

# Charakterisierung und Synthese des 6-Nitro-flavanons

Von

**Tamás Széll**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Dezember 1962)

Es wurde eine verbesserte Synthese des 6-Nitro-flavanons (III) verwirklicht und das Produkt charakterisiert.

Das 6-Nitro-flavanon wird in der Literatur erstmals von *M. T. Bogert* und *J. K. Marcus*<sup>1</sup> erwähnt, die angeben, daß 4-Nitro-phenol I und inaktive  $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure II in Benzol mit 2% Ausbeute in das bei 144—145° schmelzende 6-Nitro-flavanon (III), nadelförmige Kristalle umgewandelt werden\* (Reaktionsweg 1).

Später teilte unser Team mit, daß eine 0,25proz. Lösung von 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon (IV) in 0,5% Salzsäuregas enthaltendem 93proz. Äthanol sich während 50stdg. Kochen zu bei 114° schmelzendem 6-Nitro-flavanon isomerisiert<sup>2, 3</sup>.

*M. C. Christian* und *G. C. Amin*<sup>4</sup> gaben an, daß 0,33% in 2% HCl enthaltendem 77proz. Äthanol gelöstes Chalkon (IV) nach 45stdg. Kochen bei 125° schmelzendes Flavanon liefert.

In der vorliegenden Arbeit gelang es, IV in HCl—Äthanol binnen 6 Stdn. mit 50proz. Ausbeute in III umzuwandeln (Reaktionsweg 2) und zu reinigen, so daß der Schmp. 110—111° beträgt.

Der Schmelzpunkt des von uns hergestellten Flavanons blieb nach mehrmaligem Umkristallisieren unverändert, und auch die spektro-

---

\* Die Verbindung wurde von den Verfassern als 2-Nitro-flavanon bezeichnet.

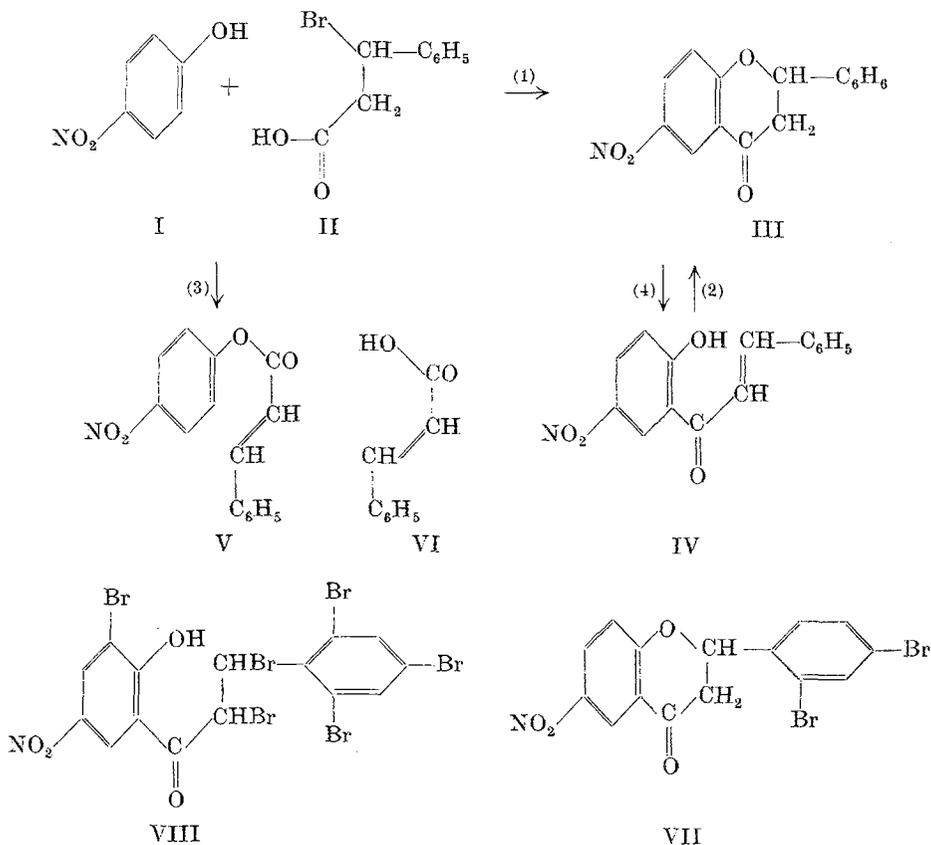
<sup>1</sup> *M. T. Bogert* und *J. K. Marcus*, *J. Amer. chem. Soc.* **41**, 104 (1919).

