ROCZNIKI CHEMII
ANN. SOC. CHIM. POLONORUM
45, 549 (1971)

IZOMERIA GEOMETRYCZNA 4′-NITRO-α-FENYLOCHALKONU

Daniela BUZA, Adam GRYFF-KELLER i Sławomir SZYMAŃSKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Wydzielono izomery geometryczne 4′-nitro-α-fenylochalkonu i zbadano ich izomeryzację. Na podstawie analizy widm UV konfigurację *trans* przypisano izomerowi bezbarwnemu o wyższej t.t., a konfigurację *cis* — izomerowi żółtemu.

Изолированы геометрические изомеры 4'-нитро-α-фенилхалкона и проведена их изомеризация. На основании УФ-спектров поглощения *транс* конфигурация приписана выше плавящемуся бесцветному изомеру, а *цис* конфигурация — желтому изомеру.

Geometrical isomers of 4′-nitro-α-phenylchalcone have been isolated and their isomerization has been observed. The assignment of *trans* configuration to the higher melting, colourless isomer and of *cis* configuration to the yellow one was made on the basis of UV spectra analysis.

Kontynuując badania 4′-nitro-α-fenylochalkonu, tj. produktu retrogresji otrzymanego w reakcji 4′-nitrodezoksybenzoiny z benzylidenoacetylooctanem etylu [1] stwierdziliśmy, że związek ten ulega w roztworze przemianie, prawdopodobnie izomeryzacji. Wskazywała na to obserwacja, że chromatogram cienkowarstwowy świeżo przygotowanego roztworu tego związku zawierał jedną plamę, a chromatogram roztworu przechowywanego przez kilkanaście godzin — dwie plamy.

Próby wydzielenia ewentualnych izomerów przez krystalizację surowego produktu reakcji natrafiały na trudności. Poza jednym przypadkiem wyodrębnienia z mieszaniny po reakcji dwóch izomerów 4′-nitro-α-fenylochalkonu — związku bezbarwnego o t.t. 152—153° i związku żółtego o t.t. 105—108° — zwykle uzyskiwało się z łatwością izomer bezbarwny, który stanowił główny składnik produktu retrogresji oraz pewną ilość mieszaniny o niewielkiej zawartości izomeru żółtego. Natomiast po wstępnej izomeryzacji za pomocą HBr uzyskaliśmy mieszaninę wzbogaconą w izomer żółty, dzięki czemu rozdzielenie izomerów przez krystalizację było nieco łatwiejsze; zawsze jednak dużą część krystalizowanego produktu stanowiła trudna do rozdzielenia ich mieszanina. Własności fizyczne izomerycznych 4′-nitro-α-fenylochalkonów zestawiono w tablicy 1.

Konfiguracje izomerycznych 4′-nitro-α-fenylochalkonów ustaliliśmy porównując ich widma absorpcyjne w ultrafiolecie z widmami chalkonów podstawionych fenylem w pozycji α. Wzorowaliśmy się na pracach Lutza i Jordana [2] oraz Blacka i Lutza [3,4], którzy ustalili konfigurację szeregu chalkonów na podstawie analizy ich widm UV, stosując podczas interpretacji tych widm uproszczenie polegające na przyjęciu ograniczonego współdziałania chromoforów częściowych. Autorzy ci

Tablica 1 — Table 1

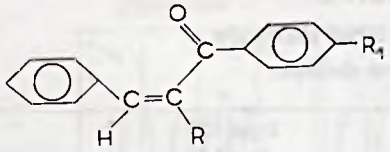
Własności fizyczne izomerów geometrycznych 4'-nitro-α-fenylochalkonu*

