

# Kinetische Untersuchung der basenkatalysierten Chalkonbildung

Von

György Sipos, Árpád Furka und Tamás Széll

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

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Mai 1960)

Es wurde die mit Benzaldehyd, 4-Chlor- und 4-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Natriumhydroxyd ablaufende Kondensation des 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenons kinetisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktion reversibel und ferner ihre Teilordnung für alle drei Komponenten 1 ist. Die an dem p-C-Atom zur Aldehydkomponente stehenden elektronenanziehenden Substituenten bewirken Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und beeinflussen die Werte der Gleichgewichtskonstante und der Aktivierungsenergie.

Die basenkatalysierte Chalkonbildung ist kinetisch schon durch mehrere Autoren untersucht worden<sup>1</sup>, aber mit der Kinetik der Kondensation der durch eine Nitro- und Hydroxygruppe substituierten Acetophenone mit Aldehyden hat sich noch niemand beschäftigt. Außerdem konnten die erwähnten Autoren hinsichtlich der kinetischen Ordnung nicht zu einheitlichen Ergebnissen kommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kondensation des 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenons mit Benzaldehyd sowie mit 4-Chlor- und mit 4-Nitrobenzaldehyd in 25% Wasser enthaltendem Alkohol in Gegenwart von Natriumhydroxyd als Katalysator kinetisch untersucht.

Die Verfasser danken an dieser Stelle der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, dem Or-

<sup>1</sup> E. K. Nikitin, J. Gen. Chem. (russ.) **6**, 1278 (1936); R. P. Bell, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 1637; K. F. Bonhoeffer und W. D. Walters, Z. physik. Chem. **181A**, 441 (1938); E. Coombs und D. P. Evans, J. Chem. Soc. [London] **1940**, 1295; E. Schraufstätter und S. Deutsch, Chem. Ber. **81**, 489 (1948); S. Noyce, W. A. Pryor und A. H. Bottini, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1397, 1402 (1955); D. S. Noyce und W. L. Reed, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5539 (1958).

ganisch-chemischen Institut der Universität Szegedin, namentlich Frau *L. K. Láng* und Frau *Bartók G. Bozóki*, für die Ausführung der Mikroanalysen und Herrn *J. Kiszely* für seine wertvolle technische Hilfe.

### Ergebnisse und Besprechung\*

Aus den Daten von Abb. 1 ergab sich unter Anwendung der *van't Hoffschen* Differentialmethode für die Ketonkomponente der Chalkonbildungsreaktion eine Teilordnung von 1 (0,98).

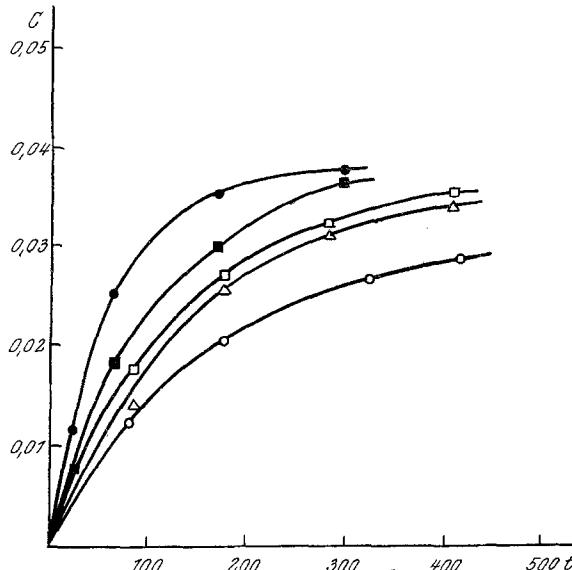


Abb. 1. Einfluß der Ketonkonzentration auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung

