

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>.

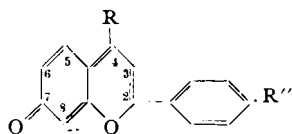
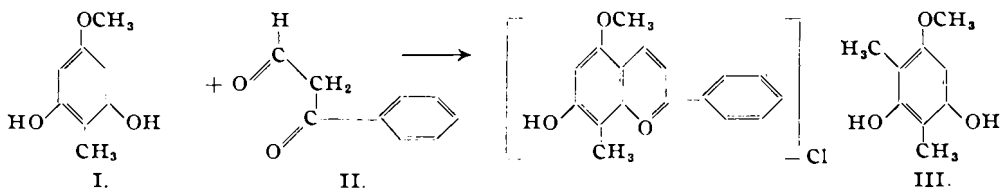
Die Gewinnung der genannten Anhydrobasen gab uns die Möglichkeit, die Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere ihrer Absorptionsspektren, von der Konstitution näher zu untersuchen. Um ein größeres Vergleichsmaterial zu haben, wurden in die Untersuchung auch noch die Anhydrobasen 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].

siert erhalten werden. Dabei bereitete die Krystallisation der gegen Erhitzen recht empfindlichen Stammsubstanz IV besondere Schwierigkeiten.



558, 517, 486

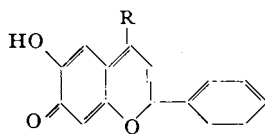
IV a. R = H, R'' = OCH<sub>3</sub>  
560, 21, 487, 455

V. R = CH<sub>3</sub>, R'' = H

Breite Bande

Maximum etwa bei 490 m $\mu$

VI. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H  
575, 529, 491

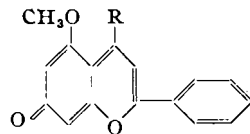


517, 485, 455

VIII. R = CH<sub>3</sub>

(485), (456)

IX. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
532, 493, 462



526, 488, 455

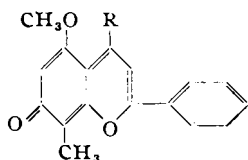
XI. R = CH<sub>3</sub>

526, 486, 458

XI a. OCH<sub>3</sub> = OH, R = CH<sub>3</sub>

XII. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

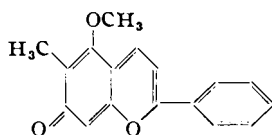
577, 534, 492, 481



595, 548, 518, 474

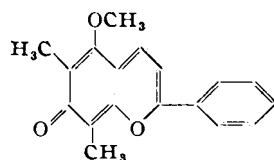
XIV. R = CH<sub>3</sub>

550, (511), (483)



555, 515, 480, 450

XIV a. R = CH<sub>3</sub>, OH statt OCH<sub>3</sub>



582, 538, 498, 463

XV. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

555, 516, 482

Das noch unbekannte Anhydro-[6.7-dioxy-2-phenyl-benzopyranol] (VII) wurde durch Kondensation von Oxyhydrochinonaldehyd und Acetophenon in gelbroten Nadeln erhalten, und das ebenfalls noch nicht bekannte schön krystallisierte Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-8-methyl-2.4-diphenyl-benzopyranol] (XV) durch Kondensation von Methyl-phloroglucin- $\alpha$ -monomethyläther (I) mit Dibenzoylmethan hergestellt. Ferner wurde das noch nicht beschriebene Anhydro-[5.7-dioxy-4.8-dimethyl-2-phenyl-benzopyranol] (XIV a), in dem die Stellung der Methylgruppe an C<sub>8</sub> noch nicht gesichert ist<sup>4)</sup>, in krystallisierter Form gewonnen und die bisher amorphe Base XI a zur Krystallisation gebracht.

<sup>4)</sup> Sie könnte auch an C<sub>6</sub> stehen.

