

Infrarot-Untersuchungen an substituierten Flavanonen und den isomeren 2'-Hydroxychalkonen

Von

Durga Nath Dhar

Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kanpur, Indien,

und

Ved Prakash Gupta

Department of Physics, University of Jammu, Jammu, Indien

(Eingegangen am 21. Januar 1974)

Infrared Studies on Some Substituted Flavanones and Isomeric 2'-Hydroxychalkones

IR data of eight substituted flavanones and their isomeric hydroxychalkones have been recorded in order to assign the various absorption bands and to study the effect of substituents on C=C out-of-plane deformation ($400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$), C—H out-of-plane deformation ($700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), C—H in-plane deformation ($1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), C—O stretch ($\approx 1200\text{ cm}^{-1}$), OCH₃ ($1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), O—H deformation ($1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), CH₃ deformation ($1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), benzene ring vibration ($1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) and C=O stretch ($\approx 1650\text{ cm}^{-1}$). The $\delta_{\text{C-H}}$ (ring A) in 2',4'-dihydroxy-3-nitrochalkone appears at 826 cm^{-1} (s), while in the isomeric flavanone it shows up as three bands, viz., 807 (w), 833 (m) and 881 cm^{-1} (w). This difference principally arises due to the presence of the electron withdrawing nitro substituent. The C=O stretching vibration in flavanones appears at a higher frequency than in the corresponding hydroxychalkones. This is perhaps due to the lack of conjugation in the former class of compounds. Chloro substituents (ring B) in different positions exert differing effects on $\nu_{\text{C=O}}$. These differences can be rationalized in terms of a field-effect exerted by the chlorine atom.

Einleitung

In einer früheren Mitteilung¹ haben wir über die Interpretation der Infrarotspektren der substituierten Hydroxychalkone berichtet. Flavanone, die cyclischen Analoga der 2'-Hydroxychalkone, stellen ein für die Infrarot-Spektralanalyse interessantes heterocyclisches

System dar. Daher haben bereits *Shaw* und *Simpson*², *Looker* und *Hahnemann*³ und *Hergert* und *Kurth*⁴ die IR-Spektren der Flavone und Flavanone untersucht. Sie befaßten sich mit dem Einfluß von Substituenten auf die Lage der Carbonyl-Streckschwingung, trafen aber keine Zuordnung der weiteren Absorptionsmaxima.

In unserer vorliegenden Untersuchung über die Infrarot-Spektren einiger 7-Hydroxy-flavanone (I) und der entsprechenden isomeren 2',4'-Dihydroxychalkone (II) beschränken wir uns auf die Zuordnung der verschiedenen Absorptionsbanden und den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf ihre Lage im Infrarot-Spektrum.

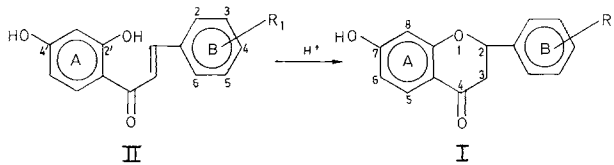


Tabelle 1

Flavanone (I)	R ₁	Chalkone (II) Verbindung Nr.
1	2-Cl	1'
2	3-Cl	—
3	4-Cl	3'
4	3-NO ₂	—
5	3-CH ₃	5'
6	4-CH ₃	6'
7	2,3-(OCH ₃) ₂	7'
8	3-OCH ₃ , 4-OH	8'

Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen sind bekannt⁵⁻⁷. 7-Hydroxyflavanone^{5, 6} (I) wurden durch säurekatalysierten Ringschluß aus den entsprechenden 2',4'-Dihydroxychalkonen (II) erhalten. Die Reinheit jeder Verbindung wurde dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel: Petrol-äther (40—60°) — Äthylacetat 2 + 1] geprüft.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen auf einem Perkin-Elmer 521 Spektrophotometer im Bereich von 350—4000 cm⁻¹ aufgenommen.

Diskussion der Ergebnisse

C=C "out of plane" Deformationsschwingung (400—700 cm⁻¹)

Diese Schwingung tritt bei Flavanonen fast im gleichen Frequenzbereich auf wie bei den entsprechenden isomeren Chalkonen. So wurde

gefunden, daß die 1,2,4-trisubstituierten Benzolringe der Flavanone und Chalkone in den folgenden Bereichen des Infrarot-Spektrums absorbieren: 450—465, 520—540, 570—580 und 590—596 cm^{-1} (siehe¹). Diese Zuordnungen stimmen mit den von Plyler⁸ veröffentlichten Ergebnissen überein. 1,2-Disubstituierte Benzolderivate absorbieren bei 455 und 492—500 cm^{-1} . Der 1,3-disubstituierte Phenylring absorbiert andererseits bei 512, 530—540 und 670—685 cm^{-1} . 1,4-Disubstitution im Phenylring verursacht das Auftreten von Absorptionsmaxima bei 488—495 und bei 638 cm^{-1} .

