

BURCHARD FRANCK *) und GERT BAUMANN

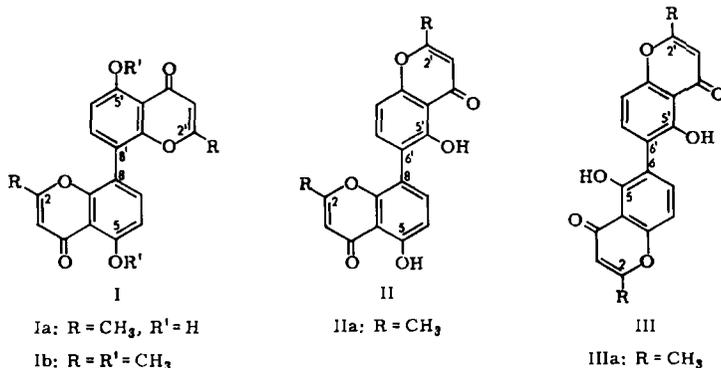
Mutterkorn-Farbstoffe, V¹⁾Synthese und Wessely-Moser-Umlagerung
von 8.8'- und 6.6'-Bichromonylen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 25. Juni 1963)

Unter Ausnutzung einer neuen Variante der WESSELY-MOSER-Umlagerung wurden erstmalig Derivate des 8.8'- und des 6.6'-Bichromonyls dargestellt, die als Modellverbindungen für die Konstitutionsermittlung des Mutterkorn-Farbstoffes Secalonsäure von Bedeutung sind.

Mutterkorn, das Dauermycel des auf Roggenähren wuchernden Fadenpilzes *Claviceps purpurea*, enthält außer Hydroxy-anthrachinon-carbonsäuren^{2,3)} eine größere Anzahl strukturell verwandter, zitronengelber Farbstoffe, die alle bei der Alkalischemelze 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl ergeben^{1,4-7)}. Für einen dieser Farbstoffe, die Secalonsäure, kommt ein chromophores Grundgerüst in Betracht, in dem zwei 5-Hydroxy-chromonyle VII so miteinander verknüpft sind, daß beim energischen Alkaliabbau 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl daraus entstehen kann¹⁾. Für solche Verknüpfung gibt es drei Möglichkeiten (I–III), von denen II und III unwahrscheinlich sind, da diese Verbindungen im Gegensatz zum Verhalten der Secalonsäure eine



*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Kiel.

1) IV. Mittel.: B. FRANCK, O. W. THIELE und T. RESCHKE, Chem. Ber. **95**, 1328 [1962].2) B. FRANCK und T. RESCHKE, Chem. Ber. **93**, 347 [1960].3) B. FRANCK, *Planta medica* **8**, 420 [1960].4) W. BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1486 [1932].5) A. STOLL, J. RENZ und A. BRACK, Helv. chim. Acta **35**, 2022 [1952].6) G. EGLINTON, F. E. KING, G. LLOYD, J. W. LODER, J. R. MARSHALL, A. ROBERTSON und W. B. WHALLEY, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1833.

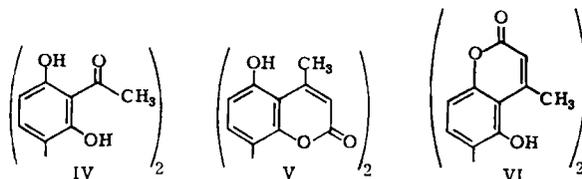
7) E. GOTTSCHALK, Dissertat., Univ. Göttingen, voraussichtl. 1963.

positive GIBBS-Reaktion⁸⁾ geben sollten. Für Secalonsäure ist hiernach das als Naturstoffgrundgerüst neuartige 5.5'-Dihydroxy-8.8'-bichromonyl Ia als Chromophor wahrscheinlich¹⁾. Dabei läßt sich wegen des geringen Einflusses auf die spektroskopischen Eigenschaften nicht mit Sicherheit ausschließen, daß die Kohlenstoffatome 2.2' und/oder 3.3' gesättigt vorliegen. Zur Sicherung dieser Annahme war es erforderlich, das Verhalten der bisher unbekanntenen 5.5'-Dihydroxy-bichromonyle Ia und IIIa bei der GIBBS-Reaktion zu untersuchen^{8a)}. Nachstehend berichten wir über die Synthese dieser beiden Bichromonyle und deren Eigenschaften.