<sup>2</sup> *T. Széll* und *A. Bajusz*, *Magyar Kémiai Folyóirat* **60**, 5 (1954); ref. *Zsurnal Him.* 2076: 111 s (1955); *Chem. Abstr.* **52**, 5352 g (1958).

<sup>3</sup> *T. Széll*, *Chem. Ber.* **91**, 2609 (1958).

<sup>4</sup> *C. M. Christian* und *G. C. Amin*, *Chem. Ber.* **90**, 1287 (1957).

skopischen Untersuchungen zeigten, daß das Produkt Flavanon ist. Die von uns gewonnene Verbindung unterscheidet sich wesentlich von dem Ausgangs-Chalkon. Ersteres kristallisiert in derben, großen cremefarbenen Stäbchen, letzteres in schmalen, lebhaft gelben Nadeln. Ersteres geht in warmem Äthanol, Eisessig oder kaltem Essigester gut in Lösung, während letzteres sich schlecht darin löst\*.



Bei dem Versuch von *M. T. Bogert* und *J. K. Marcus* dürfte sich das von uns früher hergestellte 4-Nitro-phenyleinnamat (V) gebildet haben<sup>5</sup> (Reaktionsweg 3). Der Schmelzpunkt des letzteren ist identisch mit dem des von den Autoren mitgeteilten angeblichen Flavanons; das Produkt ist in Lauge ebenso unlöslich wie die Verbindung *Bogerts*. Die von den Autoren angegebene Stickstoffbestimmung steht nicht im Widerspruch zu

\* Beide Verbindungen lösen sich gut in  $\text{CHCl}_3$  (kalt), ferner in Äthylacetat und  $\text{CCl}_4$  bzw. Aceton (warm).

<sup>5</sup> *T. Széll*, *Ann. Chem.* **641**, 113 (1961).

unserer Hypothese, ebenso nicht die Tatsache, daß das Hauptprodukt des Versuches von *Bogert* Zimtsäure war (VI).

Wir haben den Versuch von *C. M. Christian* wiederholt und nach Reinigung des Produkts eine andere Substanz als IV erhalten und das bei 110 bis 111° schmelzende III nicht isolieren können.

Alle erwähnten Mitteilungen berichten, daß das 6-Nitro-flavanon erwartungsgemäß in wässrigen Laugen nicht in Lösung geht, weil es keine phenolische Hydroxylgruppe besitzt. Dieser Umstand beweist aber nichts, wenn man bedenkt, daß die gelben Alkalisalze des aus dem Flavanon nach Ringöffnung entstehenden Chalkons unseren Beobachtungen zufolge ebenfalls wenig wasserlöslich sind<sup>3</sup>. Es ist deshalb wesentlich zu betonen, daß die Farbe des 6-Nitro-flavanons sich nach Zugabe von Sodalösung nicht verändert, wogegen die gelbe Farbe des entsprechenden Chalkons tiefer und auch die Lösung gelb wird. In Berührung mit Alkalilaugen nimmt III — obwohl es nicht in Lösung geht — allmählich gelbe Farbe an, was beweist, daß der Ring sich relativ leicht öffnet. Die Ergebnisse der Untersuchungen bzgl. des UV-Absorptionsspektrums stehen in vollkommener Übereinstimmung mit dieser Feststellung.

III verbraucht in Eisessig bei Raumtemp. 2, IV unter analogen Bedingungen 5 Mol Brom. Wahrscheinlich entstehen die Produkte VII bzw. VIII.

Verbindung III konnte übrigens mit Benzaldehyd in über 80% Ausbeute zu einem 3-Benzylidenderivat umgewandelt werden<sup>6</sup>.

Untersuchungen des UV-Absorptionsspektrums zeigen, daß im Falle des 6-Nitro-flavanons  $\lambda_{\max}$  (Cyclohexan) bei 258 und 234 m $\mu$  liegt, also niedriger als bei dem nicht substituierten Flavanon, wo 320 und 252 m $\mu$  gefunden wurden (Abb. 1). Interessant ist, daß hier die Wirkung der Nitrogruppe kaum zur Geltung kommt. Bei IV beträgt  $\lambda_{\max}$  295 m $\mu$  (230 m $\mu$ ) und 225 m $\mu$  (Abb. 1).

