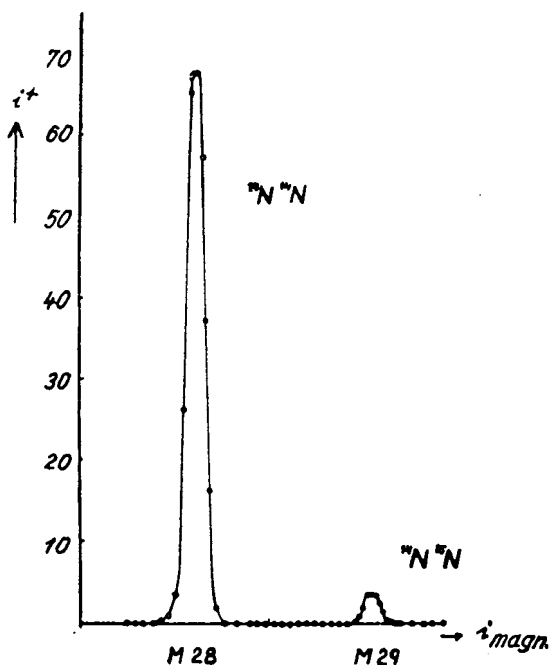


Meßergebnisse.

Von jeder Stickstoffprobe wurden mehrere Meßreihen an verschiedenen Tagen durchgeführt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:



Abbild. 4. Spektrogramm d. Stickstoffprobe W I b.

Probe*)	$^{14}\text{N} : ^{15}\text{N}$	% ^{15}N
Merksubstanz	22.0	4.35 ± 0.05
K I a	70.8	1.39 ± 0.01
K II a	68.8	1.43 ± 0.01
W I a	68.5	1.44 ± 0.02
W I b	36.4	2.68 ± 0.03
K III b	27.2	3.54 ± 0.03
K W	44.2	2.21 ± 0.02

*) 2 Proben wurden immer abwechselnd ausgemessen und zwischendurch wurde zur Kontrolle eine bereits früher gemessene Probe wiederholt. Die angegebenen Fehlergrenzen sind nicht die mittleren quadratischen Fehler, sondern ungefähr das 3-fache dieses Wertes. Auf diese Weise ist unkontrollierbaren kleinen systematischen Fehlern Rechnung getragen.

In Abbild. 4 ist ein „Spektrogramm“ der Probe W I b dargestellt. Beide Ionenströme sind hier mit gleicher Empfindlichkeit des Röhrenelektrometers gemessen.

Als Beispiel für die Genauigkeit der Messungen sind nachstehend die Daten der Meßreihe am Stickstoff aus Probe K I a angegeben: $^{28}\text{N} : ^{29}\text{N} = 34.9; 35.1; 35.9; 35.5; 35.1; 35.0; 35.7; 35.8; 35.6; 35.5$ (Mittel 35.4).

Frl. L. Wirth und Frl. H. Fremerey danken wir sehr für die eifrige Mithilfe.

10. Hans Brockmann und Hermann Junge: Über Benzopyryliumverbindungen, II. Mittel.*): Acylierung und Methylierung.

[Aus dem Institut für Organ. Chemie und Biochemie der Reichsuniversität Posen.]
(Eingegangen am 8. November 1943.)

Bei der Bearbeitung der „Drachenblut“-Farbstoffe Dracorubin¹⁾ und Dracorhodin²⁾, die nach unseren Befunden 2-Phenyl-benzopyryliumderivate sind, wurde auch ihre Acylierung und Methylierung untersucht. Dabei haben wir diese Reaktionen zum Vergleich bei einigen einfachen Vertretern der 2-Phenyl-benzopyrylium-Reihe durchgeführt. Als Modellsbstanz wählten wir zunächst das gut kristallisierende und in seinen Absorptions-

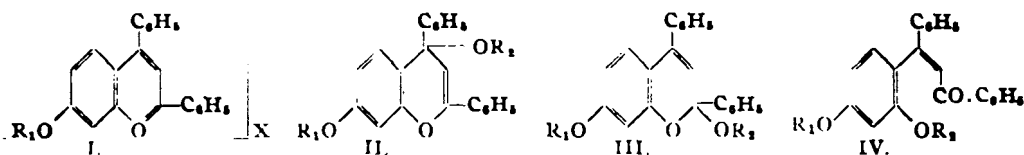
*) I. Mittel.: B. 76, 1028 [1943].

¹⁾ H. Brockmann u. R. Haase, B. 69, 1950 [1936]; 70, 1733 [1937].

²⁾ H. Brockmann u. H. Junge, B. 76, 751 [1943].

banden dem Dracorubin ähnliche Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] (V), über dessen Acylierung Angaben vorlagen, die uns der Nachprüfung bedürftig erschienen. Sein Chlorid (Ia) läßt sich durch Kondensation von Resorcin mit Dibenzoylmethan bei Gegenwart von $\text{HCl}^3)$, oder nach einem neueren Verfahren⁴⁾ aus Resorcin, Benzoylacetophenon und Chloranil in guter Ausbeute gewinnen. Das nach der zweiten Methode dargestellte Chlorid und seine Anhydrobase enthalten, wie wir fanden, stets Chloranilhydrochinon, das sich nur sehr schwer durch Umkrystallisieren, leicht dagegen durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd entfernen läßt. Die Reinigung durch Krystallisation ist schwierig, weil Chloranilhydrochinon mit der Anhydrobase eine Additionsverbindung $2\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$ bildet, die aus der rohen Base in prächtigen roten Nadeln abgetrennt werden kann. Die gleiche Verbindung scheidet sich ab, wenn man alkoholische Lösungen der beiden Komponenten zusammengibt. Auch mit verschiedenen Lösungsmitteln bildet die Base schön krystallisierte Additionsverbindungen.

