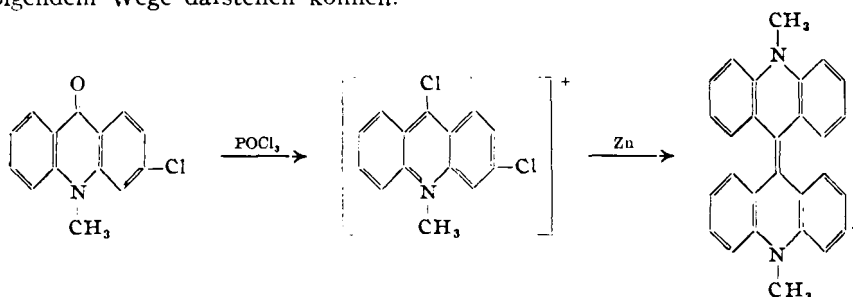


Zum Beweis, daß es sich dabei tatsächlich um ein in der 3-Stellung chloriertes Acridiniumderivat handelt, haben wir die Verbindung auch auf folgendem Wege darstellen können.



Das 3-Chlor-*N*-methyl-acridon wird mit Phosphoroxychlorid zum 3.9-dichlor-*N*-methyl-dichlorphosphat umgesetzt, das mit Zink in Aceton-Lösung ganz wie bei den früheren Untersuchungen ausgearbeitet<sup>6)</sup> zum Diacriden reduziert wird, und mit Salpetersäure das entsprechende Diacridylium Salz liefert. Durch Analyse und Schmelzpunkt ließ sich die Gleichheit der dabei erhaltenen Produkte mit denen aus 3.3'-Diacridonyl-(9.9') beweisen. Die ammoniakal. Lösung des 3.3'-Dichlor-diacridyliumsalzes gibt mit Wasserstoffperoxyd eine kräftige grüne Chemiluminescenz.

3-Chlor-*N*-methyl-acridon: Die bisher noch nicht beschriebene Verbindung wird ebenfalls in glatter Reaktion nach dem früher beschriebenen Verfahren<sup>7)</sup> durch Zusammenschmelzen des entsprechenden 9-Chlor-acridins, in diesem Falle des 3.9-Dichlor-acridins<sup>8)</sup>, mit doppelter Menge Dimethylsulfat und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit der 10-fachen Menge kochenden Wassers erhalten. Aus Toluol krystallisiert die Verbindung in schönen weißen Nadeln vom Schmp. 172—173°, die alkohol. Lösung fluoresciert blau.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONCl (243.7). Ber. C 68.99, H 4.14, Cl 14.55. Gef. C 69.00, H 4.1, Cl 14.5.

### 63. Alexander Müller und György Gál: Die Synthese des Diisohomogenols (Bis-[propenylphenoläther], X. Mitteilung)\*).

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 9. März 1944.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde durch oxydativen Abbau des Diisohomogenols bewiesen, daß dieser Verbindung die Struktur eines 5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrindens (IX) zukommt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese versucht.

Unser erstes Ziel war die Synthese des aus Diisohomogenol erhältlichen roten Oxydationsproduktes<sup>2)</sup>, welches als 5.6-Dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-di-

<sup>6)</sup> K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 233 [1939].

<sup>7)</sup> K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 223 [1939].

<sup>8)</sup> K. Lehmsstedt u. K. Schrader, B. **70**, 838 [1937].

\* IX. Mittel.: B. **77**, 325 [1944].

<sup>1)</sup> III. Mittel.: B. **76**, 855 [1943]; VII. Mittel.: B. **77**, 12 [1944].

