

Flavonol (IV) aus 2,3-Dimethoxy-flavanon.

100 mg 2,3-Dimethoxy-flavanon wurden mit einer Mischung von 20 cm³ Methanol, 20 cm³ Wasser und 8 cm³ konz. Salzsäure übergossen und 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Dimethoxy-flavanon ging dabei allmählich in Lösung und die gelben Nadelchen des Flavonols kristallisierten schon in der Hitze teilweise aus. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung abgenutscht und aus Methanol-Wassergemisch umkristallisiert. Smp. 169⁰ 1) (unkorr.). Die Substanz ist methoxylfrei.

C₁₅H₁₀O₃ Ber. C 75,60 H 4,23%
 Gef. „ 75,73 „ 4,24%

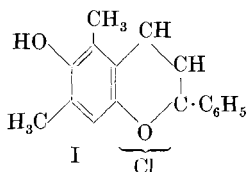
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

121. Über ein Dipheno-spiranderivat mit konstitutionellen Beziehungen zu den Tocopherolen

von P. Karrer und W. Fatzer.

(23. VII. 42.)

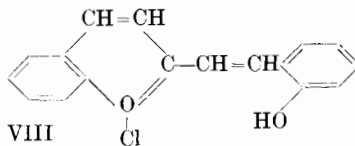
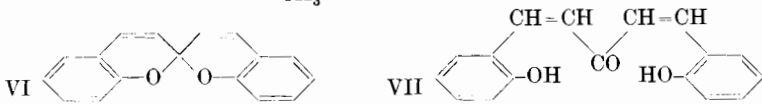
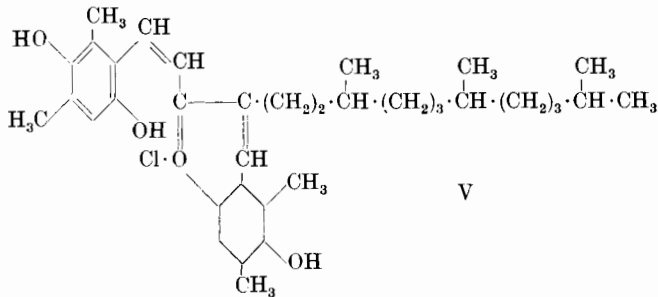
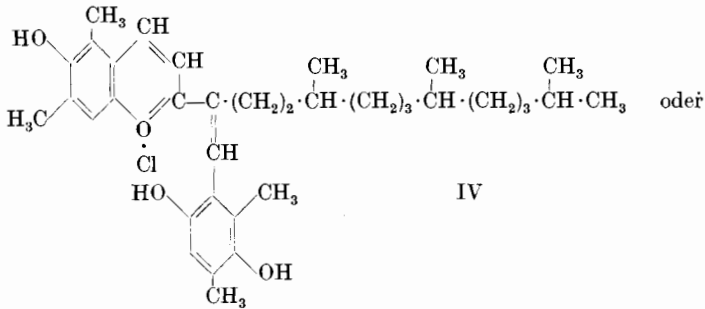
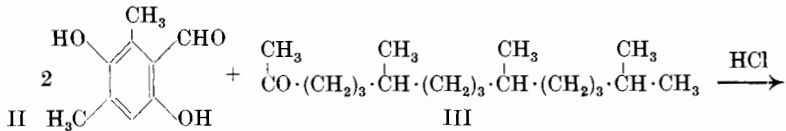
Während sich der 2,4-Dimethyl-3,6-dioxy-benzaldehyd (II) mit Acetophenon unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff in normaler Weise zu einem Benzopyryliumsalz I kondensieren lässt²⁾, das bei der Reduktion in ein Chromanderivat vom Tocopheroltypus übergeht, verläuft die Umsetzung des genannten Aldehyds mit [2,6,10-Trimethyl-tridecyl]-methyl-ke-ton (III) in anderer Weise. Es bildet sich hierbei aus 2 Mol des Aldehyds und 1 Mol des Ketons ein blaues Pyryliumsalz, dem die Formel IV oder V zuzuschreiben ist. Der Verbindung liegt somit das Dipheno-spiropyran (VI) bzw. das Dicumarone VII zu Grunde, welches letzteres *H. Decker* und *H. Felser*³⁾ durch alkalische Kondensation von Salicylaldehyd und Aceton erhalten und durch Chlorwasserstoff zum o-Oxystyryl-phenopyryliumchlorid VIII kondensiert haben.