Von Bülow³⁾ ist angegeben, daß aus der Anhydrobase mit Acetanhydrid, Eisessig und Natriumacetat ein rotes Diacetat IIe, bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann eine rote Dibenzoylverbindung IIf und mit Methyljodid ein farbloser Dimethyläther IIg entsteht. Zweifelhaft erschien uns an diesen Angaben die rote Farbe der Diacylderivate, die ebenso wie der Dimethyläther farblos sein müßten. Die Nacharbeitung ergab dann auch, daß rote Acylderivate nicht existieren. Bei der Acetylierung nach Bülow wurde stets unveränderte Anhydrobase zurückerhalten⁵⁾, und bei der Benzoylierung bekamen wir ein rotes, krystallisiertes Produkt mit den von Bülow angegebenen Eigenschaften und Analysenwerten, das sich aber als Gemisch aus methanolhaltiger Base und Benzoesäure erwies. Als Benzoylierungs-



a) $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Cl}$

b) $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{.CO}$; $\text{X} = \text{SO}_4$

c) $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$; $\text{X} = \text{Cl}$

d) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}$

e) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{.CO}$

f) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$

g) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$

h) $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$

i) $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$; $\text{R}_2 = \text{H}$

k) $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$

l) $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{.CO}$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$

m) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$

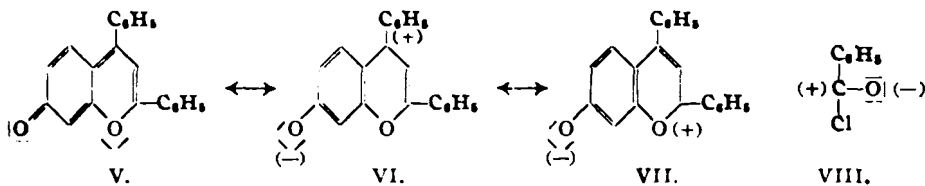
n) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{.CO}$

o) $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{.CO}$; $\text{R}_2 = \text{H}$

p) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}$

q) $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$

r) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}$



³⁾ C. Bülow u. W. v. Sicherer, B. 84, 2368 [1901].

⁴⁾ R. Robinson u. J. Walker, Journ. chem. Soc. London 1984, 1435.

⁵⁾ Wahrscheinlich hat in dem Produkt von Bülow Anhydrobase mit Krystalllösungsmittel vorgelegen. Leider ist nicht angegeben, aus welchem Lösungsmittel umkrystallisiert wurde.

produkt faßten wir eine farblose, krystallisierte Verbindung $C_{29}H_{32}O_4$, in welcher der 7-Benzoyloxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-methyläther vorliegt, dem entweder Formel IIh oder IIIh zukommt. Er läßt sich auch aus der Anhydrobase mit Pyridin-Benzoylchlorid gewinnen, wenn bei der Aufarbeitung Methanol verwendet wird.

Beim Auflösen in wäßrigem Alkali geht die Anhydrobase zum Teil in die Anionen des Pyranols IIm bzw. IIIIm, zum Teil in das Chalkon IVm über, dessen Ionen für die gelbrote Farbe der Lösung verantwortlich sind⁶⁾. Aus den Pyranol-Ionen bildet sich bei der Benzoylierung das Benzoylpyranol IIi oder IIIi, das bei der Aufarbeitung mit Alkohol mit der für Pyranole charakteristischen Leichtigkeit in den Pyranoläther übergeht. Aus den Chalkon-Ionen kann das gleiche Reaktionsprodukt entstehen, denn aus sterischen Gründen reagiert bei ihnen vorzugsweise die *p*-OH-Gruppe mit dem Benzoylchlorid. Aus dem so entstandenen Monobenzoylchalkon bildet sich bei der Aufarbeitung unter Ringschluß leicht das Pyranol und daraus bei Gegenwart von Methanol der Benzoylpyranolmethyläther (IIh, IIIh). Die Umsetzung der Anhydrobase mit Benzoylchlorid in Pyridin läßt sich auffassen als eine Addition des Benzoylchlorids in seiner mesomeren Grenzform VIII an die mesomere Grenzform VI bzw. VII der Anhydrobase, wobei das Benzoylchlorid sich mit seiner Oktettlücke an ein einsames Elektronenpaar des C_7 -Sauerstoffatoms der Anhydrobase anlagert und durch Abspaltung von Cl-Ion das Benzoyloxy-diphenyl-benzopyryliumkation entsteht. Bei der Aufarbeitung mit Bicarbonat und Methanol bildet sich dann der Äther (IIh bzw. IIIh).