40° C	●	$a = 0,1620$	$b_1 = 0,0575$	$c = 0,36$
	■	$a = 0,1080$	$b_1 = 0,0575$	$c = 0,30$
	□	$a = 0,1080$	$b_1 = 0,0575$	$c = 0,24$
	△	$a = 0,1620$	$b_1 = 0,0575$	$c = 0,24$
	○	$a = 0,0540$	$b_1 = 0,0575$	$c = 0,24$

\* Bezeichnungen:

$a$  = 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon-Anfangskonzentration

$b_1$  = Benzaldehyd-Anfangskonzentration

$b_2$  = 4-Chlorbenzaldehyd-Anfangskonzentration

$b_3$  = 4-Nitro-benzaldehyd-Anfangskonzentration

$c$  = Natriumhydroxyd-Konzentration

$C$  = jeweilige Konzentration der Chalkone

$c' = c - a$

$k_1$  = Geschwindigkeitskonstante der Chalkonbildungsreaktion

$k_2$  = Geschwindigkeitskonstante der Chalkonhydrolyse

$K$  = Gleichgewichtskonstante  $\left( \frac{k_1}{k_2} \right)$

$Co$  = Chalkon-Anfangskonzentration

$t$  = Zeit

Die Konzentrationen sind in  $\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1}$ , die Zeit in Minuten angegeben.

Dieses Ergebnis erhielten wir nur dann, wenn außer der Erhöhung der Ketonkonzentration auch die Alkalikonzentration in gleicher Weise erhöht wurde. Die gleiche Abbildung zeigt, daß — falls die Laugenkonzentration nicht entsprechend der Keton-konzentrationssteigerung erhöht wurde — die Geschwindigkeit der Chalkonbildung abnormal verändert war. Die Ursache hierfür ist zweifellos, daß das Nitrohydroxyketon annähernd äquivalente Mengen Lauge bindet und die katalytische Wirkung nur von der im Überschuß vorhandenen Lauge ausgeübt wird.

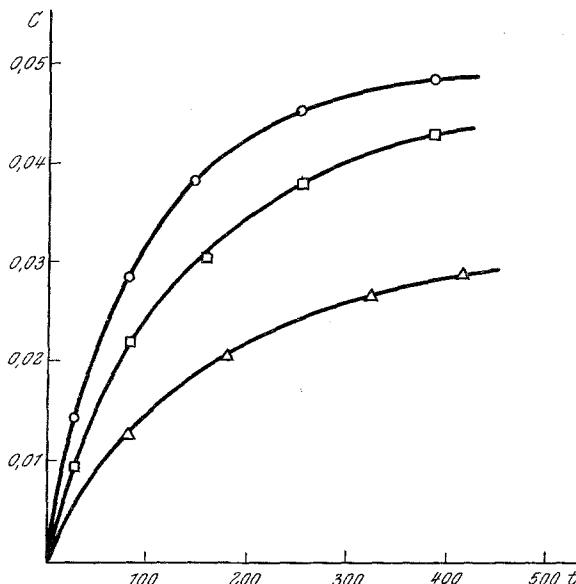


Abb. 2. Der Einfluß der Benzaldehydkonzentration auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung  
 $40^\circ\text{C}$     ○  $a = 0,0541; b_1 = 0,1725; c = 0,24$   
                   □  $a = 0,0541; b_1 = 0,1150; c = 0,24$   
                   △  $a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24$

Die auf Grund der Änderung der anfänglichen Benzaldehydkonzentration erhaltenen  $c$ - $t$ -Diagramme (Abb. 2) ergeben nach ähnlicher Wertung für Benzaldehyd ebenfalls eine Teilordnung von 1 (1,1).