SYNTHESE DES 5.5'-DIMETHOXY-2.2'-DIMETHYL-8.8'-BICHROMONYLS (Ib)

Für die Synthese eines 8.8'-Bichromonyl-Derivates erschienen zwei Wege erfolgversprechend: a) Kondensation von 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-3.3'-diacetyl-biphenyl (IV) mit Natriumacetat/Acetanhydrid nach v. KOSTANECKI analog zur Darstellung des 7-Hydroxy-2-methyl-chromons aus 2.4-Dihydroxy-acetophenon⁹⁾ und Abspaltung der dabei gebundenen Acetylgruppen. b) Dimerisierung des 5-Hydroxy-2-methyl-chromons (VII) durch Halogenierung an C-8 und ULLMANN-Kondensation.

Beim ersten Verfahren war nicht mit einem einheitlichen Reaktionsprodukt zu rechnen, da jede Hälfte von IV zu je zwei verschiedenen Chromonen entspr. Ia, IIIa und Cumarinen entspr. V, VI kondensieren kann, für die es innerhalb des dimeren Moleküls zehn Kombinationsmöglichkeiten gibt. Dennoch untersuchten wir diesen Weg, da wir IV im Zusammenhang mit der Untersuchung anderer Mutterkorn-Farbstoffe bereits dargestellt hatten¹⁰⁾.



Dabei erhielten wir in sehr geringer Ausbeute ein hellgelbes Reaktionsprodukt, das Chromon- und Cumarin-Carbonyl-Streckfrequenzen bei 1640 bzw. 1691/cm zeigte und sich im Dünnschichtchromatogramm erwartungsgemäß in eine Reihe von Zonen auftrennte, von denen eine mit der des 6.6'-Bichromonyls IIIa übereinstimmt. Zur präparativen Darstellung der gesuchten Bichromonyle war diese Methode somit ungeeignet.

Weg b) hat den Vorteil, daß nur ein 8.8'-Bichromonyl gebildet werden kann. Wir jodierten dazu VII¹¹⁾ nach M. V. SHAH und S. SETHNA¹²⁾ mit Jod/Jodsäure an C-8 (VIIIa) und schützten seine Hydroxylgruppe durch Methylierung (VIIIb). Ullmann-

⁸⁾ H. D. GIBBS, *J. biol. Chemistry* **73**, 649 [1927]; F. E. KING, T. J. KING und L. C. MANNING, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 563.

^{8a)} Inzwischen wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gezeigt, daß auch der Mutterkorn-Farbstoff Ergofflavin ein ähnliches 5.5'-Dihydroxy-6.6'-bichromanonyl als chromophores System enthält (J. D. M. ASHER, A. T. MCPHAIL, J. MONTEATH ROBERTSON, J. V. SILVERTON und G. A. SIM, *Proc. chem. Soc. [London]* **1963**, 210; J. W. APSTIMON, J. A. CORRAN, N. G. CREESEY, K. Y. SIM und W. B. WHALLEY, ebenda **1963**, 209).

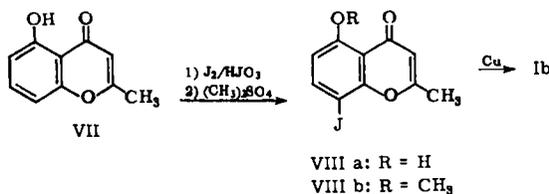
⁹⁾ S. v. KOSTANECKI und A. ROZYCKI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 102 [1901].

¹⁰⁾ B. FRANCK und G. BAUMANN, unveröffentlicht.

¹¹⁾ C. RAMACHANDRA RAO und V. VENKATESWARLU, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 1321 [1955].