Physical properties of geometrical isomers of 4'-nitro-α-phenylchalcone

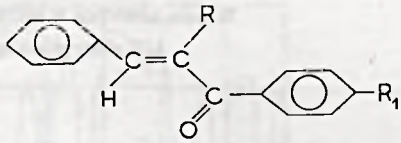
Własność Property	Izomer bezbarwny Coulourless isomer (*trans*)	Izomer żółty Yellow isomer (*cis*)
Wzór sumaryczny — Summary formula	$C_{21}H_{15}O_3N$	$C_{21}H_{15}O_3N$
Temp. topnienia — Melting point	152—153°C	105—108°C
Widmo UV (EtOH)	λ_{max}267nm (ε 22600)	λ_{max}272 nm (ε 28400)
UV spectra	λ_{przeg}300—305 nm (ε 14000)	
Widmo IR (olej parafinowy)	1650(C=O), 1520(asym.NO_2),	1670(C=O), 1525(asym.NO_2)
IR spectra (Nujol)	1350(sym.NO_2)	1360(sym.NO_2)
,, (dioksan — dioxane)	1660(C=O)	1680(C=O)
Widmo NMR ($CDCl_3$, dioksan)	1,7—2,2 (m, 4); 2,7—2,9	1,9 (s, 4); 2,6—2,8
NMR spectra	(m, 11)	(m, 11)

* Widma IR mierzono spektrofotometrem UR-10 Zeiss; położenia pasm wyrażono w cm^{-1}. Widma NMR mierzono aparatem typu JNM-C-60-HL(Jeol); wartości przesunięć chemicznych (τ) podano w ppm względem TMS jako wzorca wewnętrznego; symbole w nawiasach określają krotność sygnału (s — singlet, m — multiplet) oraz liczbę protonów. Widma UV mierzono spektrofotometrem Unicam SP 500.

IR spectra were measured with a spectrophotometr UR-10 (C. Zeiss, Jena); band positions were expressed in cm^{-1} NMR spectra were measured with an apparatus of INM-6-60-HJ (Jeol) type; the values of chemical shifts (τ) were given in ppm in respect to TMS as the internal standard; the symbols in brackets denote the multiplicity of signals (s — singlet, m — multiplet) and the number of protons. UV spectra were measured with a spectrophotometer Unicam SP 500.



$R = R_1 = H$ *cis*-chalkon
$R = C_6H_5$, $R_1 = H$ α-fenylo-*cis*-chalkon
$R = C_6H_5$, $R_1 = NO_2$ 4'-nitro-α-fenylo-*cis*-chalkon



$R = R_1 = H$ *trans*-chalkon
$R = C_6H_5$, $R_1 = H$ α-fenylo-*trans*-chalkon
$R = C_6H_5$, $R_1 = NO_2$ 4'-nitro-α-fenylo-*trans*-chalkon

ustalili, że pasmo środkowe (pasmo 2) * występujące w zakresie 250—260 nm należy przypisać absorpcji układu benzoilowego, który jest chromoforem częściowym układu chalkonowego absorbującym wtedy, gdy względy przestrzenne utrudniają lub wykluczają płaską budowę całej cząsteczki. Pasma benzoilowego nie obserwuje się zatem w widmach *trans*-chalkonów o budowie płaskiej, występuje ono natomiast w widmach *cis*-chalkonów oraz *trans*-chalkonów podstawionych przy C=C lub w pozycjach *orto* układu benzylidenowego. Ci sami autorzy wykazali, że w przypadku chalkonów o ograniczonej koplanarności cząsteczki pasmo długofalowe (pasmo 3) * występujące w zakresie 300—320 nm jest związane z absorpcją układu cynamoilowego; szczególnym przypadkiem jest α-fenylo-*cis*-chalkon zawierający układ *trans*-stilbenowy, silnie absorbujący w tym zakresie. Wprowadzenie grupy NO_2 do układu benzoilowego przejawia się w widmie chalkonu batochromowym przemieszczeniem pasma środkowego i zwiększeniem jego intensywności (układ *p*-nitrobenzoilowy) [5].

W tablicy 2 porównaliśmy widma UV obu izomerów 4'-nitro-α-fenylochalkonu z widmami innych chalkonów.

