauerstoffstrom.

Die Charakterisierung beider Substanzklassen erfolgte (nach üblicher Darstellungsart) durch Darstellung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (s. Tab. 3 und 4).

### 1-Phenyl-3-[2',3'-dialkoxyphenyl]-4-nitroalkanone-(1) (I)

0,087 Mol Natrium wurden in 20 ml absolutem Methanol gelöst. In die heiße Methanol-Lösung wurde sodann unter Rühren 0,1 Mol Nitroparaffin (Nitromethan, Nitroäthan, 1-Nitropropan) eingetragen, wobei sich eine Paste von Natriumnitroparaffin bildete. Es wurde die heiße Lösung von 0,067 Mol 2,3-Dialkoxychalkon in absolutem Methanol (2 ml auf 1 g Chalkon) hinzugegeben und gerührt, bis sich alles Natriumnitroparaffin in der siedenden Lösung gelöst hatte. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und mit 6 ml Eisessig angesäuert. Die 1-Phenyl-3-[2',3'-dialkoxyphenyl]-4-nitroalkanone-(1) fielen als Öle aus, die entweder bei Zimmertemperatur oder im Kühlschrank kristallisierten. Sie wurden aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert: Tab. 5 und 6.

Tabelle 3  
2,4-Dinitrophenylhydrazone der 2,3-Dialkoxychalkone

2,3-Dialkoxychalkon	Schmelzpunkt	Eigenschaften	Analyse % N
2-n-Propoxy-3-methoxychalkon	Fp. 174°C	orangerote feine Nadeln	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (476,5) ber. 11,76 gef. 12,07
2-n-Butoxy-3-methoxychalkon	Fp. 139°C	orangerote feine Nadeln	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (490,5) ber. 11,42 gef. 11,10
2-n-Propoxy-3-äthoxychalkon	Fp. 160°C	orangerote feine Nadeln	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (490,5) ber. 11,42 gef. 11,50
2-n-Butoxy-3-äthoxychalkon	Fp. 145°C	orangerote feine Nadeln	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (504,6) ber. 11,11 gef. 11,36

Tabelle 4  
2,4-Dinitrophenylhydrazone der 2,3-Dialkoxybenzalacetone

2,3-Dialkoxybenzalaceton	Schmelzpunkt	Eigenschaften	Analyse % N
2-n-Propoxy-3-methoxybenzalaceton	Fp. 158°C	orangerote feine Nadeln	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (414,4) ber. 13,52 gef. 13,43
2-n-Propoxy-3-äthoxybenzalaceton	Fp. 142°C	orangerote feine Nadeln	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (428,5) ber. 13,08 gef. 13,15
2-n-Butoxy-3-äthoxybenzalaceton	Fp. 131°C	orangerote feine Nadeln	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (442,5) ber. 12,66 gef. 12,77

#### 4-[2',3'-Dialkoxyphenyl]-5-nitroalkanone-(2) (III)

0,087 Mol Natrium wurde in 20 ml absolutem Methanol gelöst und zu der siedenden Methanol-Lösung 0,1 Mol Nitroparaffin (Nitromethan, 1-Nitropropan) gegeben. Zu der Natriumnitroparaffinpaste wurde sodann 0,067 Mol 2,3-Dialkoxybenzalaceton, in absolutem Methanol gelöst (2 ml auf 1 g 2,3-Dialkoxybenzalaceton), gefügt. Es wurde bei Siedetemperatur nachgerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nachdem in Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt worden war, wurde mit 8 ml Eisessig angesäuert. Die 4-[2',3'-Dialkoxyphenyl]-5-nitroalkanone-(2) schieden sich als dunkle Öle ab, die im Kühlschrank kristallisierten. Beim Umkristallisieren aus Methanol wurde mehrmals mit Aktivkohle gekocht, s. Tab. 7.

Tabelle 5  
1-Phenyl-3-[2',3'-dialkoxyphenyl]-4-nitroalkanone-(1) der o-Vanillinreihe I

1-Phenyl-3-[2',3'-dialkoxyphenyl]-4-nitroalkanone-(1)	2,3-Dialkoxychalkon	Nitroparaffin	Arbeitsbedingungen	Ausbeuten	Eigenschaften Fp.	Mol.-Gew.	Analyse % N	
							ber.	gef.
1-Phenyl-3-[2'-n-propoxy-3'-methoxyphenyl]-4-nitrobutanon-(1)	19,8 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-methoxychalkon	6,1 g (0,1 Mol) Nitromethan	5 Min. Rückfluß	22,2 g (92,7%)	farblose feine Nadeln Fp. 98 °C	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub> (357,4)	3,92	4,10
1-Phenyl-3-[2'-n-butoxy-3'-methoxyphenyl]-4-nitrobutanon-(1)	20,7 g (0,067 Mol) 2-n-Butoxy-3-methoxychalkon	6,1 g (0,1 Mol) Nitromethan	5 Min. Rückfluß	23,0 g (92,4%)	farblose feine Nadeln Fp. 86 °C	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> (371,4)	3,77	3,81
1-Phenyl-3-[2'-n-propoxy-3'-methoxyphenyl]-4-nitropentanon-(1)	19,8 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-methoxychalkon	7,5 g (0,1 Mol) Nitroäthan	20. Min. Rückfluß	23,2 g (93,2%)	farblose derbe Nadeln Fp. 78 °C	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> (371,4)	3,77	3,83
1-Phenyl-3-[2'-n-butoxy-3'-methoxyphenyl]-4-nitropentanon-(1)	20,7 g (0,067 Mol) 2-n-Butoxy-3-methoxychalkon	7,5 g (0,1 Mol) Nitroäthan	20 Min. Rückfluß	20 g (77,4%)	farblose derbe Nadeln Fp. 75 °C	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub> (385,5)	3,63	3,46
1-Phenyl-3-[2'-n-propoxy-3'-methoxyphenyl]-4-nitrohexanon-(1)	19,8 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-methoxychalkon	8,9 g (0,1 Mol) 1-Nitropropan	35 Min. Rückfluß	23 g (89,1%)	farblose derbe Nadeln Fp. 88 °C	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub> (399,5)	3,63	3,67
1-Phenyl-3-[2'-n-butoxy-3'-methoxyphenyl]-4-nitrohexanon-(1)	20,7 g (0,067 Mol) 2-n-Butoxy-3-methoxychalkon	8,9 g (0,1 Mol) 1-Nitropropan	35 Min. Rückfluß	19,5 g (72,9%)	farblose derbe Nadeln Fp. 73 °C	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub> (399,5)	3,51	3,32