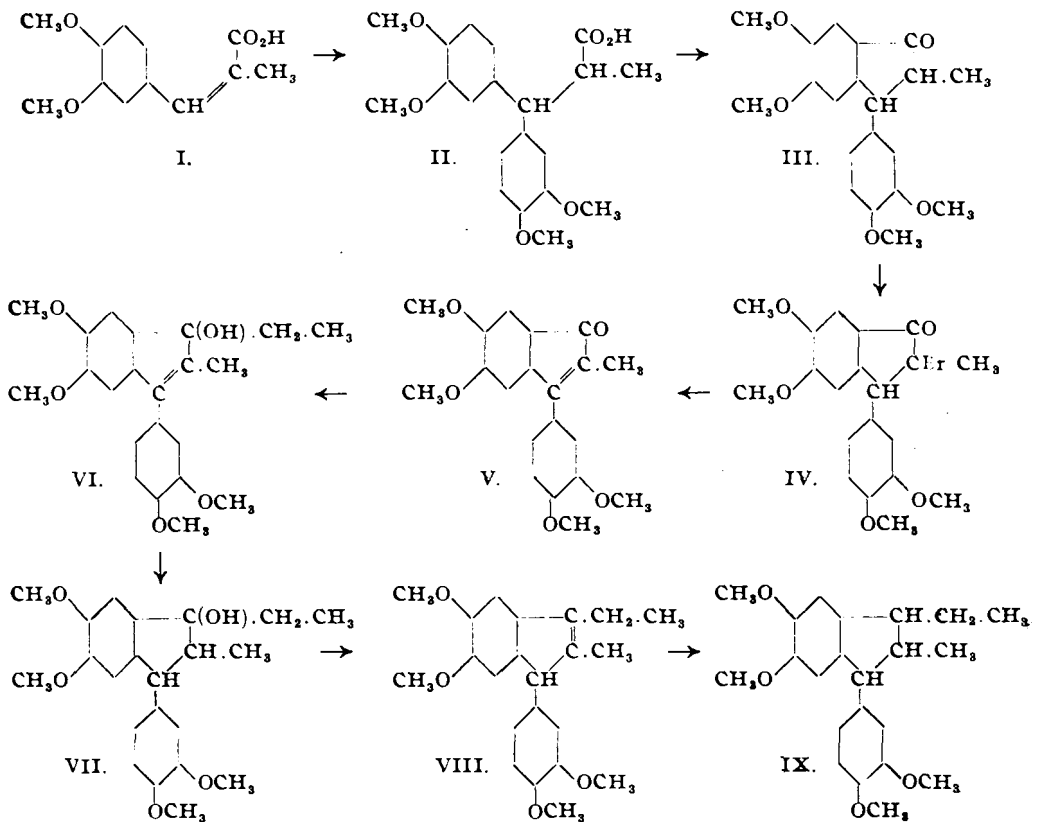
<sup>2)</sup> R. D. Haworth u. C. R. Mavin, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1363; IV. Mittel.: B. **76**, 1061 [1943].

methoxy-phenyl]-inden-(1-on-(3) (V) erkannt worden war<sup>3)</sup>. Hierfür kam, da die Kondensation des 4-Veratroyl-veratrols mit  $\alpha$ -Brom-propionester nicht gelingt, der Aufbau aus 3,4-Dimethoxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure (I) in Frage. Die Säure vereinigt sich in schwefelsaurer Lösung mit Veratrol zu  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\beta$ -diveratryl-propionsäure (II), die sich dann unter geeigneten Versuchsbedingungen zu 5,6-Dimethoxy-2-methyl-3-oxo-1-[3,4-dimethoxy-phenyl]-hydrinden (III) cyclisieren ließ.

Durch vorsichtige Oxydation konnte die letztgenannte Verbindung in das entsprechende, auch durch Abbau des Diisohomogenols erhältliche<sup>4)</sup> 1-Oxy-Derivat überführt werden. Ihre Konstitution ergibt sich auch aus der Hydrierung des roten Oxydationsproduktes, dessen Dihydro-Derivat mit dem obigen Hydrindon III vollkommen identisch ist.

Die Bromierung des Hydrindons III ergab ein unbeständiges 2-Brom-Produkt (IV), das bei der Behandlung mit Alkalien, unter Verlust von Bromwasserstoff, in das entsprechende, mit dem roten Oxydationsprodukt des Diisohomogenols in jeder Hinsicht identische Indenon-Derivat V überging.