Während auf diesen beiden Wegen ein Monoacyl-Derivat entsteht, lassen sich mit Acetanhydrid zwei Säurereste einführen. Wir erhielten zwei Diacetylverbindungen $C_{25}H_{20}O_5$; die eine (α -Diacetat) aus der Anhydrobase oder ihrem Chlorid⁷⁾ mit Acetanhydrid-Pyridin in schwach gelben, am Licht bald rot werdenden Nadeln vom Schmp. 120°, die andere (β -Diacetat) durch Kochen der Base mit Acetanhydrid in farblosen Krystallen vom Schmp. 167°. Durch Alkali oder Säure kann aus beiden die Anhydrobase zurückerhalten werden, und zwar verläuft die Verseifung des α -Diacetats schneller als die des β -Diacetats. Für die beiden Acetate kommen drei Formulierungen in Frage, als Pyranoldiacetate IIe und IIIe und als Chalkondiacetat IVe. Wie die beiden Diacetate diesen Formeln zuzuordnen sind, konnte auch mit Hilfe des Absorptionsspektrums nicht entschieden werden. Die Bildung der Pyranoldiacetate läßt sich als Addition von Acetanhydrid (als Acetylacetat) an das chinoide System der Anhydrobase in der mesomeren Grenzform VI bzw. VII formulieren, wobei das Acetyl an den C_7 -Sauerstoff und der Acetatrest an C_2 bzw. C_4 tritt.

Die angeführten Ergebnisse stimmen völlig mit unseren Befunden am Dracorhodin überein⁸⁾, bei dem wir mit Benzoylchlorid und Pyridin Benzoyl-dracorhodin-carbinoläther, mit Acetanhydrid ein Diacetylderivat erhielten, das wir als Dracorubin-carbinol-diacetat formuliert haben⁹⁾.

⁶⁾ In absol. alkohol. Lauge löst sich die Anhydrobase farblos. Hier sind keine Chalkon-Ionen vorhanden, weil an Stelle des Pyranols dessen Äther gebildet wird, der alkalibeständig ist. ⁷⁾ Aus dem Chlorid entsteht mit Pyridin die Anhydrobase.

⁸⁾ H. Brockmann u. H. Junge, B. 76, 757 [1943].

⁹⁾ Das aber auch ein Chalkondiacetat sein kann, worauf wir in unserer Arbeit, B. 76, 754, [1943], Anm. 6, nicht hingewiesen haben.

Acetyliert man die Anhydrobase V mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure, so reagiert das zunächst gebildete Sulfat (Ia; $X = SO_4$) mit seiner OH-Gruppe unter Bildung von Ib, das ausfällt, wenn man das Reaktionsgemisch mit Äther versetzt. Arbeitet man in der üblichen Weise mit Natriumbicarbonat auf, so entsteht aus dem Salz das 7-Acetoxy-carbinol IIo bzw. IIIo und daraus mit Alkohol der Carbinoläther. Ein viertes Acetylprodukt, farblose Nadelchen vom Schmp. 165°, gewannen wir in geringer Ausbeute beim Kochen der Anhydrobase mit Acetanhydrid und Natriumacetat. In ihm liegt vielleicht das Acetylderivat eines aus zwei Molekülen Pyranol gebildeten Dipyryläthers vor.

Die Angaben Bülow's⁸⁾ über die Methylierung der Base V mit Methyljodid konnten wir bestätigen. Den dabei gebildeten Dimethyläther erhielten wir auch durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton sowie mit Diazomethan in Äther. Da die Anhydrobase keine OH-Gruppe enthält, wird sie von alkohol- und wasserfreier äther. Diazomethanlösung nicht methyliert. Erst wenn Wasser oder Alkohol zugegen ist, tritt Umsetzung ein, weil sich nun ein Gleichgewicht zwischen Anhydrobase und Pyranol bzw. Pyranoläther einstellt, aus dem das Pyranol bzw. sein Äther durch Methylierung der C₇-OH-Gruppe entfernt wird. Arbeitet man mit Dimethylsulfat oder Methyljodid bei Gegenwart von Wasser oder mit Diazomethan in feuchtem Äther, so bildet sich das 7-Methoxy-pyranol, das bei Behandlung mit Methanol in den Dimethyläther übergeht, für den die Formeln IIg und IIIg zur Diskussion stehen. Das amorphe 7-Methoxy-pyranol ließ sich durch Acetanhydrid in das Acetylderivat überführen, für das die Formeln II n bzw. III n oder IV n in Frage kommen.

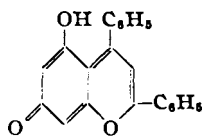
Die 7-Methoxy-, 7-Acetoxy- und 7-Benzoyloxy-pyranoläther lassen sich, wie für Pyranoläther charakteristisch, durch Säuren außerordentlich leicht in die entsprechenden Pyryliumsalze überführen, von denen einige im Versuchsteil beschrieben sind. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol werden sie teilweise in die entsprechenden Äther zurückverwandelt. Das 7-Methoxy-2,4-diphenyl-benzopyryliumchlorid bildet mit überschüssiger Salzsäure eine ätherlösliche Additionsverbindung. Bemerkenswert ist, daß das 7-Methoxychlorid Id beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von Methylchlorid in die Anhydrobase übergeht.