¹²⁾ *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 2676.

Kondensation von VIII b mit aktiviertem Kupferpulver in siedendem Diphenyläther ergab das gesuchte 8.8'-Bichromonyl Ib in 36-proz. Ausbeute. Die in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung erwies sich durch ihre gegenüber 5-Methoxy-2-methyl-



chromon erhöhte Sublimations- (190 gegenüber 95° i. Hochvak.) und Schmelztemperatur (269 gegenüber 109°), verringerte Löslichkeit sowie nach UV-Spektrum und Analysen als das dimere Kondensationsprodukt.

ENTMETHYLIERUNG UND WESSELY-MOSER-UMLAGERUNG

Bei der Entmethylierung von Ib konnte analog wie bei 5-Hydroxy-chromonen¹³⁾, -flavonen¹⁴⁾, -isoflavonen¹⁵⁾ und -xanthonen¹⁶⁾, die an C-8 substituiert sind, mit einer WESSELY-MOSER-Umlagerung¹⁷⁾ zum 6.6'-Bichromonyl gerechnet werden. Für diese Umlagerung gibt es zwei Möglichkeiten: 1) Es lagert sich eine Hälfte um, so daß ein 6'.8-Bichromonyl IIa entsteht. 2) Beide Molekülhälften lagern sich zum 6.6'-Bichromonyl IIIa um. Umlagerung 1) ist unwahrscheinlich, da sich beide Hälften bei genügender Reaktionszeit sicher gleichartig verhalten. Somit bestand die Aussicht, durch Auswahl geeigneter Entmethylierungsbedingungen neben dem 8.8'-(Ia) auch das 6.6'-Bichromonyl IIIa zu erhalten. Eine Unterscheidung dieser beiden Isomeren ermöglicht die eingangs erwähnte GIBBS-Reaktion, bei der Verbindungen, die phenolische Hydroxylgruppen mit unbesetzter *p*-Stellung enthalten, mit 2.6-Dichlorbenzochinon-chlorimid in Pyridin/Boratpuffer (pH 9.2) blaue Indophenolfarbstoffe mit Absorptionsmaxima zwischen 500 und 700 m μ ⁸⁾ geben. Diese Reaktion hat sich bei der Strukturaufklärung zahlreicher phenolischer Naturstoffe als zuverlässig erwiesen¹⁸⁾, wobei auch Flavone⁸⁾ und Chromone¹⁾ keine Ausnahme machen. Nur das 6.6'-Bichromonyl kann eine positive GIBBS-Reaktion zeigen.

Entmethylierung von Ib mit siedendem Jodwasserstoffsäure/Acetanhydrid-Gemisch lieferte ein in hellgelben Nadeln vom Schmp. 261° kristallisierendes Bichromonyl. UV-, IR-Spektrum und Analysen zeigen eindeutig, daß es sich um ein dimeres 5-Hydroxy-2-methyl-chromon handelt. Wegen der positiven GIBBS-Reaktion (λ_{max} 660 m μ ; Abbild. 1, Kurve a) muß bei der Entmethylierung WESSELY-MOSER-Umlagerung zum 6.6'-Bichromonyl IIIa eingetreten sein.

¹³⁾ H. SCHMID und A. BOLLETER, *Helv. chim. Acta* **33**, 917 [1950].

¹⁴⁾ D. M. DONELLY, E. M. PHILBIN und T. S. WHEELER, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 4409; D. MOLHO und M.-C. GERPHAGNON, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 607.

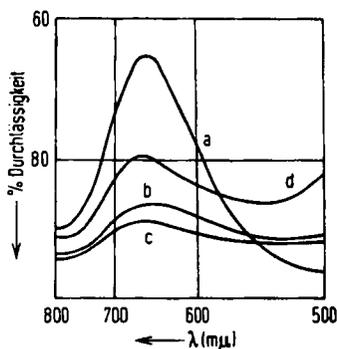
¹⁵⁾ W. BAKER, I. DUNSTAN, J. B. HARBORNE, W. D. OLLIS und R. WINTER, *Chem. and Ind.* **1953**, 277.