Die Grignardierung des synthetischen Indenons V mit Äthylbromid führte zu 5,6-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[3,4-dimethoxy-phenyl]-inden-



<sup>3)</sup> V. Mitteil.: B. 76, 1119 [1943].

<sup>4)</sup> VIII. Mitteil.: B. 77 [1944].

(1)-ol-(3) (VI). Dieses wurde zu dem öligen Hydrindenol VII hydriert. Diese Verbindung gibt nach Abspaltung von Wasser (VIII) und abermaliger Hydrierung 5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrinden (IX), das mit dem aus Isohomogenol erhältlichen Diisohomogenol identisch ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Synthese des „roten Oxydationsproduktes“ V.

3.4-Dimethoxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure (I): 10 g Veratrumaldehyd wurden mit 7.8 g Propionsäureanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat 24 Stdn. auf 175° erhitzt. Das Gemisch wurde in Sodalösung aufgelöst und nach dem Entfernen der unlöslichen Bestandteile mit Äther, angesäuert. Farblose Nadeln aus 70-proz. Alkohol. Ausb. 4 g. Schmp. 141°.

$\alpha$ -Methyl- $\beta,\beta$ -bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure (II): 5 g 3.4-Dimethoxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure (I) werden in 25 ccm frisch destilliertem Veratrol im Wasserbad gelöst und im Laufe 1 Stde., unter ständigem Rühren, mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, dann noch weitere 9 Stdn. gerührt und schließlich in Eiswasser gegossen. Aus dem mit konz. Natronlauge schwach alkalisch gemachten Gemisch wird das überschüss. Veratrol mit Wasserdampf abgetrieben und aus dem Rückstand die Säure mit Salzsäure gefällt. Farblose Nadeln aus 50-proz. Essigsäure oder Essigester-Petroläther. Ausb. 6 g. Schmp. 176°.

$C_{20}H_{24}O_6$  (360.39). Ber. C 66.7, H 6.7, Mol.-Gew. 360.4.

Gef. „ 66.5, „ 6.8 „ 358.5 (titrimetr.).

5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-oxo-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrinden (III): In ein stark gekühltes Gemisch von 40 ccm konz. Schwefelsäure und 4 ccm Eisessig werden 10 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\beta$ -diveratryl-propionsäure (II) eingerührt (Temperatur: unterhalb +10°), sodann 20 Min. bei +10° belassen und nachher unter starkem Rühren auf Eis gegossen (lokale Erwärmung ist unbedingt zu vermeiden). Das ausgefallene Öl wird in Äther aufgenommen und die äther. Schicht, nach Auswaschen mit Sodalösung, eingedampft. Der zunächst ölige Rückstand wird aus Methylalkohol 3-mal umgelöst: Kurze, farblose Prismen vom Schmp. 120°. Ausb. 2.5 g.

$C_{20}H_{22}O_6$  (342.38). Ber. C 70.1, H 6.5. Gef. C 70.0, H 6.4.

Die gleiche Verbindung entsteht bei der Hydrierung einer 5-proz. Eisessiglösung (Palladium-Tierkohle) des aus Diisohomogenol gewonnenen „roten Oxydationsproduktes“. Aus Alkohol: Farblose Prismen vom Schmp. und Misch-Schmp. 120°. Gef. C 70.3, H 6.7.

Phenylhydrazon: Durch Erwärmen von III mit Phenylhydrazin in Methylalkohol und etwas Eisessig. Beim Abkühlen fallen blaßgelbe Nadelchen aus, die aus Alkohol umgelöst, bei 179° schmelzen (a). — Keine Schmp.-Erniedrigung mit dem entsprechenden, aus Diisohomogenol bereiteten Derivat (b).

$C_{26}H_{28}O_4N_2$  (432.50). Ber. C 72.2, H 6.5, N 6.5.

(a) Gef. „ 72.0, „ 6.6, „ 6.4, 6.5.

(b) „ „ 71.9, „ 6.7, „ 6.6.

Ketazin: 0.3 g III werden in 5 ccm Alkohol und 0.5 ccm Eisessig mit 0.4 ccm Hydrazinhydrat 15 Min. gekocht. Die ausscheidenden hellgelben Nadelchen werden aus Alkohol einmal umgelöst. Ausb. 0.35 g. Schmp. 213°.