C—H "out of plane" Deformationsschwingung (700—1000 cm^{-1})

Ein ähnliches Verhalten kann man in Hinblick auf die "out of plane" C—H-Deformationsschwingung der Flavanone und der isomeren Chalkone beobachten. Ist jedoch der Substituent eine elektronenanziehende Gruppe, z. B. eine Nitrogruppe, so ist die Analogie nicht mehr anwendbar. So tritt im Fall des 2',4'-Dihydroxy-3-nitrochalkons die C—H "out of plane" Deformationsschwingung (Ring A) als scharfes, einzelnes Absorptionssignal bei 826 cm^{-1} auf, wohingegen im entsprechenden isomeren Flavanon die $\delta_{\text{C-H}}$ (Ring A) mit drei Absorptionsmaxima, 807 (w), 833 (m) und 881 cm^{-1} (w), erscheint*.

In den anderen Flavanonen und Chalkonen mit 1,2,4-trisubstituierten Benzolringen findet man die $\delta_{\text{C-H}}$ -Absorption in folgenden Bereichen: 787—807 (m), 820—830 (m) und 847—869 cm^{-1} (m). Die gleichen Schwingungen treten im Falle des 1,3-disubstituierten Benzolringes, bedingt durch die drei benachbarten Wasserstoffatome bei 715—730 (w) und bei 769—787 (m—s), bedingt durch das isolierte H-Atom bei 869—881 cm^{-1} (w—m) auf. Wenn im Fall der 1,3-Disubstitution einer der Substituenten eine Methylgruppe ist, so erscheint die $\delta_{\text{C-H}}$ des einzelnen H-Atoms bei 869 cm^{-1} . Ist statt der Methylgruppe eine polarisierende Gruppe, Chlor oder die Nitrogruppe vorhanden, so verschiebt sich die $\delta_{\text{C-H}}$ -Schwingung (des einzelnen H-Atoms) nach 876 bzw. 881 cm^{-1} .

C—H "in plane" Deformationsschwingung (1000—1300 cm^{-1})

In diesem Bereich treten in beiden Verbindungsklassen eine Anzahl mittlerer bis starker Banden auf. Unsere Ergebnisse stimmen mit denen von Randle und Whiffen⁹ überein. Unsere früheren Schlußfolgerungen, daß die Stellung des Substituenten eine entscheidende Rolle spielt, werden durch unsere gegenwärtigen Beobachtungen unterstützt. So absorbieren die 1,2,4-trisubstituierten Benzolringe der Fla-

* (s) = stark, (m) = mittel, (w) = schwach.

vanone und Chalkone in den Bereichen 1100—1130 (m), 1163—1174 (w—m) und 1258—1272 cm^{-1} (m—s) (siehe ¹).

Im Fall von Flavanonen mit 1,3-disubstituiertem Benzolkern treten die Banden bei 1064—1070 (w), 1089—1100 (w) und 1263—1270 cm^{-1} (m—s) auf. Bei einem Chalkon-Molekül mit 1,3-disubstituierten Phenylkern fehlt jedoch die Bande im Bereich 1064—1070 cm^{-1} .

1,2-disubstituierte- und 1,2,3-trisubstituierte Flavanone absorbieren in den gleichen Bereichen wie die entsprechenden Chalkone.

Tabelle 2. *Absorptionsbanden substituierter Flavanone und isomerer Chalkone*

Verb.-Nr.	$\nu_{\text{C-C}}$	$\delta_{\text{C-C-C}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
1	1220, 1240	—	1333	1653
1'	1225	—	1345	1630
2	1227, 1245	—	1346	1661
3	1220, 1235	—	1319, 1342	1669
4	1212	—	1333	1667
4'	1203	—	1333	1639
5	1235, 1250	—	1302, 1335	1661
5'	1230	—	1335	1637
6	1212, 1242	—	1316, 1333	1639
6'	1208, 1220	—	1335	1635
7	1220, 1241	1266	1325	1639
7'	1228	1262	1330	1632
8	1220, 1250	1274	1319, 1348	1650
8'	1202	1272	1345	1640

C—O-Streckschwingung (bei 1200 cm^{-1})

Bei allen untersuchten Flavanonen beobachteten wir zwei Banden im Bereich 1200—1250 cm^{-1} , während bei den entsprechenden Chalkonen nur eine Bande bei 1200—1235 cm^{-1} auftrat. Die Bande mit dem Schwerpunkt bei 1220 cm^{-1} wird sowohl von den Flavanonen wie auch den Chalkonen gegeben und kann daher der $\nu_{\text{C-O}}$ -Schwingung, die nur eine leichte Wechselwirkung mit der $\delta_{\text{O-H}}$ -Schwingung zeigt, zugeschrieben werden¹⁰. Die im Fall der Flavanone auftretende zweite Bande wird plausiblerweise der $\nu_{\text{C-O}}$ -Schwingung des γ -Pyron-Systems zugeschrieben.