¹⁶⁾ E. M. PHILBIN, J. SWIRSKI und T. S. WHEELER, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 4455.

¹⁷⁾ F. WESSELY und G. H. MOSER, *Mh. Chem.* **56**, 97 [1930].

¹⁸⁾ L. CROMBIE und R. PEACE, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 5445.

Bei Methoxy-flavonen läßt sich die WESSELY-MOSER-Umlagerung durch Entmethylierung mit Aluminiumchlorid statt mit Jodwasserstoffsäure vermeiden¹⁹⁾. Nach Erhitzen von Ib mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol erhielten wir hellgelbe Nadeln vom Schmp. 355–360°, bei denen es sich nach Spektren und Analysen ebenfalls um ein dimeres 5-Hydroxy-2-methyl-chromon handelt. Beim Indophenoltest nach GIBBS zeigt die Verbindung nur ein sehr kleines Maximum bei 650 m μ (Abbild. 1, Kurve b), die Reaktion ist als negativ anzusehen²⁰⁾. Es handelt sich daher um das 5.5'-Dihydroxy-2.2'-dimethyl-8.8'-bichromonyl (Ia).



Abbild. 1
Indophenol-Absorptionsbanden
bei der GIBBS-Reaktion
von a) 6.6'-Bichromonyl IIIa,
b) 8.8'-Bichromonyl Ia,
c) Secalonsäure und d) Secalon-
säure nach Kochen mit Acet-
anhydrid/Jodwasserstoffsäure

Um sicherzustellen, daß die Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure bzw. Aluminiumchlorid jeweils ausschließlich zu den eben beschriebenen Bichromonylen führt, haben wir die Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte dünnschichtchromatographisch untersucht. Mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen auf Kieselgel mit und ohne Oxalsäure-Imprägnierung zeigten beide Isomere sehr ähnliche R_F -Werte. Erst das System Xylol/90-proz. Eisessig (1 : 1) auf Papier (mit der Unterphase besprüht) ermöglichte eine unerwartet gute Differenzierung (Tab. 1) und den Beweis,

Tab. 1. Charakteristische Eigenschaften von 5-Hydroxy-2-methyl-chromon (VII), dessen 8.8'- (Ia) bzw. 6.6'-Dimeren (IIIa) und von Secalonsäure

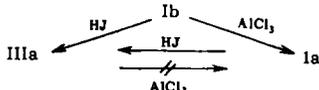
	VII	Ia	IIIa	Secalonsäure
Schmp.	92°	355–360°	261°	268–270°
Farbe	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb
λ_{\max} (Methanol)	325 (3.63)	335 (3.94)	335 (3.98)	338 (4.54)
$[\text{m}\mu$ (log ϵ)]	252 (4.09) 226 (4.31)	243 (4.54)	242 (4.57)	242 (4.33) 220 (4.35)
$\nu_{\text{C=O}}$ (KBr)	1666/cm (6.01 μ)	1655/cm (6.04 μ)	1650/cm (6.06 μ)	1607/cm (6.22 μ)
GIBBS-Reaktion	+	—	+	—
FeCl ₃ -Reaktion	violett	blaugrün	blaugrün	rot
R_F -Wert (Papier, Xylol/90-proz. Eis- essig (1 : 1))	0.75	0.00	0.75	0.00

¹⁹⁾ R. C. SHAH, C. R. MEHTA und T. S. WHEELER, J. chem. Soc. [London] 1938, 1555.