Während aus den ätherischen Lösungen der Pyranoläther mit Säuren sofort die entsprechenden Pyryliumsalze ausfallen, ist das beim α - und β -Diacetat sowie bei der Acetylverbindung des 7-Methoxy-pyranols (II n oder III n) nicht der Fall.

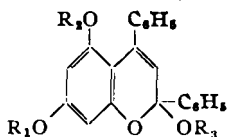
Das in der wäßrig-alkalischen Lösung der Anhydrobase vorhandene Chalkon IV m ließ sich durch Methylierung mit Dimethylsulfat nachweisen, wobei wir neben unveränderter Anhydrobase und 7-Methoxy-pyranol (II p, III p) eine Verbindung $C_{21}H_{15}O_3(OCH_3)$ in orangefarbenen Kristallen erhielten. In dieser mit dem 7-Methoxy-pyranol II p oder III p isomeren Verbindung, die sich in Alkalicarbonat gelb löst, muß ein Monomethoxychalkon der Formel IV q vorliegen, in dem das orthoständige Hydroxyl methyliert ist. Denn beim Erwärmen mit Perchlorsäure bildet sich kein Methoxybenzopyryliumperchlorat, was bei freier orthoständiger OH-Gruppe der Fall sein müßte. Zweifellos entsteht bei der Methylierung auch das Monomethoxychalkon mit freier orthoständiger OH-Gruppe (IV p) sowie das Dimethoxychalkon (IV g). Das Monomethoxychalkon wurde nicht gefaßt, weil es bei

der Aufarbeitung unter Ringschluß in das 7-Methoxy-pyranol (IIIp oder IIp) übergeht, und das Dimethoxychalkon ist offenbar in der reichlich anfallenden öligen Fraktion des Ansatzes enthalten.

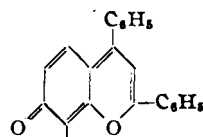
Der leichte Übergang vom Pyranol ins Chalkon und umgekehrt wird besonders deutlich beim 7-Methoxy-pyranol, das in 2-n. Na_2CO_3 unlöslich ist, sich aber in *n*-NaOH gelb löst. In dieser Lösung kann es nur als Monomethoxychalkon IVp vorliegen. Dieses läßt sich durch Natronlauge als farbloses, krystallisiertes, in Wasser gelb lösliches Natriumsalz abscheiden. Leitet man in seine Lösung CO_2 , so fällt das Pyranol in farblosen Flocken aus. In alkoholischem Alkali löst sich das 7-Methoxy-pyranol farblos, ein Zeichen, daß hier kein Chalkon gebildet wird. Das hat seinen Grund offenbar darin, daß in Alkohol das Pyranol sogleich in den Äther übergeht, dessen Ring gegen Alkali beständig ist. 7-Methoxy-benzopyranolmethyläther IIg bzw. IIIg ist in wäßriger Natronlauge auch beim Erhitzen unlöslich.



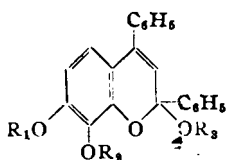
IX.



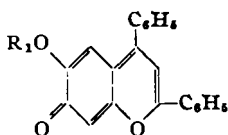
X.



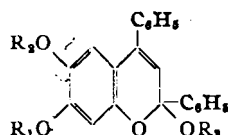
XI.



XII.



XIII.



XIV.

- a) $\text{R}_1 = \text{H}$
 b) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}$; $\text{R}_3 = \text{CH}_3$
 c) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$
 d) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$; $\text{R}_3 = \text{CH}_3$
 e) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}$
 f) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$
 g) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$

Wir haben zur Ergänzung der geschilderten Versuche die Acylierung und Methylierung auch noch an drei Oxyderivaten der Base V durchgeführt, und zwar am Anhydro-[5.7-dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] (IX) und dessen beiden Isomeren XIa und XIIIa. Aus IX erhielten wir mit Pyridin und Acetanhydrid ein farbloses, krystallisiertes Triacetat $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_7$ ¹⁰). Über seine Bildungsweise und Konstitution (Carbinoltriacetat oder Chalkonacetat) gilt dasselbe wie für das Acetat der Base V. Der Versuch, in Analogie zu dem zweiten Diacetat von V ein entsprechendes zweites Triacetat durch Kochen von IX mit Acetanhydrid-Natriumacetat zu gewinnen, führte nicht zu einheitlichen Produkten. Umsetzung der Base IX mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure gab bei der Aufarbeitung mit Bicarbonat und Methanol den in farblosen Nadelchen krystallisierenden Diacetoxy-pyranol-methyläther Xb, der mit Perchlorsäure in das Perchlorat übergeführt wurde. Bei der Benzoylierung mit Benzoylchlorid-Pyridin entstand eine farblose, krystallisierte Tribenzoylverbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3$. In Analogie zur Base V

¹⁰) Das dunkelbraune krystallisierte Produkt, das Bülow (B. 34, 3916 [1902]) aus IX mit Eisessig, Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten und als Triacetat formuliert hat, konnten wir auch gewinnen. Es ist nicht einheitlich und möglicherweise ein Gemisch aus Monoacetat, Anhydrobase und Triacetat, jedenfalls kein reines Triacetat.

hätte man hier die Bildung eines 2.4-Diphenyl-5.7-dibenzoyl-benzopyranol-äthers Xd erwarten sollen. Ob in unserer Verbindung das Tribenzoylderivat des Pyranols Xe oder des durch Ringöffnung entstandenen Chalkons vorliegt, ist noch nicht entschieden. Methylierung von IX mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton lieferte das 5.7-Dimethoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol, das als Perchlorat in hellroten Nadelchen isoliert wurde.