Absorption der OCH_3 -Gruppe (1200—1300 cm^{-1})

Für eine Alkoxygruppe am aromatischen Ring werden in der Literatur^{11, 12} zwei Absorptionsbanden in dem Bereich 1210—1310 bzw. 1010—1050 cm^{-1} angegeben. Im Fall der von uns untersuchten Chal-

kone und Flavanone konnten wir aber immer nur eine Bande, bei 1262—1274 cm^{-1} , beobachten. Als ihre Ursache nehmen wir die aromatische $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ - (asymm. C—O—C-Streck-)Schwingung an. Diese Bande trat in den Flavanonen bei etwas höherer Frequenz auf als in den entsprechenden Chalkonen.

O—H-Deformationsschwingung (1300—1400 cm^{-1})

Bei allen von uns untersuchten Hydroxyflavanonen traten zwei Absorptionsmaxima in den Bereichen 1310—1325 und $1340 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ auf. Kontrastierend dazu ist das Verhalten der isomeren Hydroxychalkone, bei denen zwei starke Banden, bei 1335 ± 5 und $1350\text{—}1365 \text{ cm}^{-1}$, auftraten.

CH₃-Deformationsschwingung (1300—1500 cm^{-1})

In den Spektren der Flavanone treten hier zwei Absorptionsmaxima, die jeweils den symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen der Methylgruppe entsprechen, bei 1348—1370 (m) und 1449—1477 cm^{-1} (m) auf; dieser Bereich ist größer als der bereits früher¹ für die analogen Frequenzen der Chalkone beschriebene.

Schwingungen des Benzolringes (1400—1600 cm^{-1})

Die Deformationsschwingung des Benzolringes hängt größtenteils von der Substitution des aromatischen Systems ab. Chalkone und Flavanone absorbieren hier in denselben Teilen des Spektrums. So zeigt z. B. der 1,2,4-trisubstituierte Benzolring in Flavanonen Absorption bei 1451 ± 12 (w—m), 1510 ± 14 (m) und $1590 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (m—s).

C=O-Streckschwingung (bei 1650 cm^{-1})

Die C=O-Streckschwingung tritt in Flavanonen bei höheren Frequenzen auf als in den entsprechenden isomeren Chalkonen (Tab. 2). Dies ist wahrscheinlich auf das kürzere konjugierte System des Moleküls zurückzuführen. In Flavanonen ist der Einfluß der Stellung und Art des Substituenten auf die spektrale Lage der $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Schwingung nicht so ausgeprägt wie in den isomeren Chalkonen. Im Falle chlor-substituierter Flavanone konnten wir das Auftreten der $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Schwingung bei 1653, 1661 und 1669 cm^{-1} (für ortho-, meta- und para-Chlorsubstitution in Ring B, 1—3 feststellen). Diese Unterschiede der Absorptionslagen werden durch den Feldeffekt des Chlorsubstituenten hervorgerufen.

Danksagung

Die Autoren möchten Herrn *A. H. Siddiqui* für die Aufnahme der in dieser Arbeit besprochenen Spektren aufrichtig danken.

Literatur

- ¹ *D. N. Dhar* und *V. P. Gupta*, *Indian J. Chem.* **9**, 818 (1971).
- ² *B. L. Shaw* und *T. H. Simpson*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 655.
- ³ *J. H. Looker* und *W. W. Hannemans*, *J. Org. Chem.* **27**, 381 (1962).
- ⁴ *H. L. Hergert* und *E. F. Kurth*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1622 (1953).
- ⁵ *D. N. Dhar* und *J. B. Lal*, *J. Org. Chem.* **23**, 1159 (1958).
- ⁶ *D. N. Dhar*, *J. Org. Chem.* **25**, 1247 (1960).
- ⁷ *D. N. Dhar*, *J. Indian Chem. Soc.* **37**, 363, 496, 799 (1960); **38**, 823 (1961).
- ⁸ *E. K. Plyler*, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 100 (1950).
- ⁹ *R. R. Randle* und *D. H. Whiffen*, *Molecular Spectroscopy*, Rept. Conf. Inst. Petroleum, London, 1954, S. 111.
- ¹⁰ *D. D. Shrewbury*, *Spectrochim. Acta* **16**, 1294 (1960).
- ¹¹ *A. R. Katritzky* und *N. A. Coates*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2062.
- ¹² *L. H. Briggs*, *L. D. Colebrook*, *H. M. Fales* und *W. C. Wildman*, *Analyt. Chem.* **29**, 904 (1957).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. D. N. Dhar
Indian Institute of Technology
Kanpur-208016
India