Die Maxima der Absorptionsbanden (in  $m\mu$  in Benzol gemessen unter den Formeln angegeben, starke Banden fett gedruckt, sehr unscharfe eingeklammert) wurden bei den genannten Verbindungen mit dem Gittermeßspektroskop ermittelt, ein Verfahren, das wegen der Unschärfe der Banden und des Auftretens von Kontrasterscheinungen<sup>6)</sup> keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben kann. Für einen Vergleich, bei dem es zunächst nur auf die Feststellung größerer Unterschiede ankam, schien es uns aber ausreichend. Wir beginnen die Erörterung unserer Befunde mit den dracorhodinähnlichen Verbindungen X, XIII, XIV und XVII, und zwar mit der Base X, die als ein an  $C_8$  entmethyliertes Dracorhodin (XVI) aufgefaßt werden kann. Der Vergleich ihrer Absorptionsbanden mit denen des Dracorhodins zeigt, daß die Angliederung einer Methylgruppe an  $C_8$  die Absorption nach kürzeren Wellen verschiebt. Steht die  $CH_3$ -Gruppe jedoch an  $C_6$  wie in Base XIII, die wir Isodracorhodin genannt haben, so liegen die Absorptionsbanden langwelliger als die der Stammsubstanz X. Isodracorhodin krystallisiert in dunkelroten Nadeln, die sich in Benzol rot lösen, und zwar etwas besser als Dracorhodin, das darin eine gelbstichig rote Farbe zeigt. Das rote Chlorid des Isodracorhodins färbt 2-n HCl bei Raumtemperatur nicht an, das orange farbene des Dracorhodins und der Base X dagegen lösen sich in kalter 2-n HCl mit gelber Farbe.

Ist Base X an  $C_6$  und  $C_8$  durch Methylgruppen substituiert, wie im 8-Methyl-dracorhodin (XVII), so wird die farbvertiefende Wirkung der  $CH_3$ -Gruppe an  $C_8$  durch die farberhöhende der  $CH_3$ -Gruppe an  $C_6$  teilweise kompensiert; Base XVII absorbiert kurzwelliger als Isodracorhodin aber langwelliger als die Stammbase X und erst recht als Dracorhodin. Die dunkelroten Krystalle von XVII sind in Benzol mit leuchtend roter Farbe löslich, und zwar leichter als Dracorhodin und Isodracorhodin. Das orangefarbene Chlorid von XVII ist in 2-n HCl besonders in der Wärme leichter löslich als das Chlorid des Dracorhodins.

Die Beobachtung, daß sonst gleichgebauete Benzopyryliumverbindungen bei Stellung der  $CH_3$ -Gruppe an  $C_6$  tiefer farbig sind als bei Stellung dieser Gruppe an  $C_8$ , haben wir bei früheren Versuchen<sup>6)</sup> zur Konstitutionsermittlung herangezogen.

Die vier Anhydrobasen X, XIII, XVI und XVII lassen sich durch chromatographische Adsorption ihrer Benzollösung an Gips trennen, ein schönes Beispiel für die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens. Dabei wird Base X als gelbrote Zone am oberen Rand der Säule adsorbiert. An seine Zone schließt sich nach unten die violette des Isodracorhodins (XIII) an, daran die gelbrote des Dracorhodins (XVI) und an diese die rotviolette des 8-Methyl-dracorhodins (XVII). Bemerkenswert ist, daß die beiden stellungsisomeren Anhydrobasen XIV und XVII glatt voneinander getrennt werden können, wobei XVII weniger fest adsorbiert wird und seine Zone im Chromatogramm daher unter der von XIV liegt.

Während die Einführung einer Methylgruppe im Benzolring der Base X die Lage der Absorptionsbanden wesentlich beeinflusst, wirkt sie sich an  $C_4$

<sup>5)</sup> K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula u. K. H. Kreuchen, Ztschr. physik. Chem. B **29**, 370 [1935].