Konfigurację *cis* przypisujemy izomerowi żółtemu 4'-nitro-α-fenylochalkonu o t.t. 105—108°, którego widmo UV zawiera jedno bardzo intensywne pasmo 272 nm (ε 28400). Sądzimy, że pasmo to powstało przez nałożenie się absorpcji dwóch niezależnie absorbujących chromoforów: *p*-nitrobenzoilowego i *trans*-stilbenowego, co jest uzasadnione bliskością zakresów ich absorpcji (w widmie α-fenylo-*cis*-chalkonu obserwuje się jedynie częściowe nałożenie pasm obu absorbujących chromoforów [3], ponieważ układ benzoilowy absorbuje przy krótszych falach niż układ p-nitrobenzoilowy).

Konfigurację *trans* przypisujemy izomerowi bezbarwnemu 4'-nitro-α-fenylochalkonu o t.t. 152—153°, którego widmo UV składa się z pasma o maksimum 267 m (ε 22600) oraz wyraźnego przegięcia na krzywej w zakresie 300—305 nm (ε ok. 14000). Sądzimy, że pasmo 267 nm należy przypisać absorpcji przez chromofor *p*-nitrobenzoilowy. Absorpcja układu *trans*-cynamoilowego przejawia się w widmie przegięciem na krzywej ok.

---

* W widmach niektórych płaskich chalkonów występują trzy pasma, które Walker i Young [5] nazywają pasmami 1, 2 i 3, zaś Black i Lutz [3,4] — pasmami krótkofalowym, środkowym i długofalowym. W przypadku 4'-nitro-α-fenylochalkonów oraz α-fenylochalkonów pasma krótkofalowego (pasma 1) nie obserwuje się.

Tablica 2 — Table 2

Widma absorpcji w ultrafiolecie niektórych chalkonów

UV absorption spectra of some chalcones

Związek — Compound	Pasmo 2* Band 2		Pasmo 3* Band 3		Literatura Reference
	λ_{max} (nm)	ε	λ_{max} (nm)	ε	
trans-Chalkon	227,5	9800	307,5	24300	4
cis-Chalkon	250	13700	295	8900	4
4'-Nitro-*trans*-chalkon	268	17000	321	20000	5
α-Fenylo-*trans*-chalkon	255	15100	300 — — 302,5	13700	3
α-Fenylo-*cis*-chalkon	260	24600	280	22900	3
4'-Nitro-α-fenylo-trans-chalkon	267	22600	300—305 (przeg)	14000	*
4'-Nitro-α-fenylo-*cis*-chalkon	272	28400			**

* Patrz dopisek na str. 551 — See footnote on page 551.

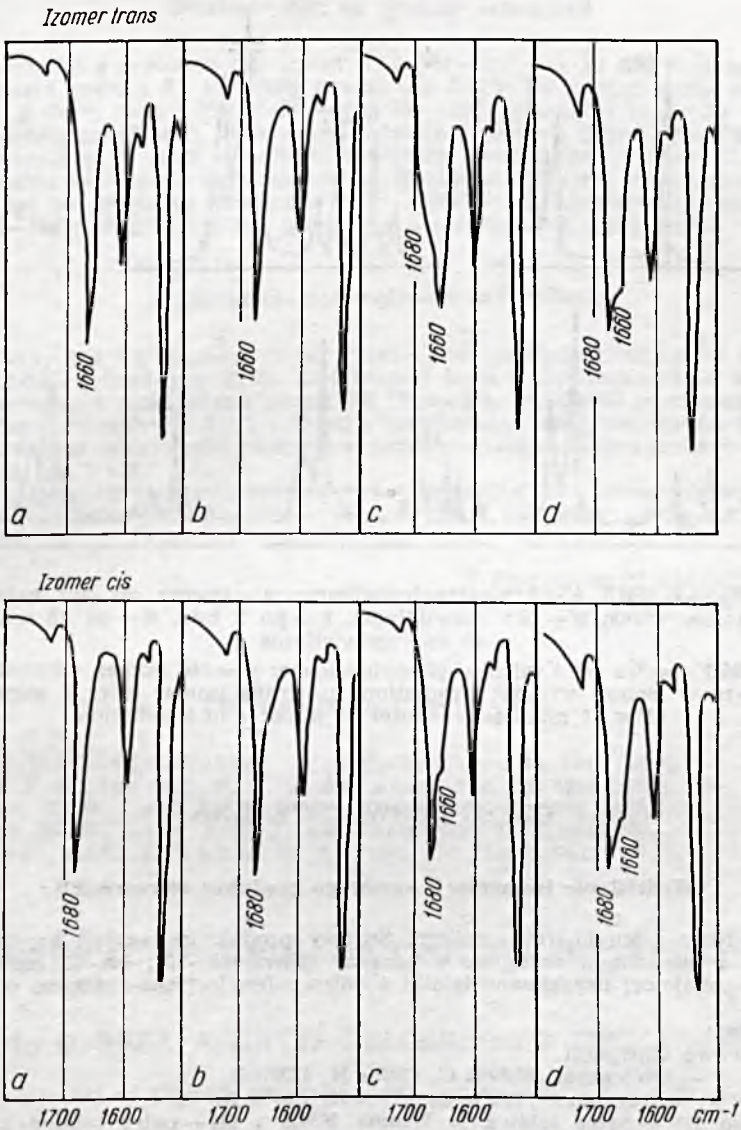
** Widma zmierzone przez nas — Spectra measured by the authors.