Die Anhydrobase XIa, bisher nur als amorphes dunkelblaues Pulver bekannt, gewannen wir in dunkelvioletten Nadelchen vom Schmp. 269°. Mit Acetanhydrid-Pyridin ließ sie sich in ein farbloses, kristallisiertes Triacetylderivat überführen, für das Formel XIIe in Frage kommt, in dem aber auch ein Triacetylchalkon vorliegen kann. Methylierung mit Diazomethan in Alkohol-Äther lieferte das Dimethoxypyranol, das als Perchlorat in gelbroten Nadelchen abgeschieden wurde. In trockenem Äther wurde nur die OH-Gruppe an C₈ methyliert, da, wie oben (Base V) geschildert, die CO-Gruppe der Anhydrobase bei Abwesenheit von Wasser oder Alkohol mit Diazomethan nicht reagiert. Das 8-Monomethoxy-Derivat XIg wurde als kristallisiertes Pikrat isoliert.

Base XIIIa lieferte mit Diazomethan in Methanol den farblosen 6.7-Dimethoxy-pyranolmethyläther XIVf. Mit Diazomethan in trockenem Chloroform-Äther bildete sich das in roten Nadelchen kristallisierte 6-Monomethoxy-Derivat XIIIg.

Frl. I. Eckhardt danken wir für unermüdliche Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche.

Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] (V). Die aus dem nach Robinson¹¹⁾ dargestellten Chlorid mit Natriumacetat erhaltene kristallisierte Anhydrobase vom Schmp. 180—196° konnte weder durch Umkristallisieren noch durch Ausschütteln der Chloroform- oder Benzollösung mit Lauge oder Carbonat völlig von Chloranilhydrochinon befreit werden. Mit wenig siedendem Benzol behandelt, hinterließ das Rohprodukt einen Rückstand, aus dem durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol das Additionsprodukt mit Chloranilhydrochinon in roten Nadeln vom Schmp. 180—186° erhalten wurde.

$2C_{21}H_{14}O_3 \cdot C_6H_2O_4Cl_4$. Ber. C 68.25, H 3.58.

Gef. „ 68.28, „ 3.75 (Präparat aus Rohbase)

„ 68.25, „ 3.57 (Präparat aus gesättigten Lösungen der Komponenten).

Zur Abtrennung des Chloranils Benzollösung der Base durch eine Säule von Aluminiumoxyd III oder IV¹²⁾ gegossen. Farbstoff wird als breite rote Zone adsorbiert. Aus dem durch Nachwaschen mit methanolhaltigem (1—3%) Benzol erhaltenen Filtrat fällt beim Einengen die Anhydrobase in tiefroten Krystallen aus. In Pyridin, Eisessig, Chloroform und Methanol gut, in Äther mäßig und in Petroläther nicht löslich. Absorptionsbanden in Benzol (Gitter-Meßspektroskop): 575, 529, 491, 459 μ .

Aus Benzol: Granatrote Krystalle, zerfallen oberhalb 100° zu einem roten Pulver vom Schmp. 211°.

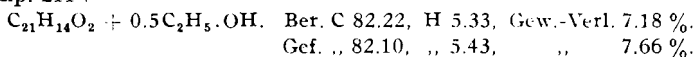
$C_{21}H_{14}O_3 + C_6H_6$. Ber. C 86.14, H 5.33, Gew.-Verl. 20.75 %.

Gef. „ 86.11, „ 5.20, „ 21.04 %.

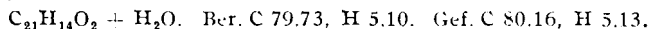
¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 1437.

¹²⁾ H. Brockmann u. H. Schodder, B. 74, 73 [1941].

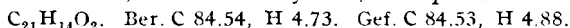
Aus Äthanol: Tiefrote Nadeln, zerfallen von 100—140° zu rotem Pulver vom Schmp. 211°.



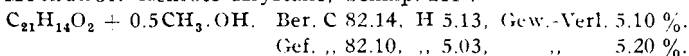
Aus verd. Essigsäure: Rote Nadeln, zerfallen bei 140° zu rotem Pulver vom Schmp. 211°.



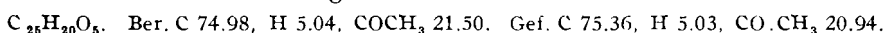
Aus Butanol: Dcrbe, dunkelrote Krystalle, Schmp. 211°.



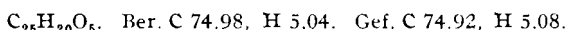
Aus Methanol: Hellrote Krystalle, Schmp. 211°.