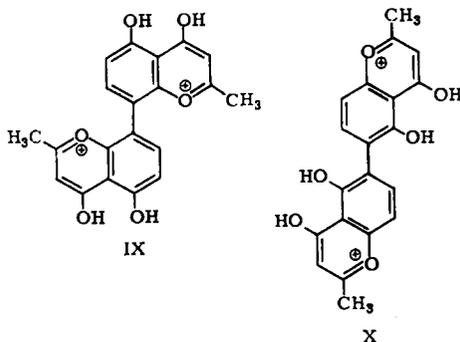
²⁰⁾ Ein kleines Indophenol-Absorptionsmaximum bei der GIBBS-Reaktion von Phenolen, die in *p*-Stellung zur Hydroxygruppe substituiert sind, fanden auch L. CROMBIE und R. PEACE¹⁸⁾ im Rahmen der Konstitutionsermittlung von Sumatrol und Malacol. Möglicherweise ist es durch geringfügige Kondensation des 2.6-Dichlor-benzochinon-chlorimids mit der freien *o*-Stellung verursacht.

daß Ia und IIIa einheitlich sind. Hierdurch ist auch gezeigt, daß das kleine Restmaximum bei der GIBBS-Reaktion des 8.8'-Bichromonyls Ia nicht durch etwa beigemengtes 6.6'-Bichromonyl IIIa verursacht sein kann.

War bei der Entmethylierung von Ib mit Aluminiumchlorid keine WESSELY-MOSER-Umlagerung eingetreten, so mußte bei anschließender Einwirkung von heißer Jodwasserstoffsäure das 6.6'-Bichromonyl IIIa entstehen. Erwartungsgemäß war das erhaltene Produkt mit IIIa identisch. Andererseits blieb dieses beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol unverändert. Im nachstehenden Schema sind diese Entmethylierungsreaktionen zusammengefaßt.



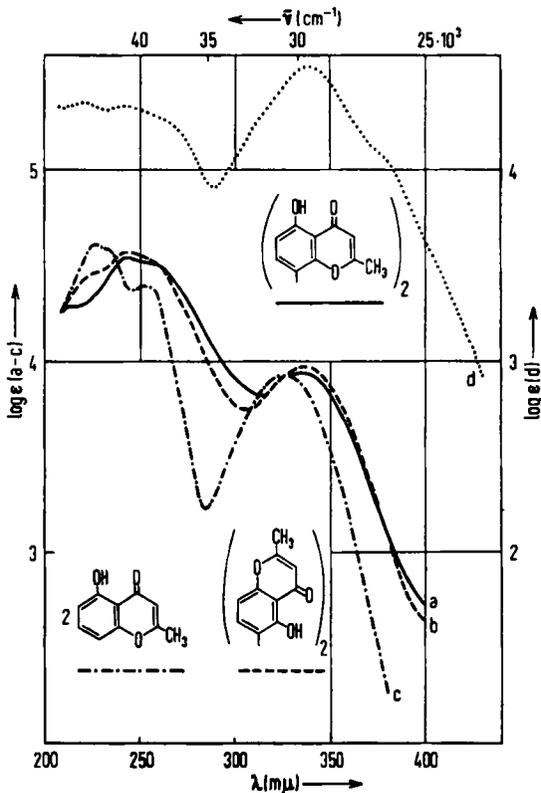
Von besonderem Interesse ist die Frage, weshalb das 6.6'-Bichromonyl in heißer konz. Jodwasserstoffsäure die stabilere Form darstellt, und daher aus dem 8.8'-Bichromonyl unter intermediärer Ringöffnung entsteht. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Bichromonyle in konz. Jodwasserstoffsäure protoniert als Bis-pyrylium-salze IX und X vorliegen. In diesem Zustand ist das 6.6'-Kation X energieärmer und stabiler, weil 1. die positiven Ladungszentren darin einen größeren Abstand als in IX haben und 2. die Solvatation am Pyrylium-Sauerstoff nicht wie bei IX durch Substitution an C-8 sterisch beeinträchtigt ist.