Tabelle 6  
1-Phenyl-3-[2',3'-dialkoxyphenyl]-4-nitroalkanone-(1) der Novovanillinreihe I

1-Phenyl-3-[2',3'-dialkoxyphenyl]-4-nitroalkanone-(1)	2,3-Dialkoxychalkon	Nitroparaffin	Arbeitsbedingungen	Ausbeuten	Eigenschaften Fp.	Mol.-Gew.	Analyse % N	
							ber.	gef.
1-Phenyl-3-[2'-n-propoxy-3'-äthoxyphenyl]-4-nitrobutanon-(1)	20,7 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-äthoxychalkon	6,1 g (0,1 Mol) Nitromethan	10 Min. Rückfluß	20,2 g (81,2%)	farblose feine Nadeln Fp. 70 °C	$C_{22}H_{25}NO_5$ (371,4)	3,77	3,72
1-Phenyl-3-[2'-n-butoxy-3'-äthoxyphenyl]-4-nitrobutanon-(1)	21,6 g (0,067 Mol) 2-n-Butoxy-3-äthoxychalkon	6,1 g (0,1 Mol) Nitromethan	10 Min. Rückfluß	23,5 g (91,0%)	farblose feine Nadeln Fp. 68 °C	$C_{22}H_{27}NO_5$ (385,5)	3,63	3,76
1-Phenyl-3-[2'-n-propoxy-3'-äthoxyphenyl]-4-nitropentanone-(1)	20,7 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-äthoxychalkon	7,5 g (0,1 Mol) Nitroäthan	25 Min. Rückfluß	21,8 g (84,4%)	farblose derbe Nadeln Fp. 53 °C	$C_{22}H_{27}NO_5$ (385,5)	3,63	3,69
1-Phenyl-2-[2'-n-butoxy-3'-äthoxyphenyl]-4-nitropentanone-(1)	21,6 g (0,067 Mol) 2-n-Butoxy-3-äthoxychalkon	7,5 g (0,1 Mol) Nitroäthan	25 Min. Rückfluß	21,6 g (80,7%)	farblose Kristalle Fp. 47 °C	$C_{23}H_{29}NO_5$ (399,5)	3,51	3,51
1-Phenyl-3-[2'-n-propoxy-3'-äthoxyphenyl]-4-nitrohexanon-(1)	20,7 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-äthoxychalkon	8,9 g (0,1 Mol) 1-Nitropropan	45 Min. Rückfluß	24,4 g (91,2%)	farblose derbe Nadeln Fp. 64 °C	$C_{23}H_{29}NO_5$ (399,5)	3,51	3,35

Tabelle 7  
4-[2',3'-Dialkoxyphenyl]-5-nitroalkanone-(2) III

4-[2',3'-Dialkoxyphenyl]-5-nitroalkanone-(2)	2,3-Dialkoxybenzalacetone	Nitroparaffin	Arbeitsbedingungen	Ausbeuten	Eigenschaften Fp.	Mol.-Gew.	Analyse % N ber.   gef.
4-[2'-n-Propoxy-3'-methoxyphenyl]-5-nitropentanone-(2)	15,6 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-methoxybenzalacetone	6,1 g (0,1 Mol) Nitromethan	15 Min. Rückfluß	9,0 g (45,5%)	farblose derbe Nadeln Fp. 63 °C	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> (295,3)	4,74   4,85
4-[2'-n-Butoxy-3'-methoxyphenyl]-5-nitropentanone-(2)	16,5 g (0,067 Mol) 2-n-Butoxy-3-methoxybenzalacetone	6,1 g (0,1 Mol) Nitromethan	15 Min. Rückfluß	9,5 g (45,8%)	farblose derbe Nadeln Fp. 75 °C	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub> (309,4)	4,53   4,73
4-[2'-n-Propoxy-3'-methoxyphenyl]-5-nitroheptanone-(2)	15,6 g (0,067 Mol) 2-n-Propoxy-3-methoxybenzalacetone	8,9 g (0,1 Mol) 1-Nitropropan	1 Std. Rückfluß	15,0 g (69,2%)	farblose derbe Nadeln Fp. 75 °C	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> (323,4)	4,33   4,23
4-[2'-n-Butoxy-3'-methoxyphenyl]-5-nitroheptanone-(2)	16,5 g (0,067 Mol) 2-n-Butoxy-3-methoxybenzalacetone	7,2 g (0,081 Mol) 1-Nitropropan	1 Std. Rückfluß (*)	8,0 g (35,4%)	gelbe Kristalle Fp. 98 °C	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub> (337,4)	4,15   4,03

\*) Wegen der guten Löslichkeit des 4-[2'-n-Butoxy-3'-methoxyphenyl]-5-nitroheptanone-(2) in Methanol wurden nur 1,5 ml absoluten Methanols auf 1 g Chalkon benutzt.

Forschungsinstitut Magdeburg bei der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1962.