Auch die auf Lauge bezogene Teilordnung beträgt — aus den Daten von Abb. 3 berechnet — 1 (1,04). Dieses Ergebnis resultierte, wenn die aus der Einmessung oder Einwägung berechnete Laugenkonzentration mit der Ketonkonzentration verringert wurde. Sonst ergab sich für die Lauge eine Ordnung von 1,44. Bei Anwendung der *van't Hoff'schen* Methode für einzelne Kurven erhielten wir für die Chalkonbildungsreaktion eine Bruttoordnung von etwa 2,3 und versuchten daher, die Konstanten auf Grund der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$k = \frac{1}{c' t (a - b)} \ln \frac{b (a - C)}{a (b - C)}, \quad (1)$$

jedoch zeigten auch die zu den Anfangskonzentrationen gehörenden Konstanten eine hochgradig monotone Veränderung (Tab. 1).

Tabelle 1  
40° C;  $a = 0,0540$ ;  $b = 0,0575$ ;  $c = 0,24$

$t$	$C$	$k_1 (l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$ aus Gleichung (1)	$k_1 (l^3 \cdot min^{-1})$ aus Gleichung (3)
81,5	0,0126	0,26	0,36
179,5	0,0206	0,24	0,36
326,0	0,0266	0,21	0,35
420,0	0,0287	0,19	0,35

Es zeigte sich, daß die untersuchte Reaktion zu einem Gleichgewicht führt. Die Hydrolyse der Chalkone wurde bereits kinetisch studiert<sup>2</sup>.

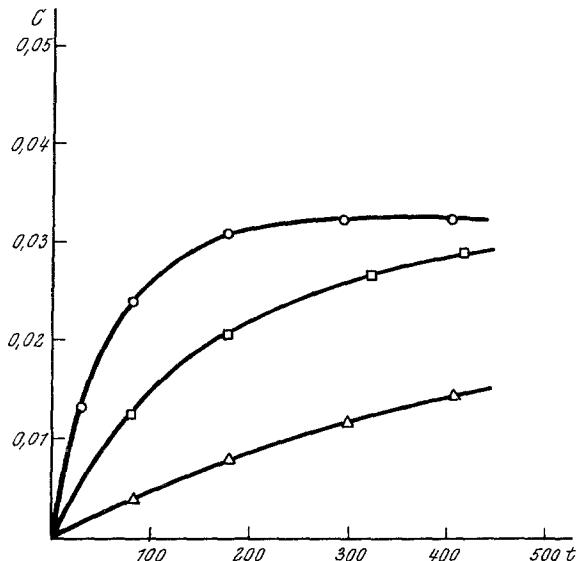


Abb. 3. Der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung

40° C    ○     $a = 0,0541$ ;  $b_1 = 0,0575$ ;  $c = 0,48$   
           □     $a = 0,0540$ ;  $b_1 = 0,0575$ ;  $c = 0,24$   
           △     $a = 0,0540$ ;  $b_1 = 0,0575$ ;  $c = 0,12$

Diese kinetischen Untersuchungen entsprechen auch unseren darauf bezüglichen Beobachtungen. Laut unseren Beobachtungen wird die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion (Hydrolyse) durch Erhöhung der Temperatur und der Laugenkonzentration gesteigert (Abb. 4 und 5).

<sup>2</sup> E. A. Walker and J. R. Young, J. Chem. Soc. [London] 1957, 2045.