300—305 nm; słabe wykształcenie tego pasma przypisujemy zakłóceniu płaskości układu przez pierścień benzenowy w pozycji α (w widmie α-fenylo-*trans*-chalkonu [3]) pasmo długofalowe jest również mniej intensywne niż pasmo środkowe; lepsze rozdzielenie obu pasm uzasadnia większa różnica w zakresach absorpcji układu benzoilowego i cynamoilowego niż układu *p*-nitrobenzoilowego i cynamoilowego).

Porównanie częstości drgań rozciągających grupy C=O w widmach IR obu izomerów 4'-nitro-α-fenylochalkonu (tablica 1) potwierdza przyjętą przez nas ich konfigurację. Sprzężenie w układzie cynamoilowym w przypadku izomeru *trans* zwiększa polaryzację grupy karbonylowej, co powoduje zmniejszenie częstości jej drgań rozciągających. Przez analogię do α-fenylochalkonu [8] należy sądzić, że w cząsteczce o konfiguracji *cis* grupa *p*-nitrobenzoilowa jest skręcona w stosunku do płaszczyzny wiązania C=C, zatem sprzężenie w układzie cynamoilowym jest znacznie mniej efektywne.

Izomery geometryczne chalkonów pod wpływem naświetlania ulegają izomeryzacji prowadzącej do stanu równowagi [8,4]. Naświetlanie roztworów alkoholowych izomerów *cis* i *trans* 4'-nitro-α-fenylochalkonu w atmosferze powietrza prowadziło jednak do powstawania złożonej mieszaniny produktów, których nie identyfikowaliśmy. Natomiast naświetlanie w roztworze dioksanu i w atmosferze argonu powodowało szybką izomeryzację i jak wskazywała chromatografia cienkowarstwowa jedynymi produktami były oba izomery. Zmierzyliśmy zatem widma NMR i IR (zakres absorpcji C=O) świeżo przygotowanych roztworów *cis*- i *trans*-4'-nitro-α-fenylochalkonu w dioksanie oraz widma tych roztworów po 2, 15 i 55 min naświetlania (rys. 1 i 2).

