

Piero Valenti, Paola Montanari und Paolo Da Re

Nucleophile Substitution an Ar-Ring Methoxynitrochromonen

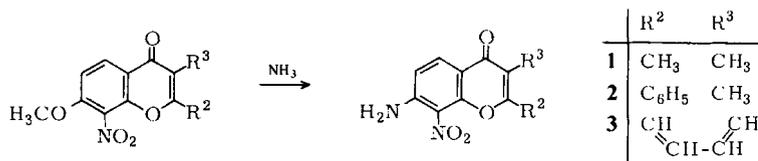
Wurms und Geres' neuste Arbeit¹⁾ über die nucleophile Substitution am B-Ring des Chlornitroflavons veranlaßte uns zur Veröffentlichung dieser Aufzeichnungen, in welchen wir über eine gleichartige Substitution am Ar-Ring einiger Methoxynitrobenzo- γ -pyrone berichten.

Es ging uns darum, am Ar-Ring dieser Heterozyklen über zwei Stickstofffunktionen, die eine in ortho-Position zur anderen, zu verfügen, um so die Herstellung neuer Heteroringe zu ermöglichen.

Im Rahmen unserer pharmazeutischen Forschung beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit Benzo- γ -pyranderivaten (Chromonen, Flavonen, Xanthonen) und sind dabei auf der Suche nach neuen Synthesemöglichkeiten.

Im Rahmen dieser Vorarbeiten beschränkten wir uns in der Wahl des Nucleophils ausschließlich auf Ammoniak, welches wir unter den gleichen Bedingungen wie von Borsche und Barthenheier zur analogen Substitution am 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon²⁾ beschrieben, verwendeten.

Auf diese Weise erzielten wir, vom 7-Methoxy-8-nitro-2,3-dimethylchromon bzw. 3-Methylflavon und vom 3-Methoxy-4-nitroxanthon ausgehend, durch Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak im Autoklaven bei 100° die entsprechenden 7- und 3-Aminoverbindungen 1–3 in zufriedenstellender Ausbeute (50–80 %).



Das nicht in der Literatur beschriebene Zwischenprodukt 7-Methoxy-8-nitro-3-methylflavon wurde durch Nitrierung des 7-Hydroxy-3-methylflavons und anschließender Methylierung bereitet.

1 G. Wurm und U. Geres, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 723 (1975).

2 W. Borsche und J. Barthenheier, Justus Liebigs Ann. Chem. 553, 250 (1942).

Experimenteller Teil

2,3-Dimethyl-7-amino-8-nitrochromon (1): 12,45 g 2,3-Dimethyl-7-methoxy-8-nitrochromon werden in 150 ml bei Raumtemperatur gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Autoklaven 12 Std. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 7,5 g einer gelblichen kristallinen Verbindung; Schmp. 245–248°. $C_{11}H_{10}N_2O_4$ (234,1) Ber.: C 56,39 H 4,31 N 11,97; Gef.: C 56,42 H 4,25 N 11,80.

Acetylderivat; Schmp. 189–191° (Äthanol).

3-Methyl-7-amino-8-nitroflavon (2): Wie bei 1 beschrieben, erhält man die Substanz aus 6,22 g 3-Methyl-7-methoxy-8-nitroflavon. Ausbeute 4,2 g eines gelblichen kristallinen Produktes; Schmp. 234–235° (Äthanol). $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296,1) Ber.: C 64,84 H 4,08 N 9,46; Gef.: C 64,67 H 4,26 N 9,71.

Acetylderivat; Schmp. 209–211° (Äthanol).

3-Amino-4-nitroxanthon (3): erhält man wie vorstehend beschrieben aus 13,45 g 3-Methoxy-4-nitroxanthon. Ausbeute 8,96 g eines gelblichen kristallinen Produktes; Schmp. 262–263° (Äthanol). $C_{13}H_8N_2O_4$ (256,2) Ber.: C 60,92 H 3,15 N 10,94; Gef.: C 61,20 H 3,26 N 10,97.

Acetylderivat; Schmp. 213–215° (Äthanol).

3-Methyl-7-hydroxy-8-nitroflavon: 25 g 3-Methyl-7-hydroxyflavon werden in etwa 250 ml eiskalter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf dem Eisbad mit 6,3 ml Salpetersäure ($d = 1,48$) versetzt. Man läßt 1 Std. bei 20° stehen. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen und die ausfallende Substanz getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 20,8 g eines kristallinen Produktes; Schmp. 230–232°. $C_{16}H_{11}NO_5$ (297,1) Ber.: C 64,62 H 3,73 N 4,71; Gef.: C 64,50 H 3,75 N 4,80.

Methyläther: auf übliche Weise bereitet. Farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 153–155°. $C_{17}H_{13}NO_5$ (311,1) Ber.: C 65,57 H 4,21 N 4,50; Gef.: C 65,62 H 4,20 N 4,62.

(Eingegangen am 21. Juni 1976)