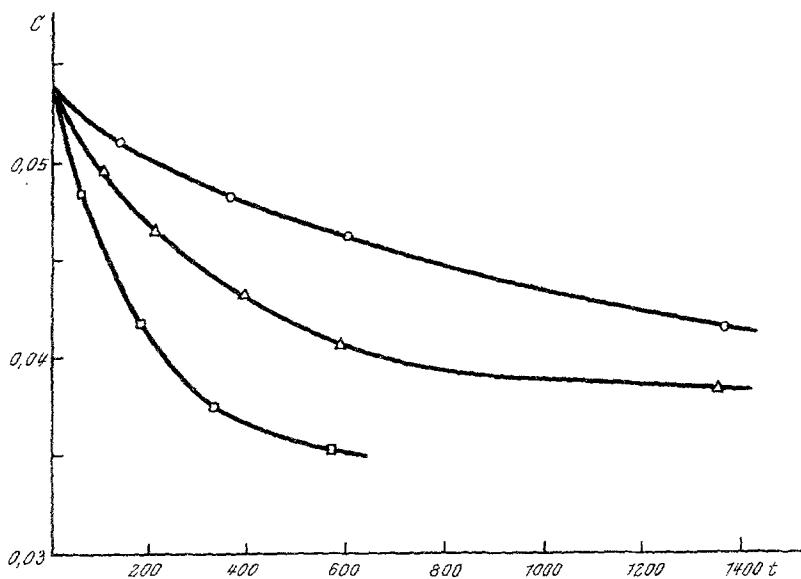


Abb. 4. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der 5'-Nitro-2'-hydroxychalconehydrolyse

30° C ○  $C_0 = 0,0541$ ;  $c = 0,24$   
 40° C △  $C_0 = 0,0540$ ;  $c = 0,24$   
 50° C □  $C_0 = 0,0541$ ;  $c = 0,24$

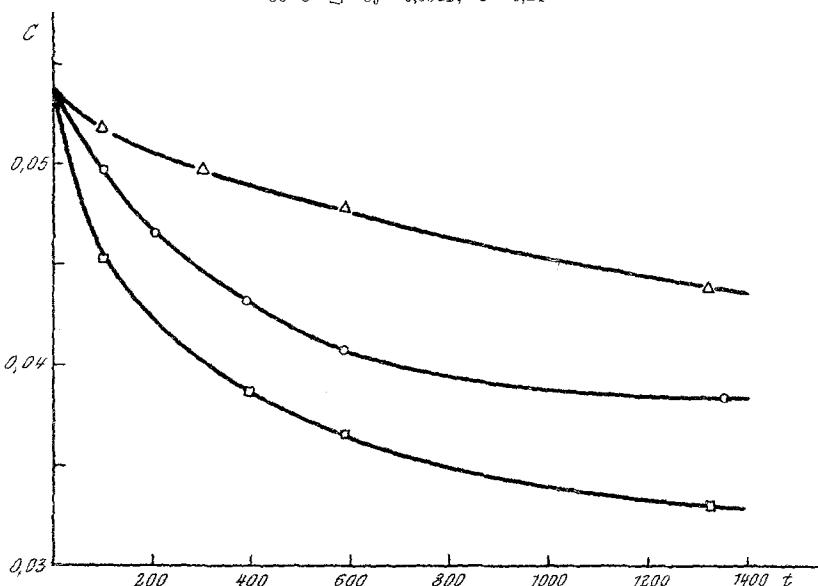


Abb. 5. Der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Geschwindigkeit der 5'-Nitro-2'-hydroxychalconehydrolyse

40° C △  $C_0 = 0,0541$ ;  $c = 0,12$   
 ○  $C_0 = 0,0540$ ;  $c = 0,24$   
 □  $C_0 = 0,0541$ ;  $c = 0,48$

Die annähernden Werte der Gleichgewichtskonstante wurden aus den Daten von Abb. 3 und 5 bestimmt.

$$K = \frac{[\text{Chalkon}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Keton}] \cdot [\text{Aldehyd}]} = 830.$$

Da Wasser in großem Überschuß zugegen ist, setzten wir seine Konzentration für konstant; der Einfachheit halber rechneten wir im weiteren mit  $K' = \frac{k}{[\text{H}_2\text{O}]}$ .