$C_{40}H_{44}O_8N_2$  (680.42). Ber. N 4.1, Mol.-Gew. 680.4.

Gef. „ 4.4, „ 604 (Rast).

Oxydation: 1 g synthet. III wird in 10 ccm Eisessig mit 1.7 g Chromtrioxyd unter Eiskühlung versetzt, dann 24 Stdn. bei Raumtemperatur belassen, schließlich in Wasser gegossen und mit Benzol ausgezogen. Die mit *n*-Soda gewaschene Benzollösung hinterläßt beim Eindampfen 0.12 g 5.6-Dimethoxy-1-oxy-2-methyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrindenon-(3). Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 149° und Misch-Schmp. 149—150°.

$C_{20}H_{22}O_6$  (358.38). Ber. C 67.0, H 6.2. Gef. C 67.3, H 6.3.

Aus der Soda-Waschlösung werden 0.15 g Veratroylveratrumsäure erhalten: Farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 218°.

5.6-Dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-inden-(1)-on-(3) (V): 1.7 g des Hydrindonderivats III werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 0.8 g Brom in 10 ccm Eisessig in direktem Sonnenlicht bei Raumtemperatur tropfenweise vermischt. Die farblose Lösung wird nach 30 Min. mit Eiswasser gefällt. Das bei etwa 70—75° schmelzende rohe 5.6-Dimethoxy-2-methyl-2-brom-3-oxo-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrinden (IV) (2.0 g) ließ sich selbst im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd nicht länger als 24 Stdn. aufbewahren. — Es wurde sogleich in 10 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 5 ccm 2-*n*.Natriummethylat aufgelöst und 30 Min. gekocht. Die schon in der Wärme ausfallenden roten Nadelchen werden aus Eisessig umgelöst. Ausb. 0.6 g. Schmp. 195°. Gibt mit dem aus Diisohomogenol gewonnenen „roten Oxydationsprodukt“ gemischt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

$C_{20}H_{20}O_5$  (340.36). Ber. C 70.6, H 5.9. Gef. C 70.3, H 5.9.

Phenylhydrazon: Orangerote dicke Nadeln vom Schmp. 168°. Identisch mit dem gleichen Derivat des roten Oxydationsproduktes. Misch-Schmp. 168°.

#### Synthese des Diisohomogenols.

5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-oxy-3-äthyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-inden-(1) (VI): Eine in 15 ccm trockenem Äther aus 0.65 g Magnesiumspänen und 3.0 g Äthylbromid bereitete Lösung wurde mit einer solchen von 4.0 g des Indenonderivats V in 50 ccm trockenem Dioxan tropfenweise versetzt und ungeachtet des ausfallenden hellgelben Niederschlags 1 Stde. im Wasserbad erwärmt. Das Gemisch wurde dann mit Eiswasser und Ammoniumchloridlösung vermischt und die äther. Schicht abgehoben, mit Ammoniumchlorid- und Thiosulfatlösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte nach längerem Stehen mit wenig Alkohol in großen derben Tafeln. Schmp. 75—76°. Ausb. 2.5 g.

$C_{22}H_{26}O_5$  (370.43). Ber. C 71.3, H 7.1. Gef. C 70.9, H 7.4.

5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrinden, synthet. Diisohomogenol (IX): 2.5 g der obigen Verbindung VI wurden in Alkohol. Lösung in Ggw. von Palladium-Tierkohle hydriert. In 40 Min. wurden 175 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. für eine Doppelbindung: 151 ccm). Die filtrierte Lösung hinterließ beim Eindampfen ein farbloses Öl. Letzteres wurde in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, 2 Stdn. gelinde gekocht, sodann in Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert und das ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Die mit Sodalösung und Wasser gewaschene äther. Schicht hinterließ beim Eindampfen ein rötliches Öl, das, in Alkohol aufgelöst und in Gegenwart von Palladium-Tierkohle hydriert, 180 ccm Wasserstoff aufnahm (ber. 160 ccm). Beim Eindampfen

der filtrierten Lösung blieb ein farbloses Öl zurück, das aus wenig Alkohol in farblosen Nadelchen kristallisierte. Ausb. 0.8 g. Schmp. 106°, Misch-Schmp. mit reinstem, bei 105° schmelzendem Diisohomogenol 105—106°.