III und IV geben in absol. Äthanol ein annähernd gleiches — und zwar für Chalkone charakteristisches — Spektrum, offenbar wegen der in Reaktionsweg 4 angegebenen Umwandlung.

In 0,1 *n* Äthanol-Natriumäthylat liefern III und IV das gleiche Spektrum mit  $\lambda_{\max}$  410—420 m $\mu$  (Abb. 2, Kurven A und B), was darauf hinweist, daß auch dieses Agens Öffnung des Flavanonringes bewirkt, während in HCl—Äthanol III und IV gleichermaßen die für Flavanon typische Kurve geben, in der ersten Bande mit einer auf die Wirkung des Solvens zurückzuführenden bathochromen Verschiebung (von 285 m $\mu$  nach 303 m $\mu$ ;  $\Delta = 18$  m $\mu$ ), während die zweite Bande unverändert bleibt. Im Verhältnis zu den in Cyclohexan erhaltenen Kurven ist die Intensität

<sup>6</sup> *T. Széll* und *R. É. M. Unyi*, *J. Org. Chem.* **28**, 1146 (1963).

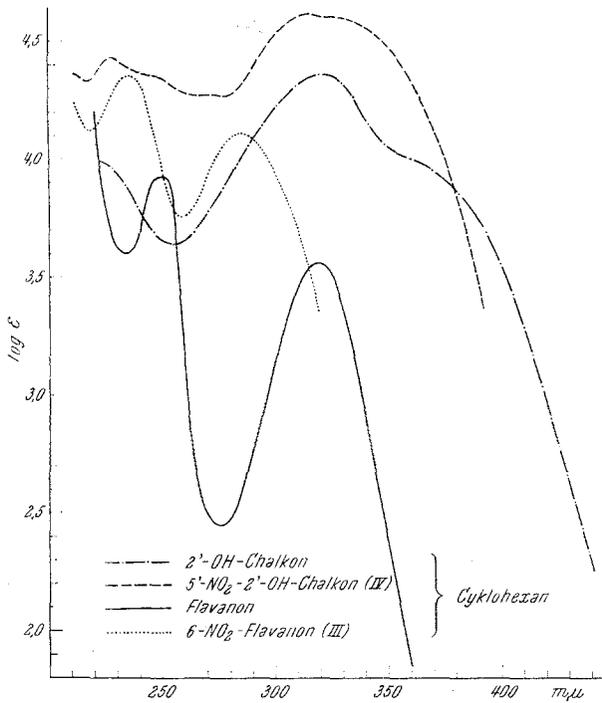


Abb. 1

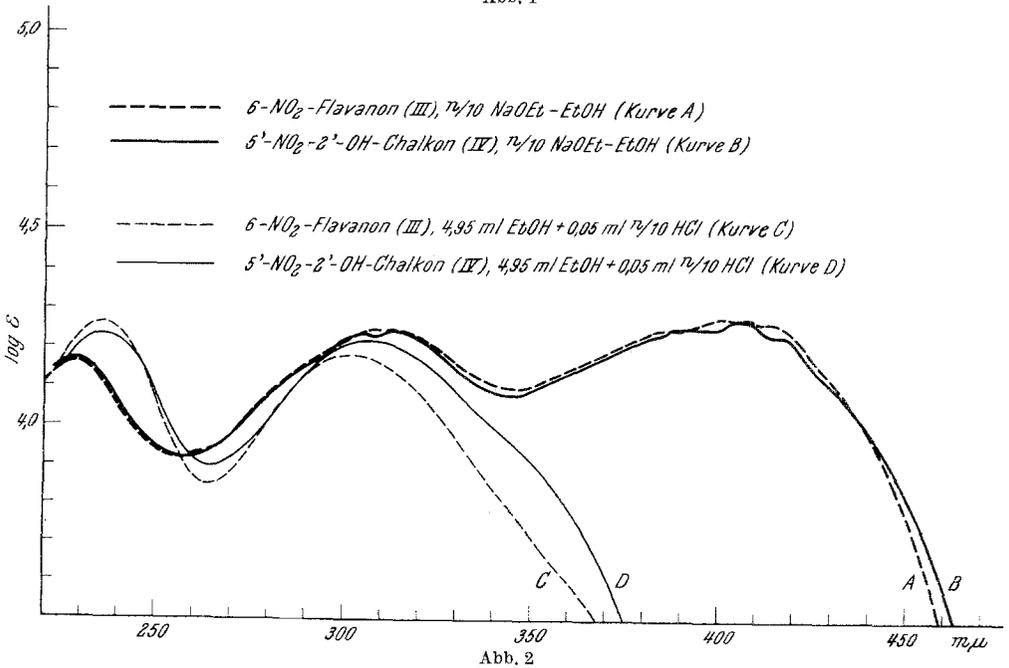


Abb. 2

— ebenfalls durch die Wirkung des Lösungsmittels — verschoben (Abb. 2, Kurven C und D).

### Experimenteller Teil

2,5 mMol, d. h. 0,67 g 5'-Nitro-2'-hydroxy-chalkon (IV) — aus dem entsprechenden Acetophenon<sup>3, 7-9</sup> hergestellt<sup>2, 3, 10</sup> — wurde in 25 ml 96proz. Äthanol suspendiert, während 30 Min. langer Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt, nach 1stdg. Stehen 6 Stdn. unter Rückfluß gehalten und nach dem Erkalten das nicht umgewandelte Chalkon (Schmp. 183—184°) abfiltriert. Das Filtrat, um 10 ml zum Waschen benutzten Alkohol vermehrt, wurde mit 25 ml Wasser von 50° versetzt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, die ausgeschiedenen, fast weißen Kristalle abfiltriert und mit 40proz. Äthanol gewaschen. Ausb.: 0,34 g (50%), Schmp. 108°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol 110—111°. Nach 4stdg. Kochen resultierte eine Ausbeute von 30%.