Auf Grund der gefundenen Ordnungen und der Reversibilität der Reaktion haben wir die Gleichung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion folgendermaßen formuliert:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 c' [a - C] [b - C] - k_2 c' C [\text{H}_2\text{O}]. \quad (2)$$

Das Ergebnis der Integration der Gleichung (vorausgesetzt, daß die Wasser- und Laugenkonzentration während der Reaktion konstant bleiben) beträgt:

$$k_1 = \frac{1}{c' t \sqrt{A}} \ln \frac{(2C + B - \sqrt{A})(B + \sqrt{A})}{(2C + B + \sqrt{A})(B - \sqrt{A})}, \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{1}{c' t [\text{H}_2\text{O}] \sqrt{A}} \ln \frac{(-2K'C - 1 - \sqrt{A})(-1 + \sqrt{A})}{(2K'C - 1 + \sqrt{A})(-1 - \sqrt{A})}, \quad (4)$$

$$\text{wo: } A = \left(a + b + \frac{1}{K'}\right)^2 - 4ab; \text{ und } B = -\left(a + b + \frac{1}{K'}\right).$$

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigen die zu den gleichen Anfangskonzentrationen gehörenden, auf Grund der Gleichung (3) berechneten Konstanten eine gute Übereinstimmung. Mit der Veränderung der anfänglichen Konzentration des Benzaldehyds erfährt der Wert der so berechneten Konstanten keine Veränderung; Änderung der anfänglichen Laugen- und Ketonkonzentration verursacht eine Abweichung von  $\pm 0,6 \cdot 10^{-1}$ . Die Ergebnisse beweisen die Richtigkeit der Annahme der Gleichung (2). Hierauf deutet auch der Umstand hin, daß die  $k_2$ -Werte, die wir aus den  $k_1$ -Werten auf Grund der Gleichung  $k_2 = \frac{k_1}{K}$  errechneten ( $0,42 \cdot 10^{-3}$ ), ziemlich gut mit den  $k_2$ -Werten vereinbar sind, die wir aus den Daten in Abb. 5 auf Grund der Gleichung (4) errechneten ( $0,28 \cdot 10^{-3}$ ).

Auf Grund der Untersuchung der mit 4-Chlorbenzaldehyd sowie mit 4-Nitrobenzaldehyd durchgeführten Kondensation des 5-Nitro-2-hydroxy-

acetophenons (Abb. 6) ist festzustellen, daß die an dem p-C-Atom der Aldehydkomponente eingeführten elektronenanziehenden Substituenten die Geschwindigkeit der Chalkonbildung erhöhen, wie das *E. Coombs* und *D. P. Evans*<sup>1</sup> schon gefunden haben. Erwartungsgemäß ist diese Wirkung im Falle der Nitrogruppen größer. Derartige Substituierung beeinflußt auch die Werte der Gleichgewichtskonstante und die Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie der Reaktion der 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon-

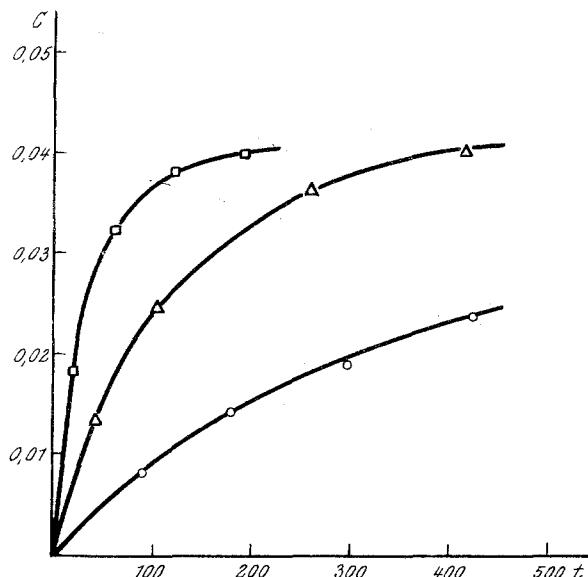


Abb. 6. Der Einfluß der 4-Nitro- und 4-Chlorsubstituenten der Aldehydkomponente auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung.