VERGLEICH MIT DEM SECALONSÄURE-CHROMOPHOR

Das 8.8'- (Ia) und das 6.6'-Bichromonyl (IIIa) zeigen sehr ähnliche UV-Spektren, in denen das längstwellige Maximum bei etwa gleicher Intensität um $10 \mu\mu$ höher liegt als beim monomeren Chromon VII (Abbild. 2). Die Bichromonyle stimmen mit Secalonsäure in der Lage ihrer Absorptionsmaxima nahezu überein (Tab. 1). Völlige Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da Secalonsäure noch Sauerstoff-Funktionen an C-3 und C-3' aufweist¹⁾. In Tab. 1 sind einige Eigenschaften der drei Hydroxychromone und von Secalonsäure zusammengestellt. Nur das 5.5'-Dihydroxy-2.2'-dimethyl-8.8'-bichromonyl (Ia) gibt ebenso wie Secalonsäure keine GIBBS-Reaktion. Einen zusätzlichen Hinweis, daß dieses Bichromonyl dem Mutterkorn-Farbstoff zugrunde liegt, gab die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure. Ebenso wie das 8.8'-Bichromonyl sollte sich die Secalonsäure dabei ganz oder teilweise in ein stabileres

6.6'-Bichromonyl mit positiver GIBBS-Reaktion umlagern. Nach Kochen mit Jodwasserstoffsäure zeigte Secalonsäure bei der GIBBS-Reaktion tatsächlich ein Maximum bei $660 \text{ m}\mu$ (Abbild. 1).



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren von a) 8.8'-Bichromonyl Ia (—), b) 6.6'-Bichromonyl IIIa (---), c) 5-Hydroxy-2-methyl-chromon (VII) (- · - ·) und d) Secalonsäure (· · · ·) in Methanol

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBENFABRIKEN BAYER, WERK ELBERFELD, danken wir für Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

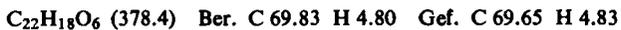
8-Jod-5-hydroxy-2-methyl-chromon (VIIIa): In Anlehnung an M. V. SHAH und S. SETHNA¹²⁾ fügte man zu einer Lösung von 3.2 g (18 mMol) 5-Hydroxy-2-methyl-chromon¹¹⁾ (VII) in 40 ccm Äthanol, die sich in einem Wasserbad von 50° befand, unter intensivem Rühren nacheinander 1.85 g (14 mMol) Jod in 15 ccm Äthanol und 0.64 g (3.6 mMol) Jodsäure in 2 ccm Wasser. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisierte VIIIa bereits aus. Man ließ nach 30 Min. auf Raumtemperatur abkühlen, rührte noch 2 Stdn. weiter, verdünnte mit 150 ccm Wasser und erhielt aus 40 ccm Eisessig 4.2 g (76% d. Th.) blaßgelbe, flache Prismen, Schmp. 174° (Lit.¹²⁾: 171°).

8-Jod-5-methoxy-2-methyl-chromon (VIIIb): 4.2 g VIIIa in 150 ccm Aceton (über CaCl_2 getrocknet) wurden mit 8 ccm Dimethylsulfat und 12 g frisch geglühtem, fein gepulvertem Kaliumcarbonat 3 Stdn. gekocht. Man dampfte das Filtrat i. Vak. ein, versetzte den öligen,

roten Rückstand zur Zersetzung restlichen Dimethylsulfates mit Wasser, ließ 20 Stdn. stehen und sublimierte das nun fest gewordene *VIIIb* i. Hochvak. bei 80°. Aus Methanol/Wasser (2 : 1) 3.9 g (89% d. Th.) farblose Prismen, Schmp. 89° (Lit.²⁾: 92–95°).

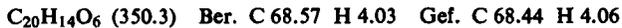
5.5'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-8.8'-bichromonyl (Ib): 3.7 g (12 mMol) *VIIIb* in 10 g warmem Diphenyläther wurden mit 7.4 g (120 mMol) aktiv. *Kupferpulver* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht (ca. 260°). (Das Kupferpulver wurde zur Aktivierung 5 Min. mit Eisessig geschüttelt; nach Dekantieren wurde mehrfach mit Aceton aufgeschlämmt, wieder dekantiert, bis das Aceton keine blaue Farbe mehr zeigte, und i. Vak. getrocknet.) Nach Abkühlen filtrierte man vom braun gewordenen Kupferpulver ab, versetzte das Filtrat mit 100 ccm Petroläther, filtrierte den hierbei ausgefallten, gelbbraunen Niederschlag ab, trocknete und sublimierte ihn bei 190–200° i. Hochvak. Ebenso wurde noch am Kupferpulver haftendes Reaktionsprodukt i. Hochvak. absublimiert. Die vereinigten Sublimate ergaben aus Methanol/Dioxan (3 : 1) 800 mg (36% d. Th.) farblose, büschelförmige Nadeln, Schmp. 269°.