$C_{15}H_{11}NO_4$  (269,25). Ber. C 66,91, H 4,10, N 5,21.  
Gef. C 67,18, H 4,05, N 5,17.

Die Versuche, aus IV bei pH 7—9 III herzustellen, blieben erfolglos. Der Schmp. bzw. Schmelzbereich von Chalkon—Flavanon-Gemischen war folgender:

Flavanongehalt des Gemisches in %	Schmp. °C
100	111
97,5	108—109
98	104,5—107
93	104 —113
86	104 —107 (114)
83,5	103 —105 (132)
78	104 (136)
74	105 (140)
69	107 (142)
50	(136) 149—158
25	166 —176
0	183 —184

Die Werte außerhalb der Klammern zeigen den Schmelzpunkt der Hauptmenge des Gemisches, die in Klammern stehenden jene Temperatur an, bei der das Schmelzen beginnt bzw. aufhört.

<sup>7</sup> T. Széll und Gy. Sipos, Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 148 (1953).

<sup>8</sup> A. S. U. Chaughulay und G. C. Amin, Sci. and Cult. [Calcutta] **19**, 614 (1954).

<sup>9</sup> Shiam Sunder Joshi und Hary Singh, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4993 (1954).

<sup>10</sup> G. S. Chhaya, P. L. Trivedi und G. V. Jadhav, J. Univ. Bombay **26** (5), 8 (1957); Chem. Abstr. **52**, 14598 i.

Die UV-Absorptionsspektren wurden im Beckman-DU-Spektrophotometer in 1 cm-Küvetten mit  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-5}$  mol. Lösungen angefertigt. Solventien waren BDH spec. for spectroscopy-Präparate\*.

Herrn Dr. *Gy. Sipos* bin ich für sein freundliches Interesse, Frau Dr. *M. Rákosi* (Universität Debrecen) für die Durchführung und Auswertung der UV-spektroskopischen Untersuchungen, Frau *Gizela B. Bartók* (Univ. Szeged) für die Mikroanalysen, Herrn Dr. *J. Horváth* (Univ. Szeged) für die Anfertigung der Aufnahmen und dem Ungarischen Kultusministerium für die finanzielle Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

---

\* Die Infrarot-Spektren — zusammen mit denen anderer Verbindungen aufgenommen — wollen wir in einer besonderen Mitteilung veröffentlichen.