30° C	□	$a = 0,0540; b_3 = 0,0542; c = 0,24$
	△	$a = 0,0540; b_3 = 0,0568; c = 0,24$
	○	$a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24$

bildung — nach den Daten in Abb. 7 berechnet — beträgt annähernd 12,6 kcal mol<sup>-1</sup> · grad<sup>-1</sup>, während die auf Grund der Daten in Abb. 8 berechnete Aktivierungsenergie des 5'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlorchalkons 9,6 kcal mol<sup>-1</sup> · grad<sup>-1</sup> beträgt.

Unsere Versuchsergebnisse scheinen in Einklang mit den Resultaten von *Donald S. Noyce*<sup>3</sup> zu stehen.

Der Versuch, das 5'-Nitro-2'-hydroxychalkon anstatt mit dem oben benutzten Natriumhydroxyd mit Piperidin herzustellen, war erfolglos. In wässrigem Medium und bei höheren Temperaturen kam jedoch die Kondensation zustande.

<sup>3</sup> *D. S. Noyce*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1397 und 1402 (1955); **80**, 5539 (1958).

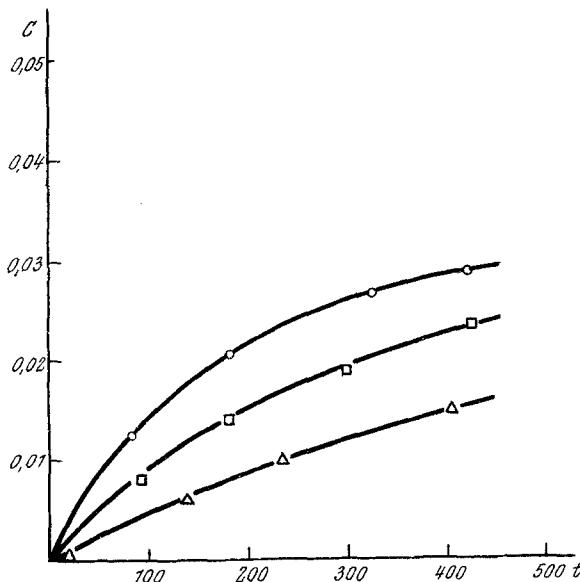


Abb. 7. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkonbildung

40° C ○  $a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24$   
 30° C □  $a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24$   
 20° C △  $a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24$

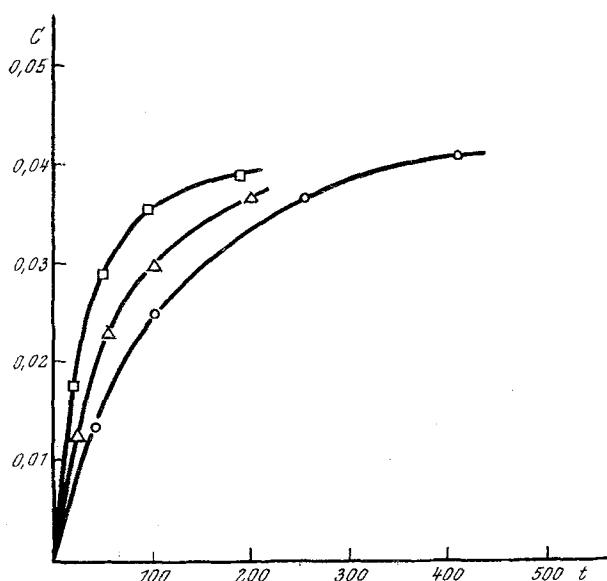


Abb. 8. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der 5'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor-chalkonbildung

50° C □  $a = 0,0539; b_1 = 0,0569; c = 0,24$   
 40° C △  $a = 0,0540; b_1 = 0,0569; c = 0,24$   
 30° C ○  $a = 0,0541; b_1 = 0,0568; c = 0,24$

## Experimenteller Teil

### Ausgangsstoffe

*5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon.* Hergestellt nach *T. Széll*<sup>4</sup>; Schmp. 103 bis 104°\*.