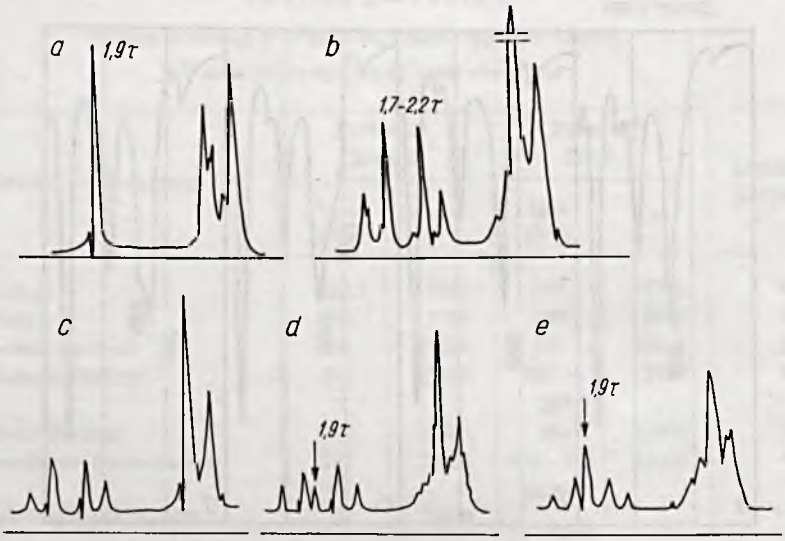
Przemianę izomeru *trans* w *cis* można śledzić obserwując pojawianie się sygnału 1,9τ w widmie NMR oraz pasma absorpcji grupy C=O (1680 cm^{-1}) w widmie IR. Po 2 min naświetlania ilość izomeru *cis* jest zbyt mała, aby zarejestrowały ją widma NMR i IR (na chromatogramie



Rys. 1. Widma IR 4'-nitro-α-fenylochalkonu w dioksanie: *a* — bez naświetlania, *b* — po 2 min, *c* — po 15 min, *d* — po 55 min naświetlania

Fig. 1. IR spectra of 4'-nitro-α-phenylchalcone in dioxane: *a* — without irradiation, *b* — after 2 minutes, *c* — after 15 minutes, *d* — after 55 minutes of irradiation

cienkowarstwowym widoczna jest już słaba plama pochodząca od izomeru *cis*). Po 15 min naświetlania w widmie NMR jest wyraźnie widoczny sygnał 1,9τ charakterystyczny dla izomeru *cis*; również pasmo grupy C=O w widmie IR jest wyraźnie poszerzone od strony większych częstości. Zmiany w widmach po 55 min naświetlania wskazują na znaczny już stopień izomeryzacji. Analogicznie można obserwować przemianę izomeru *cis* w *trans* (rys. 1).



Rys. 2. Widma NMR 4′-nitro-α-fenylochalkonu: *a* — izomer *cis* bez naświetlania, *b* — *e* — izomer *trans*: b — bez naświetlania, *c* — po 2 min, *d* — po 15 min, *e* — po 55 min naświetlania

Fig. 2. NMR spectra of 4′-nitro-α-phenylchalcone: *a* — *cis* isomer without irradiation; *b* — *trans* isomer without irradiation, *c* — *trans* isomer after 2 minutes, *d* — after 15 minutes, *e* — after 55 minutes of irradiation

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wydzielanie izomerów z surowego produktu retrogresji [1)]

a. 4′-Nitro-α-fenylo-*trans*-chalkon. Surowy produkt retrogresji krystalizowano najpierw w etanolu, a następnie z benzyny (t.wrz. 60—80°; ok. 40 cm³ na 1 g). W temp. pokojowej uzyskiwano igiełki 4′-nitro-α-fenylo-*trans*-chalkonu o t.t. 152—153°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{15}O_3N$

— Obliczono: 76,59% C, 4,56% H, 4,26% N;
otrzymano: 76,52% C, 4,77% H, 4,59% N.

Widmo UV — patrz tablica 1. Widma NMR i IR — patrz tablica 2. C.cząst. (Rast) : 320. Chromatografia cienkowarstwowa: R_f ok. 0,25.

b. 4′-Nitro-α-fenylo-*cis*-chalkon. Przesącz po krystalizacji z etanolu rozcieńczono wodą i wydzielony osad (mieszanina obu izomerów) krystalizowano z benzyny (t.wrz. 60—80°, ok. 40 cm³ na 1 g). Po ochłodzeniu w lodówce początkowo wypadała mieszanina obu izomerów, którą oddzielono, a po kilku godzinach zaczynały wydzielać się powoli żółte kryształy 4′-nitro-α-fenylo-*cis*-chalkonu o t.t. 105—108° *.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{15}O_3N$

— Obliczono: 76,59% C, 4,56% H, 4,26% N;
otrzymano: 76,33% C, 4,76% H, 4,35% N.