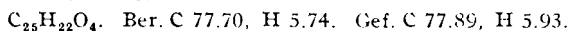
α -Diacetat: 1 g Anhydrobase V in 0.5 ccm Acetanhydrid und (unter Kühlung) 2 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst. Nach 1 Stde. reichlich Äther und etwas Alkohol zugesetzt und mit wäbr. Bicarbonat durchgeschüttelt. Aus der Ätherlösung hellgelbe Nadeln (1.01 g). 1-mal aus Methanol: Schmp. 120°; am Licht Rotfärbung. In Essigester, Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Äther wenig löslich.



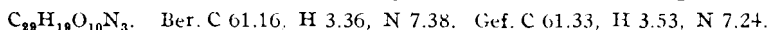
β -Diacetat: 1 g Anhydrobase V wurde mit einer zur Lösung eben ausreichenden Acetanhydridmenge 1 Stde. gekocht, mit wenig heißem Wasser versetzt und in viel kaltes Wasser gegossen. Flocken (1.1 g). 1-mal aus Aceton-Äther farblose Krystalle, Schmp. 167°. In Aceton leicht, in Äther weniger und in Petroläther schwer löslich.



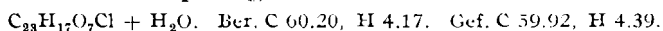
7-Acetoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-äthyläther (II,1 bzw. III, 1): 1 g Anhydrobase in 4 ccm Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 25 Min. gekocht. Auf Zusatz von Äther fiel das gelbe Sulfat des Monoacetats aus, dessen alkohol. Lösung nach Zugabe von wäbr. Bicarbonat ausgeäthert wurde. Rückstand der Ätherlösung gab beim Anreiben gelbliche Krystalle. In Chloroform und Benzol gut, in Äther mäßig und in Alkohol wenig löslich. 1-mal aus Äther-Alkohol schneeweiße, derbe Krystalle, Schmp. 110—112° (0.89 g).



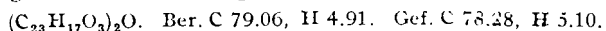
7-Acetoxy-2.4-diphenyl-benzopyrylium-pikrat: Aus der äther. Lösung des Äthers mit Pikrinsäure. Feine, orangefarbene Krystalle. Schmp. 188—191°.



7-Acetoxy-2.4-diphenyl-benzopyrylium-perchlorat: Aus der äther. Lösung des Äthers mit äther. Perchlorsäure. Feine, gelbe Krystalle. Schmp. 120° (bei schnellem Erhitzen Verpuffung).



Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat: 1 g Anhydrobase mit 1 g Natriumacetat in einer zur Lösung ausreichenden Menge Acetanhydrid 1 Stde. gekocht. Aufarbeitung wie beim vorhergehenden Versuch. Amorphes Rohprodukt. Aus Aceton-Äther farblose Nadelchen. 1-mal aus Aceton-Petroläther: Schmp. 165°. In Aceton leicht, in Äther weniger gut und in Petroläther kaum löslich. Mit β -Diacetat (Schmp. 167°) gemischt starke Schmp.-Erniedrigung.



7-Benzoyloxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-äthyläther (IIk bzw. IIIk): Lösung von 1 g Anhydrobase in 2 ccm wasserfreiem Pyridin und

1 ccm Benzoylchlorid, nach 1 Stde. mit wenig Alkohol und reichlich Äther versetzt und mit wäbr. Bicarbonat durchgeschüttelt. Rückstand der Ätherlösung lieferte aus Äthanol-Äther farblose Nadeln (1 g). 1-mal aus Alkohol-Essigester derbe, farblose Krystalle, Schmp. 138°.

$C_{30}H_{24}O_4$. Ber. C 80.34, H 5.39, COC_6H_5 , 23.44 Gef. C 80.46, H 5.43, COC_6H_5 , 23.07.

7-Benzoyloxy-2.4-diphenyl-benzopyrylium-perchlorat: Aus der äther. Lösung des vorstehenden Äthers mit Perchlorsäure. Feine, gelbe Kryställchen. Schmp. 198° (bei schnellem Erhitzen Verpuffung).

$C_{32}H_{20}O_7Cl$. Ber. C 66.87, H 3.81. Gef. C 66.58, H 4.02.

Benzoylierung nach Bülow: 1 g Chlorid I wurde in 5-proz. methanol. NaOH (3 Mol.) anteilweise mit Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt. Die ausgefallenen Flocken lieferten nach Umkrystallisieren aus Äther-Methanol farblose Krystalle von 7-Benzoyloxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-methyläther. Schmp. 112—113°. Aus dem roten Filtrat schied sich bei Zusatz von Wasser rote Nadeln ab, die aus Methanol-Wasser umkrystallisiert der Beschreibung Bülows entsprechen: Rubinrote, grünlich-glänzende Krystalle, die von 110° ab Krystalllösungsmittel und Benzoesäure abgeben, bei 210° schmelzen und mit der Anhydrobase keine Schmp.-Erniedrigung zeigen.

Methylierung mit Diazomethan: 1 g Anhydrobase in Methanol mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt, ergab nach einigen Stdn. beim Eindampfen farblose Krystalle des 7-Methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-methyläthers IIg oder IIIg. Schmp. 114°¹³⁾, die in säurehaltiger Luft schnell gelb werden.

$C_{32}H_{30}O_5$. Ber. C 80.20, H 5.86, OCH_3 , 18.02. Gef. C 80.16, H 5.91, OCH_3 , 18.20.