Ib ist mäßig löslich in Dimethylformamid, Dioxan, Eisessig, Chloroform, konz. Schwefelsäure, wenig in Methanol, Benzol und schwer in Aceton und Äther. Es gibt mit FeCl₃ in Methanol keine Farbreaktion. In konz. Schwefelsäure fluoresziert es hellgelb im UV-Licht. UV-Absorption (Methanol): λ_{\max} (log ϵ) 310 (4.00), 242 m μ (4.66). IR-Banden (KBr): 1657, 1631, 1592, 1570, 1455, 1438, 1393, 1362, 1343, 1225, 1172, 1045, 972, 954, 837, 815/cm.



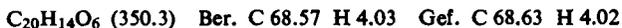
Entmethylierung und Wessely-Moser-Umlagerung von Ib zu IIIa: 200 mg *Ib* wurden mit 10 ccm Acetanhydrid/Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) (1 : 1) (Vorsicht beim Mischen der Komponenten!) 2 Stdn. im Ölbad von 140° unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten versetzte man mit 100 ccm 1-proz. wäbr. Na₂SO₃-Lösung, zentrifugierte das ausgefallte *IIIa* ab, wusch mit Wasser neutral und sublimierte es i. Hochvak. bei 200°. Aus Eisessig/Wasser (3:1) 124 mg (67% d. Th.) blaßgelbe Nadeldrusen, Schmp. 261°.

IIIa ist mäßig löslich in Dimethylformamid, Dioxan, Chloroform, konz. Schwefelsäure, wenig in Eisessig, schwer in Methanol, Äther, Aceton und Benzol. FeCl₃-Reaktion in Methanol blaugrün; hellgelbe Fluoreszenz mit UV-Licht in konz. Schwefelsäure. UV-Absorption (Methanol): λ_{\max} (log ϵ) 335 (3.98), 242 m μ (4.57); (wäbr. *n* NaOH): 376, 266 m μ . IR-Banden (KBr): 1650, 1612, 1591, 1483, 1442, 1404, 1368, 1310, 1265, 1238, 1222, 1192, 1174, 1045, 957, 855, 832/cm.



5.5'-Dihydroxy-2.2'-dimethyl-8.8'-bichromonyl (Ia): 300 mg *Ib* wurden mit 450 mg wasserfreiem *Aluminiumchlorid* in 5 ccm Nitrobenzol (über CaCl₂ getrocknet) 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend versetzte man das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch mit 30 ccm Wasser, dem einige Tropfen konz. Salzsäure zugefügt waren, entfernte das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation, filtrierte das zurückbleibende *Ia* ab und sublimierte es bei 200–220° i. Hochvak. Aus heißem Eisessig 251 mg (90% d. Th.) hellgelbe Nadeln, Schmp. 355–360° (Zers.).

Ia ist löslich in konz. Schwefelsäure, in der Hitze etwas in Dimethylformamid, Dioxan, Eisessig, Chloroform, schwer in Methanol, Äther, Aceton und Benzol. *R_F* 0.00 im Ringpapierchromatogramm (Xylol/90-proz. Eisessig). FeCl₃-Reaktion in Dimethylformamid blaugrün; hellgelbe Fluoreszenz mit UV-Licht in konz. Schwefelsäure. UV-Absorption (wäbr. *n* NaOH): 376, 298, 269 m μ (s. a. Tab. 1). IR-Banden (KBr): 1655, 1620, 1590, 1575, 1470, 1441, 1402, 1386, 1308, 1268, 1222, 1175, 1127, 1048, 962, 832, 811, 798/cm.