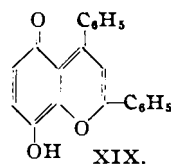
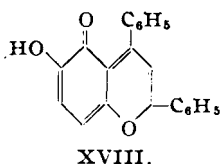
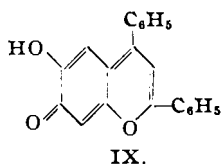
<sup>6)</sup> H. Brockmann u. H. Junge, B. **76**, 1028 [1943].

kaum aus, wie der spektroskopische Vergleich des Isodracorhodins (XIII) mit 4-Methyl-isodracorhodin (XIV) sowie der Basen X und XI zeigt. Die C<sub>4</sub>-Methylgruppe macht die Absorptionsbanden sehr unscharf, was bei Base V besonders hervortritt. Einführung einer Phenylgruppe an C<sub>4</sub> dagegen macht in allen untersuchten Fällen die Banden langwelliger und schärfer, wie der Vergleich der Paare IV und VI, X und XII, VII und IX sowie XIII und XV beweist.

Wir haben auch untersucht, wie sich die Einführung von Methyl bzw. Phenyl an C<sub>4</sub> auf das Adsorptionsverhalten auswirkt. Bei der Chromatographie aus Benzol an Gips oder Magnesiumoxyd konnte aus Mischungen der Basen IV, V, VI bzw. VII, VIII, IX ferner X, XI, XII oder XIII, XIV, XV jeweils die an C<sub>4</sub> phenylierte Base infolge ihrer größeren Adsorption abgetrennt werden, während eine Trennung der an C<sub>4</sub> methylierten von der an C<sub>4</sub> nicht methylierten auch bei längerem Nachwaschen nicht gelang.

Der spektroskopische Vergleich von IV und VII, von V und VIII sowie von VI und IX ergibt, daß bei Base IV und ihren Derivaten die Einführung einer OH-Gruppe an C<sub>6</sub> die Absorptionsbanden kurzwelliger und schärfer macht und die Lösungsfarbe von Rot nach Gelbrot verschiebt. Die Banden der Benzinlösung von VI und IX zeigen zum Teil eine Aufspaltung in sehr schmale scharfe Banden.

Base IX ist von Bülow<sup>7)</sup> aus Oxyhydrochinon und Dibenzoylmethan erhalten und mit Vorbehalt wie angegeben formuliert worden. An sich kämen je nach dem Kondensationsverlauf für die Anhydrobase auch noch die Formeln XVIII und XIX in Frage. Sie sind aber auszuschließen, da solche o-chinoiden Anhydrobasen nach unseren Befunden<sup>8)</sup> violett oder blau sein müßten. Formel IX ist demnach gesichert. Die gleiche Überlegung gilt für die Base VIII, die zuerst von Kehrman<sup>9)</sup> durch Kondensation von Oxy-



hydrochinon mit Benzoylacetone dargestellt wurde. Da CH<sub>3</sub>-Gruppen an C<sub>4</sub> die Lage der Absorptionsbanden, wie oben gezeigt, kaum beeinflussen und VIII die gleichen Banden hat wie die durch Synthese in ihrer Konstitution gesicherte Base VII, ist auch die Konstitution von VIII im Sinne der angegebenen Formel festgelegt. Die von Kehrman gegebene Formulierung mit der Phenylgruppe an C<sub>4</sub> und CH<sub>3</sub>-Gruppe an C<sub>2</sub> ist auszuschließen, da Anhydro-[7-oxy-2-methyl-benzopyranole] wesentlich kurzwelliger absorbieren als die orangefarbene Anhydrobase. Während die Einführung einer OH-Gruppe an C<sub>6</sub> bei Base IV und ihren Derivaten die Absorption kurzwelliger macht, wirkt die Einführung einer OH-Gruppe an C<sub>5</sub> farbvertiefend. Die in Benzol braunrot löslichen Basen dieses Typs haben ein breites Absorptions-

<sup>7)</sup> C. Bülow u. W. v. Sicherer, B. **34**, 3916 [1902].

<sup>8)</sup> H. Brockmann u. H. Junge, B. **76**, 1028 [1943].

<sup>9)</sup> F. Kehrman u. M. Rieder, Helv. chim. Acta **9**, 496 [1926].

gebiet ohne Banden und sind unbeständiger als die Basen vom Typ VII. Noch stärker farbvertiefend wirkt die Einführung der OH-Gruppe an C<sub>8</sub>. Solche Basen sind blau und zeigen ebenfalls keine Banden, sondern ein breites Absorptionsgebiet.