$C_{11}H_{18}O_4$  (356.45). Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 74.3, H 7.9.

Bromderivat: 100 mg des obigen Produktes IX wurden in 4 ccm Äther mit 40 mg Brom versetzt. Die farblos gewordene Lösung wurde mit Äther verdünnt, mit wenig Bisulfit-, dann mit Sodalösung gewaschen und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte aus wenig Alkohol in farblosen Nadeln. Ausb. 90 mg. Schmp. und Misch-Schmp. 126°.

$C_{11}H_{17}O_4Br$  (435.36). Ber. C 60.7, H 6.3. Gef. C 60.5, H 6.4.

#### 64. Hans Brockmann, Hermann Junge und Ingrid Eckhardt: Über Benzopyrylliumverbindungen, III. Mittell.: Vergleich des Dracorhodins mit ähnlich gebauten Verbindungen.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie u. Biochemie d. Reichsuniversität Posen.]  
(Eingegangen am 20. März 1944.)

Im „Drachenblut“ kommt neben dem Dracorubin<sup>1)</sup> ein zweiter roter Farbstoff, das Dracorhodin, vor, das kürzlich isoliert und als Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-6-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (XVI) erkannt wurde<sup>2)</sup>. Bevor es gelang, durch Abbau die Stellung der OH-, CH<sub>3</sub>- und CH<sub>3</sub>O-Gruppe zu ermitteln, hatten wir versucht, dieses Ziel durch Vergleich des Dracorhodins mit Methylderivaten des Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-2-phenyl-benzopyranols] (X) zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde durch Kondensation von Methylphloroglucin- $\alpha$ -monomethyläther (I) mit Benzoylacetaldehyd (II) bei Gegenwart von HCl, das schön kristallisierte Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-8-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (XIII), und nach demselben Verfahren aus Phloroglucinmonomethyläther und Benzoylacetone von uns schon früher beschriebene Anhydrobase XI<sup>3)</sup> hergestellt; ferner, da für Dracorhodin zunächst neben  $C_{17}H_{14}O_3$  auch noch  $C_{18}H_{16}O_3$  als Bruttoformel in Frage kam, das kristallisierte Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-6.8-dimethyl-2-phenyl-benzopyranol] (XVII) (aus Dimethyl-phloroglucin- $\beta$ -monomethyläther (III) und Benzoylacetaldehyd) und das kristallisierte Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-4.8-dimethyl-2-phenyl-benzopyranol] (XIV) (aus Methylphloroglucin- $\alpha$ -monomethyläther und Benzoylacetone). Der Befund, daß keine dieser vier Basen mit Dracorhodin identisch ist, führte auf indirektem Wege zur Dracorhodin-formel XVI, die später durch Abbau und Synthese endgültig gesichert wurde<sup>2)</sup>.

Die Gewinnung der genannten Anhydrobasen gab uns die Möglichkeit, die Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere ihrer Absorptionsspektren, von der Konstitution näher zu untersuchen. Um ein größeres Vergleichsmaterial zu haben, wurden in die Untersuchung auch noch die Anhydrobasen IV—XII und XV einbezogen. Von ihnen waren 1) das Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-benzopyranol] (IV), die Stammsubstanz der betrachteten Verbindungen, 2) das Anhydro-[7-oxy-2-(4-methoxy-phenyl)-benzopyranol] (IVa), 3) das Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (V) bisher nur in amorphem Zustande bekannt und konnten von uns kristalli-

<sup>1)</sup> H. Brockmann u. R. Haase, B. **69**, 1950 [1936]; **70**, 1733 [1937].

<sup>2)</sup> H. Brockmann u. H. Junge, B. **76**, 751 [1943].

<sup>3)</sup> H. Brockmann u. H. Junge, B. **76**, 1033 [1943].