Entmethylierung: Durch 1½-stdg. Kochen mit konz. HJ und etwas Phosphor. Das nach Zugabe von Wasser und Natriumacetat ausgefallene Produkt aus Benzol an Al_2O_3 adsorbiert und mit Benzol 1 % Methanol eluiert. Aus dem Eluat rote Krystalle der Anhydrobase. Schmp. 210°.

7-Methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-äthyläther: Durch Methylierung mit Diazomethan in Äthanol. Weiße, seidig-glänzende Nadeln. Schmp. 82°.

7-Methoxy-2.4-diphenyl-benzopyrylium-pikrat: Aus der Alkohollösung des Dimethyläthers mit äther. Pikrinsäurelösung. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 172°.

$C_{31}H_{27}O_5$, $C_8H_7O_2N_3$. Ber. C 62.11, H 3.54, N 7.76, $COCH_3$, 5.73.

Gef. „ 62.00, „ 3.60, „ 7.86, „ „ 6.10.

Die Methoxybestimmungen wurden nach der Methylimi Methode ausgeführt. Bestimmungen nach der gewöhnlichen Methode ergäben zu niedrige werte.

Chlorid: Feine, gelbe Nadelchen, die unscharf von 110° ab schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Perchlorat: Gelbe Nadelchen. Schmp. 233—238°.

7-Methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-acetat (IIIn bzw. IIIIn): Eine Lösung von 300 mg 7-Methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol in Acetanhydrid und Pyridin wurde nach 10 Stdn. in Wasser gegossen. Ausgefallener Niederschlag 2-mal aus Aceton-Äther gab farblose, derbe Platten, Schmp. 168°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, weniger in Äther und Alkohol. Die Ätherlösung gibt mit Pikrinsäure keine Pikrat-Fällung.

$C_{34}H_{30}O_4$. Ber. C 77.40, H 5.41. Gef. C 77.20, H 5.39.

Monomethoxy-chalkon (IVq): 1.6 g Chlorid Ia wurden in 400 ccm 2-proz. Natronlauge anteilweise mit insgesamt 9 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach Ansäuern wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand aus Benzol an Al_2O_3 adsorbiert. Mit Benzol konnte eine gelbe Fraktion durchgewaschen

¹³⁾ Bülow fand für seinen Dimethyläther Schmp. 104°.

werden (I). Eluieren mit Benzol + 0.5% Methanol ergab zuerst ein orange-farbenes (II) und dann ein rotes Filtrat (III). Aus den Rückständen von I und II wurde mit Methanol 7-Methoxy-2,4-diphenyl-benzopyranol-methyläther (60 mg), aus den Mutterlaugen davon mit HClO_4 7-Methoxy-2,4-diphenyl-benzopyrylium-perchlorat (93 mg) abgetrennt.

III ergab neben unveränderter Anhydrobase orangefarbene Krystalle. 1-mal aus Methanol-Wasser: Schmp. 157—158° (220 mg). Mit Perchlorsäure bildete sich beim Erwärmen kein Pyryliumsalz. In 2-n. NaOH mit gelber Farbe löslich, in Äther wenig löslich.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 79.98, H 5.49, OCH_3 9.39. Gef. C 79.91, H 5.54, OCH_3 9.37.

Triacetylderivat des Anhydro-[5,7-dioxy-2,4-diphenyl-benzopyranols]: Lösung von 1 g Anhydrobase IX in 5 ccm Acetanhydrid und 4 ccm Pyridin, nach 1 Stde. mit Äther versetzt und mit Wasser und Bicarbonat geschüttelt. Aus dem Rückstand der violetten Ätherlösung schieden sich rötliche Krystalle ab. 3-mal aus Essigester-Äther farblose Nadelchen, Schmp. 168—170° (350 mg). Leicht löslich in Essigester und Chloroform, wenig löslich in Äther und Alkohol.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_7$. Ber. C 70.73, H 4.84. Gef. C 70.48, H 4.47.

Tribenzoylderivat des Anhydro-[5,7-dioxy-2,4-diphenyl-benzopyranols]: Lösung von 1 g Anhydrobase IX in 4 ccm Pyridin und 2 ccm Benzoylchlorid. Nach 2 Stdn. mit Äther versetzt und mit Wasser und Bicarbonatlösung durchgeschüttelt. Aus dem Äther nach Verdampfen rotes Öl, das beim Reiben mit Methanol und Äther krystallisierte. Nach Waschen mit Äther fast farblose Krystalle (640 mg). 3-mal aus Essigester-Äther, feine hellgelbe Krystalle, Schmp. 189°. Gut löslich in Essigester, weniger in Äther und Alkohol.

$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_7$. Ber. C 78.25, H 4.37, $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 48.91. Gef. C 78.25, H 4.40, $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 49.78.

5,7-Diacetoxy-2,4-diphenyl-benzopyranol-methyläther: 100 mg Anhydrobase IX in 1 ccm Acetanhydrid mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann ebensolange gekocht. Tiefbraune Lösung, gab beim Eingießen in Wasser schmieriges Rohprodukt. 2-mal aus Essigester-Methanol farblose Nadelchen, Schmp. 162—163°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 72.55, H 5.15. Gef. C 72.48, H 5.19.