Ein Vergleich der Base IV mit ihrem Methoxy-Derivat IVa zeigt, daß die OCH<sub>3</sub>-Gruppe in diesem Falle die Absorptionsbanden langwelliger macht. Base IVa ist stabiler und leichter krystallisierbar als IV und war für uns deswegen von Interesse, weil sie auch bei scharfem Trocknen 0.5 Mol. H<sub>2</sub>O festhält, in dieser Hinsicht also dem Dracorhodin gleicht.

#### Beschreibung der Versuche<sup>10)</sup>.

Die Darstellung der Benzopyryliumsalze erfolgte durch Einleiten von trockenem HCl in eine Lösung der Kondensationspartner. Das Chlorid schied sich dabei als Niederschlag aus.

Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-benzopyranol] (IV): Das Chlorid der Base (aus Resorcyaldehyd und Acetophenon<sup>11)</sup>) wurde in viel Methanol gelöst und mit einer gesättigten Natriumacetatlösung versetzt, bis keine weitere Farbvertiefung mehr eintrat. Im Verlauf von 2 Tagen wurde in kleinen Anteilen Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, worauf sich die Base nach einiger Zeit in roten Nadelchen abschied. Schmp. 117°. Da die Base leicht zersetzlich ist, wurde auf Umkrystallisieren verzichtet. In Benzol mit roter Farbe löslich, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 74.98, H 5.04. Gef. (lufttrocknes Präparat) C 75.08, H 5.08.

Anhydro-[7-oxy-2-(4-methoxy-phenyl)-benzopyranol] (IVa): Aus der Methanollösung des Chlorids (aus Resorcyaldehyd und p-Methoxy-acetophenon<sup>12)</sup>) durch Zusatz von Natriumacetat und langsame Zugabe von Wasser in feinen roten Nadeln. Schwer löslich in Benzol mit roter Farbe. Schmp. 129—130°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> + 0.5 H<sub>2</sub>O. Ber. C 73.55, H 5.02. Gef. (bei 100° im Vak. getrocknetes Präparat) C 73.84, H 5.01.

Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (V): Aus der verd. Methanollösung des Chlorids<sup>13)</sup> durch Zugabe von wäßr. Natriumacetat und Wasser in glänzenden roten Nadeln, die bei 92° im Krystallwasser schmelzen. Wasserfreie Anhydrobase aus dem krystallwasserhaltigen Präparat durch kurzes Trocknen bei 100° im Vak. als dunkelrotes Pulver erhalten, schmilzt unter Zers. bei 183°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> + 1.5 H<sub>2</sub>O. Ber. C 72.98, H 5.74, H<sub>2</sub>O 10.27. Gef. C 72.56, H 5.15, H<sub>2</sub>O 10.20.  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 81.33, H 5.12. Gef. C 81.34, H 5.17.

7-Oxy-5-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat: 2.1 g 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd wurden mit 1.5 g Acetophenon in 15 ccm Eisessig durch Einleiten von HCl kondensiert. Ausgefallenes Chlorid nach Umkrystallisieren aus n-HCl feine rote Nadeln. Da das Präparat noch

<sup>10)</sup> Schmelzpunkte im Berl-Block mit abgekürztem Thermometer bestimmt. Analysenpräparate, sofern nicht anders angegeben, bei 20° im Vak. über Blaugel getrocknet.

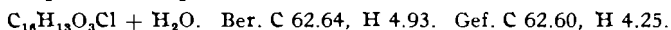
<sup>11)</sup> H. Decker u. Th. v. Fellenberg, B. 40, 3815 [1907].

<sup>12)</sup> D. D. Pratt, R. Robinson u. P. N. Williams, Journ. chem. Soc. London 125, 199 [1924].

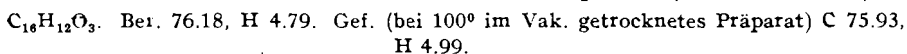
<sup>13)</sup> C. Bülow u. H. Wagner, B. 34, 1782 [1901].

Aldehyd enthielt, wurde es durch Zugabe von Perchlorsäure zur methanol. Lösung in das in feinen gelben Nadeln krystallisierende Perchlorat verwandelt.