Widmo UV — patrz tablica 1. Widma NMR i IR — patrz tablica 2. Chromatografia cienkowarstwowa: R_f ok. 0,4.

---

* W ten sposób tylko raz udało się uzyskać czysty izomer *cis*. Zwykle obok żółtych kryształów wydzielały się również bezbarwne igiełki izomeru *trans*.

Działanie HBr na produkt retrogresji

Roztwór 0,5 g produktu retrogresji o t.t. 151—152° [1]) w 25 cm³ dioksanu (cz.d.a.) wytrząsano 4 godz. z 2,5 cm³ HBr (t.wrz. 123—124°). Po rozcieńczeniu wodą uzyskano 0,48 g (96%) żółtych kryształów o t.t. 96—133° (mieszanina izomerów *cis* i *trans* 4'-nitro-α-fenylochalkonu), które krystalizowano z benzyny (t.wrz. 80—90°). Pierwsza frakcja uzyskana w temp. pokojowej zawierała głównie izomer *trans*. Z przesączu po oziębieniu w lodówce uzyskano drugą frakcję zawierającą mieszaninę obu izomerów, zaś po zatężeniu otrzymano żółte kryształy 4'-nitro-α-fenylo-*cis*-chalkonu o t.t. 105—108°; produkt ten był identyczny z otrzymanym poprzednio.

Izomeryzacja pod wpływem naświetlania

Roztwory 100 mg izomeru *cis* lub *trans*-4'-nitro-α-fenylochalkonu w 2 cm³ dioksanu (cz.d.a., gotowany z KOH, destylowany znad sodu) umieszczone w probówkach kwarcowych naświetlano lampą UV (Famed-1, typ L8/59) w atmosferze czystego argonu. Po upływie 2, 15 i 55 min naświetlania mierzono widma NMR i IR tych roztworów oraz wykonywano ich chromatogramy cienkowarstwowe. Wyniki podano na rys. 1 i 2.

Chromatografię cienkowarstwową wykonywano na żelu krzemionkowym G stosując do rozwijania układ benzen — benzyna 3:2 i wywołując chromatogramy parami jodu.

Otrzymano 16.XII.1967
(w ostatecznej redakcji 29.XI.1970).

LITERATURA CYTOWANA

1. Buza D., Gryff-Keller A., *Roczniki Chem.*, **43**, 1945 (1969).
2. Lutz R. E., Jordan R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4090 (1950).
3. Black W. B., Lutz R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5990 (1953).
4. Black W. B., Lutz R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5134 (1955).
5. Walker E. A., Young J. R., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2041.

GEOMETRICAL ISOMERISM OF 4'-NITRO-α-PHENYLCHALCONE

by D. BUZA, A. GRYFF-KELLER, and S. SZYMAŃSKI

Department of Organic Chemistry, Polytechnical University, Warszawa

Two geometrical isomers of 4'-nitro-α-phenylchalcone: the colourless one, m.p. 152—153°C and the yellow one, m.p. 105—108°C were isolated and characterized by NMR, IR and UV spectra.

The assignment of *trans* configuration of the colourless form and of *cis* configuration of the yellow one was made on the basis of a comparison of their UV spectra with the UV spectra of related compounds. We suppose that in the spectrum of colourless isomer the band at 267 nm (ε 22600) is due to the absorption of *p*-nitrobenzoyl system and the shoulder at 300—305 nm (ε 14000) to the *trans*-cinnamoyl system. The spectrum of the yellow isomer shows one strong band (λ_{max} 272 nm, ε 28400) arising probably from the overlapping absorption of the *p*-nitrobenzoyl and the *trans*-stilbene chromophores.

The isomerization of both isomers during the UV irradiation of their dioxane solutions under argon was observed by NMR and IR techniques.