$C_8H_7NO_4$  (181,1). Ber. C 53,0, H 3,9, N 7,7. Gef. C 53,5, H 4,0, N 7,8.

*Benzaldehyd.* Handelspräparat, 2mal destilliert in Stickstoffatmosphäre. Hieraus wurde im Stickstoffstrom mit 96proz. Äthanol eine Lösung von 122 g/l hergestellt und dieselbe in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

*4-Chlorbenzaldehyd.* Handelspräparat. Zwischen 213 und 215° erneut destilliert. Schmp. 47—48°.

$C_7H_5ClO$  (140,6). Ber. Cl 25,2. Gef. Cl 25,4.

*4-Nitrobenzaldehyd.* Handelspräparat, 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 106—107°.

$C_7H_5NO_3$  (151,1). Ber. N 9,3. Gef. N 9,2.

*Natriumhydroxyd.* Aus einem analytisch reinen Präparat wurden im Stickstoffstrom mit bidestilliertem Wasser drei Lösungen hergestellt: a) 24 g/l, b) 48 g/l, c) 96 g/l, und diese in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

*Piperidin.* Aus einem analytisch reinen Präparat (*Merck*) wurde im Stickstoffstrom eine Lösung von 102,2 g/l bereitet.

### Messung

Ein 100 ml fassender Meßkolben wurde mit 5-Nitro-2-hydroxyacetophenon beschickt, dieses mit 50—60 ml Äthanol versetzt und 20 ml Lauge entsprechender Konzentration hinzupipettiert. Nach der Auflösung wurde der Kolben mit einem Höppler-Thermostat temperiert, dann die entsprechende Menge Benzaldehydlösung (von der gleichen Temperatur) hinzupipettiert und der Kolben mit Äthanol — ebenfalls von der gleichen Temperatur — bis zur Marke aufgefüllt. Die Reaktionszeit  $t$  wurde von der Zugabe des Benzaldehyds an gerechnet.

Bei der Verwendung von 4-Chlor- und 4-Nitro-benzaldehyd wurden diese zusammen mit dem Keton eingewogen und nach Beifügung von 70 ml Äthanol in den Thermostaten gegeben. Nachdem die Lösung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden 20 ml gleich warmer Lauge von der Konzentration b) hinzupipettiert und der Kolben bis zur Marke mit gleich warmen Äthanol aufgefüllt. Die Reaktionszeit  $t$  wurde von der Zugabe der Lauge an gerechnet.

In entsprechenden Zeitabständen wurden 10 ml Probe in einen Erlenmeyerkolben pipettiert, der 10 ml Äthanol und 1,5 ml 25proz. Essigsäure enthielt. Unter diesen Verhältnissen bleiben Ketone und Aldehyde gelöst und nur das Chalkon scheidet sich aus. Das Chalkon wurde durch ein gewogenes Glasfilter abfiltriert, mit 2 ml Äthanol, mit 2,5 ml Wasser, zuletzt wieder 2 ml Äthanol gewaschen, bei 70 mm und 100° 45 Min. getrocknet

<sup>4</sup> *T. Széll*, Chem. Ber. **91**, 2609 (1958).

\* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

und nach dem Erkalten gewogen. Die Meßergebnisse wurden mit dem experimentell bestimmten Chalkongehalt des Filtrats stets korrigiert.

Analyse der gebildeten Chalkone:

*5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon.* Schmp. 179—180°.

$C_{15}H_{11}NO_4$  (269,2). Ber. N 5,2. Gef. N 5,5.

*5'-Nitro-2'-hydroxy-4-chlor-chalkon.* Schmp. 215—216°.

$C_{15}H_{10}ClNO_4$  (302,6). Ber. N 4,6. Gef. N 4,8.

*5'-Nitro-2'-hydroxy-4-nitro-chalkon.* Schmp. 228—229°.

$C_{15}H_{10}N_2O_6$  (314,2). Ber. N 8,9. Gef. N 9,2.