5,7-Dimethoxy-2,4-diphenyl-benzopyrylium-perchlorat: 1) Anhydrobase mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton in der üblichen Weise methyliert. Reaktionsprodukt mit Perchlorsäure: Hellrote Nadelchen. 1-mal aus Eisessig: Schmp. 255°.

2) 5 g Phloroglucindimethyläther mit 5 g Dibenzoylmethan in Eisessig mit HCl kondensiert. Durch Zusatz von Äther und Perchlorsäure 9.45 g Perchlorat:

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{Cl}$. Ber. C 62.38, H 4.32, Cl 8.01. Gef. C 61.83, H 4.24, Cl 8.10.

Anhydro-[7,8-dioxy-2,4-diphenyl-benzopyranol] (XIa): Aus dem Chlorid in Methanol mit Natriumacetatlösung in dunkelvioletten feinen Nadelchen. 1-mal aus Methanol-Wasser: Schmp. 269°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 80.24, H 4.49. Gef. C 80.21, H 4.57.

Triacetylderivat von Base XIa: 1 g Anhydrobase XIa in 9 ccm Acetanhydrid und 5 ccm Pyridin. Nach 12 Stdn. kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Zugabe von Wasser hellrosa Flocken. 1-mal aus Aceton-Äther derbe, farblose Krystalle. Schmp. 161°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_7$. Ber. C 70.73, H 4.84. Gef. C 70.65, H 4.83.

Bei einem anderen Ansatz wurden derbe, gelbe Kryställchen erhalten. Aus Äther-Alkohol, dann aus Aceton-Alkohol: Schmp. 123°. In Aceton leicht, in Äther mäßig und in Alkohol wenig löslich.

$C_{27}H_{11}O_7$. Ber. C 70.73, H 4.84. Gef. C 71.02, H 4.80.

7.8-Dimethoxy-2.4-diphenyl-benzopyrylium-perchlorat: 1 g Anhydrobase XIa in Methanol mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt; nachdem das Reaktionsgemisch hell geworden, eingengt. $HClO_4$ fällt das Perchlorat, gelbrote Nadelchen. 1-mal aus Methanol unter Zusatz von $HClO_4$: Schmp. 184°.

$C_{27}H_{11}O_7Cl$. Ber. C 62.38, H 4.32. Gef. C 62.11, H 4.44.

7-Oxy-8-methoxy-2.4-diphenyl-benzopyrylium-pikrat: 500 mg Anhydrobase XIa wurden in trockenem Chloroform mit trockner äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Nach 24 Stdn. war die anfangs blauviolette Lösung rotviolett geworden. Ihr Verdampfungsrückstand wurde aus Chloroform-Benzol (1:1) an Aluminiumoxyd V¹²⁾ chromatographisch adsorbiert und dann nach Elution in Alkohol mit Pikrinsäure versetzt. Feine braune Nadeln, Schmp. 245—248°.

$C_{28}H_{11}O_{10}N_3$. Ber. C 60.32, H 3.44, N 7.53. Gef. C 60.23, H 3.51, N 7.75.

6.7-Dimethoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-methyläther (XIV f): 1 g Anhydrobase XIIIa wurde in 1.5 l Methanol mit einem Überschuß an äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Nach 24 Stdn. durch Einengen im Vak. 710 mg rosa angefarbte Krystalle. Leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in Äther und Alkoholen. 1-mal aus Chloroform-Methanol: Farblose Krystalle, Schmp. 122—123°.

$C_{24}H_{23}O_4$. Ber. C 76.98, H 5.92. Gef. C 77.27, H 5.91.

Anhydro-[7-oxy-6-methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] (XIII g): 400 mg Anhydrobase XIIIa wurden in Chloroform mit trockner äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Verdampfungsrückstand aus Benzol an Aluminiumoxyd V chromatographisch adsorbiert. Rückstand des Eluates aus Benzol-Benzin, rote glänzende Nadelchen. 1-mal aus Benzol-Benzin: Schmp. 184°.

$C_{22}H_{16}O_3$. Ber. C 80.47, H 4.91. Gef. C 80.43, H 4.94.

11. Gerhard Schramm und Heinz Dannenberg: Über die Ultraviolettabsorption des Tabakmosaikvirus.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 8. November 1943.)

Die charakteristische Ultraviolettabsorption des Tabakmosaikvirus (TM-Virus) wird verursacht durch die aromatischen Eiweißbausteine Tyrosin, Tryptophan und Phenylalanin sowie durch die Purin- und Pyrimidinringe der in dem Virus enthaltenen Nucleinsäure¹⁾. Durch eine nähere Analyse des UV-Spektrums müßte es daher möglich sein, den Gehalt an diesen verschiedenen Bausteinen zu ermitteln und mit verhältnismäßig geringen Virusmengen vergleichende Untersuchungen zwischen verschiedenen Virusarten durchzuführen. Versuche von Lavin, Loring und Stanley²⁾ in dieser

¹⁾ A. Butenandt, H. Friedrich-Freksa, S. Hartwig u. G. Scheibe, Ztschr. physiol. Chem. **274**, 276 [1942].

²⁾ G. J. Lavin, N. S. Loring u. W. M. Stanley, Journ. biol. Chem. **180**, 259 [1939].