Wessely-Moser-Umlagerung von 5.5'-Dihydroxy-2.2'-dimethyl-8.8'-bichromonyl (Ia) zu IIIa: 30 mg Ia wurden mit 2 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7)/Acetanhydrid (1 : 1) 2 Stdn. im Ölbad von 140° unter Rückfluß gekocht. Man goß in 50 ccm 1-proz. wäbr. Na₂SO₃-Lösung, zentrifugierte das Reaktionsprodukt ab und reinigte es durch Hochvak.-Sublimation bei 200°. Aus Eisessig/Wasser hellgelbe Nadeln, Schmp. 261°, die nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und Ringpapierchromatogramm (Xylol/90-proz. Eisessig) mit IIIa übereinstimmten.

Einwirkung von AlCl₃ auf 5.5'-Dihydroxy-2.2'-dimethyl-6.6'-bichromonyl (IIIa): 30 mg des Bichromonyls wurden mit 50 mg wasserfreiem Aluminiumchlorid in 1 ccm trockenem Nitrobenzol 2.5 Stdn. auf 100° erwärmt. Die dunkel gefärbte Lösung versetzte man mit 10 ccm Wasser und einigen Tropfen konz. Salzsäure, destillierte das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und sublimierte das abfiltrierte Reaktionsprodukt bei 200° i. Hochvak. Es war nach Misch-Schmp. (261°), IR-Spektrum und *R_F*-Wert im Ringpapierchromatogramm (Xylol/90-proz. Eisessig) mit Ausgangsmaterial IIIa identisch.

Ausführung der Gibbs-Reaktion: 1 mg der zu untersuchenden Substanz in 1 ccm Pyridin wurde mit 6 ccm einer 0.15-proz. Lösung von 2.6-Dichlor-benzochinon-chlorimid in Pyridin versetzt, mit Natriumboratpuffer (pH 9.2) auf 20 ccm aufgefüllt und 20 Min. bei 20° gehalten. Danach verdünnte man 1 : 10 mit dem Puffer und nahm mit einem automatisch registrierenden Spektrometer (Zeiss RPQ 20 A) das Absorptionsspektrum im Bereich von 500–800 m μ auf, wobei die Vergleichsküvette ein ebenso vorbereitetes Lösungsgemisch enthielt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Secalonsäure: 60 mg Secalonsäure wurden mit 1.5 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) in 5 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. im 145°-Ölbad unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten und Verdünnen mit 1-proz. wäbr. Natriumsulfatlösung schied sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der abzentrifugiert wurde. FeCl₃-Reaktion in Methanol rot.

Versuch einer Bichromonyl-Synthese aus 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-3.3'-diacetyl-biphenyl (IV) nach v. Kostanecki: 150 mg IV¹⁰⁾ erhitze man mit 450 mg wasserfreiem Natriumacetat und 0.85 ccm frisch dest. Acetanhydrid 1 Stde. im Ölbad auf 140° und erhöhte die Temperatur allmählich auf 180°. Nach 20stdg. Erhitzen wurde überschüss. Acetanhydrid durch Eingießen in Wasser hydrolysiert. Den Niederschlag saugte man ab, trocknete ihn, löste in 10 ccm konz. Schwefelsäure, fällte unter Eiskühlung mit Wasser aus, zentrifugierte ab, kochte die Fällung 2 Stdn. mit 2*n* Na₂CO₃ aus, neutralisierte mit verd. Salzsäure und zentrifugierte erneut. Aus dem dunkelbraunen Produkt ließen sich bei 200–220° i. Hochvak. nur 2.5 mg hellgelbes Sublimat gewinnen (Sublimationstemperatur von IIIa 200°). Es zeigte im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Benzol/Methanol 40 : 1) mehrere Zonen, die sich mit methanol. FeCl₃ grün anfärbten. Eine Zone hatte denselben *R_F*-Wert wie IIIa.