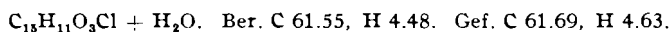
7-Oxy-5-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid: Aus der Methanollösung des vorangehend beschriebenen Perchlorats wurde mit wäbr. Natriumacetat die Base ausgefällt und aus deren Methanollösung durch HCl-Gas das Chlorid gefällt. 2-mal aus Methanol, gelbrote Nadeln, Schmp. (unter Zers.) 225°. Die Anhydrobase X ist in Benzol gelbstichig-rot löslich und gibt bei der Adsorption an Gips eine einheitliche rote Zone.



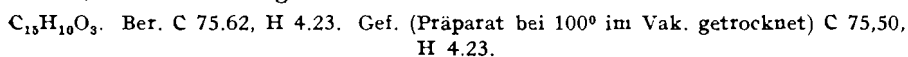
Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (XIa): Aus der Methanollösung des Chlorids<sup>13)</sup> mit gesättigter Natriumacetatlösung. Die bei vorsichtigem Wasserzusatz zunächst ausgefallenen Flocken wurden abfiltriert. Nach Zusatz von wenig Wasser zum Filtrat schied sich die Base allmählich in tiefroten, derben Nadeln vom Schmp. 233° (nach Sintern ab).



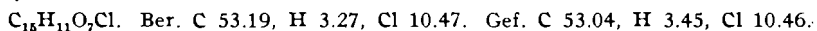
6.7-Dioxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid: 2 g Oxyhydrochinonaldehyd wurden mit 2.9 ccm Acetophenon in Methanol kondensiert. Ausgefallenes Chlorid 2-mal aus Methanol, goldbraune Nadeln, die bis 300° nicht schmelzen.



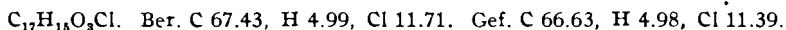
Anhydro-[6.7-dioxy-2-phenyl-benzopyranol] (VII): Aus der Methanollösung des vorangehend beschriebenen Chlorids mit Natriumacetat und Wasser. Aus Methanol derbe, rote Krystalle, die sich gegen 220° zersetzen; in Benzol orangefarben löslich.



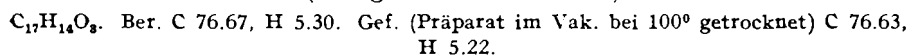
Perchlorat: Aus der Methanollösung der vorangehend beschriebenen Base mit HClO<sub>4</sub>, 1-mal aus Methanol, derbe braungelbe Krystalle, Schmp. 261°.



7-Oxy-5-methoxy-8-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid: 6 g Methylphloroglucin- $\alpha$ -monomethyläther wurden mit 18 g Benzoylacetaldehyd in 22 ccm Eisessig kondensiert. Aus Methanol dunkelrote, glänzende Krystalle, die sich bei etwa 154° zersetzen. In kalter 2-n HCl fast unlöslich.



Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-8-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (XIII): (Isodracorhodin). Aus dem vorangehend beschriebenen Chlorid in Methanol mit wäbr. Natriumacetat. Aus Methanol dunkelrote, verfilzte Nadelchen, Schmp. 224—227°. In Benzol rot löslich, fast unlöslich in Benzin. Die Löslichkeit in Benzol beträgt bei 20° 0.55 g in 100 ccm, ist also etwas größer als die des Dracorhodins (0.35 g in 100 ccm bei 18°).



7-Oxy-5-methoxy-4.8-dimethyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid: 2.2 g Methylphloroglucin- $\alpha$ -monomethyläther mit 2.4 g Benzoylacetone in 7.5 ccm Eisessig kondensiert. Ausgeschiedenes Hydro-

chlorid aus Methanol hellrote, glänzende Krystalle (1.2 g). Schmp. 253° (unter Zers.).

$C_{18}H_{17}O_2Cl$ . Ber. C 68.24, H 5.41, Cl 11.19. Gef. C 68.00, H 5.43, Cl 11.04.

Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-4.8-dimethyl-2-phenyl-benzopyranol] (XIV): 0.5 g des vorangehend beschriebenen Chlorids in 70 ccm Methanol mit konz. wäbr. Natriumacetat versetzt und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt. Nach kurzer Zeit fallen aus der dunkelroten Lösung feine, rote Nadelchen der Anhydrobase (0.4 g) aus. Aus verd. Methanol granatrote, glänzende Nadeln vom Schmp. 121°.

$C_{18}H_{16}O_3 + H_2O$ . Ber. C 72.46, H 6.08. Gef. C 72.49, H 6.03.

$C_{18}H_{16}O_3$ . Ber. C 77.12, H 5.75. Gef. (bei 100° im Vak. getrocknetes Präparat) C 76.93, H 5.72.

5.7-Dioxy-4.8(6)-dimethyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid: Durch Kondensation von 1.64 g Methylphloroglucin und 1.64 g Benzoyl-aceton in 20 ccm Eisessig. Aus Äthanol orangebraune, verfilzte Nadelchen, die ab 168° sintern.

$C_{17}H_{16}O_4Cl + H_2O$ . Ber. C 63.65, H 5.34, Cl 11.05. Gef. C 63.32, H 5.39, Cl 11.10.

Anhydro-[5.7-dioxy-4.8(6)-dimethyl-2-phenyl-benzopyranol] (XIVa): Aus dem vorangehend beschriebenen Chlorid in Methanol mit wäbr. Natriumacetat. Aus Methanol-Wasser dunkelrote, würfelige Krystalle vom Schmp. 234° (unter Aufschäumen).

$C_{17}H_{14}O_5 + 0.5 H_2O$ . Ber. C 74.17, H 5.49. Gef. (bei 100° im Vak. getrocknetes Präparat) C 74.54, H 5.36.

Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-8-methyl-2.4-diphenyl-benzopyranol] (XV): 3 g Methylphloroglucin- $\alpha$ -monomethyläther wurden in 25 ccm Methanol mit 4.46 g Dibenzoylmethan kondensiert. Ausgefallenes Chlorid kristallisiert aus HCl-haltigem Methanol in roten, glänzenden Nadeln, Schmp. 179°. Aus der Methanollösung des Chlorids fällt, bei Zusatz von wäbr. Natriumacetat, die Base in derben, roten Krystallen vom Schmp. 214° (vorheriges Sintern) aus. Mit roter Farbe in Benzol gut löslich. Die Base enthält 0.75 Mol.  $H_2O$ , das auch durch Trocknen bei 180° im Vak. nicht zu entfernen war. Präparate, die bei 100°, 140° und 180° getrocknet waren, ergaben die gleichen Analysenwerte.

$C_{22}H_{18}O_3 + 0.75 H_2O$ . Ber. C 77.62, H 5.52. Gef. (bei 180° im Vak. getrocknetes Präparat) C 77.63, H 5.22.

Perchlorat: Aus der Methanollösung der vorangehend beschriebenen Base mit Perchlorsäure in dunkelroten, glänzenden Nadeln vom Zersp. 235°.

$C_{22}H_{18}O_4Cl$ . Ber. C 62.38, H 4.33. Gef. C 62.45, H 4.21.

7-Oxy-5-methoxy-6.8-dimethyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid: 6.7 g Dimethylphloroglucin- $\beta$ -monomethyläther mit 14 g Benzoylacetaldehyd in 20 ccm Eisessig kondensiert. Das Chlorid kristallisiert aus Methanol-Salzsäure in feinen, gelbroten Nadelchen, die bei 158° sintern.

$C_{18}H_{17}O_3Cl + H_2O$ . Ber. C 64.57, H 5.72, Cl 10.59. Gef. C 64.88, H 5.78, Cl 10.01.

Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-6.8-dimethyl-2-phenyl-benzopyranol] (XVII): Aus der Methanollösung des vorangehend beschriebenen Chlorids mit wäbr. Natriumacetat. Base schied sich in feinen Nadeln ab. Aus Methanol-Wasser tiefrote, glänzende Blättchen, Schmp. 185°.

$C_{18}H_{16}O_3$ . Ber. C 77.12, H 5.75. Gef. C 77.07, H 5.87.