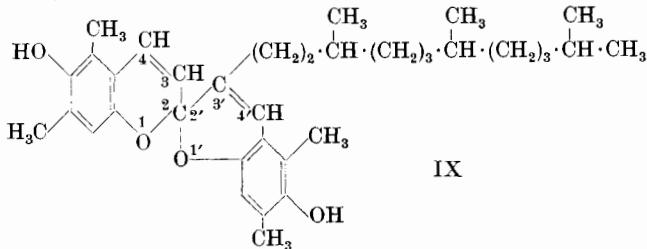
1) Vgl. B. 37, 2820 (1904).

2) Helv. 24, 1319 (1941).

3) B. 41, 2997 (1908). — *Decker* und *v. Fellenberg*, A. 364, 1 (1908).

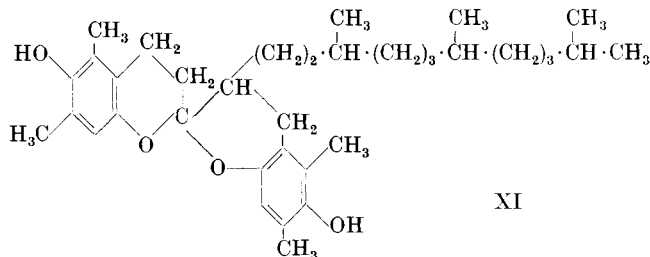
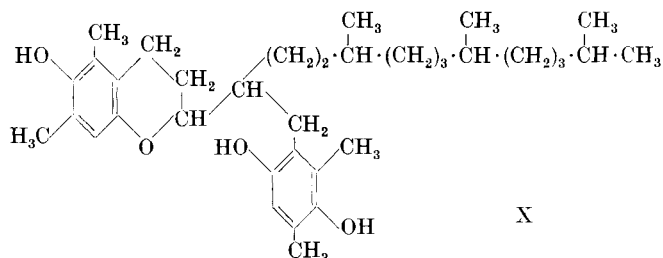


Wie das o-Oxystyryl-phenopyryliumchlorid (VIII) durch Natriumacetateinwirkung in Diphenyl-spiropyran (VI) übergeht, so erhält man aus dem blauen Pyryliumsalz IV bzw. V mit essigsauerm Natrium eine chlorfreie Verbindung, der man die Spiropyran-struktur IX (5, 7, 5' 7'-Tetramethyl-3'-[3'', 7'', 11''-trimethyl-dodecyl]-6, 6'-dioxo-diphenyl-2, 2'-spiro-pyran) zuerteilen kann:



Sie lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei ca. 138°. Beim Behandeln mit Salzsäure geht sie wieder in das tief blaue Pyryliumsalz über.

Bei der katalytischen Reduktion des blauen Pyryliumsalzes IV bzw. V in einer Mischung von Äthylalkohol und Eisessig wurden 3 Mol Wasserstoff aufgenommen; dabei trat Entfärbung der Lösung ein. Das Reduktionsprodukt liess sich bisher nur als zähflüssiges Öl gewinnen. Es ist in wässriger Lauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Säurezusatz wieder ausgefällt. Alkoholische Silbernitratlösung wird durch die Verbindung schon in der Kälte reduziert. Ihre Konstitution lässt sich vermutlich durch die Formel X zum Ausdruck bringen, welche den Eigenschaften der Substanz gerecht wird.



In der Verbindung liegt demnach ein Tocopherol-ähnlich gebauter Stoff vor, dessen aliphatische Seitenkette in 1'-Stellung eine Trimethyl-hydrochinon-molekel als Substituenten trägt und zwar in der Form des 2,4-Dimethyl-3,6-dioxybenzyl-Restes. Reduzierte man das blaue Pyryliumsalz IV in Äthanol allein (ohne Eisessigzusatz), so blieb die Wasserstoffaufnahme nach Absorption von 2 Mol Wasserstoff stehen und konnte auch mit neuem Katalysator nicht weitergeführt werden. Diesem Hydrierungsprodukt kommt daher sehr wahrscheinlich Formel XI zu, d. h. es besitzt die Konstitution des hydrierten Diphenospiropyranderivates IX.

Die Verbindungen X und XI wurden im pharmakologischen Laboratorium von *F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.* in Basel auf Vitamin-E-Wirkung geprüft. Sie erwiesen sich in Dosen von 50 und 100 mg unwirksam. Für die Ausführung dieser Tierversuche sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Pyryliumsalz aus 2,4-Dimethyl-3,6-dioxy-benzaldehyd
und [2,6,10-Trimethyl-tridecyl]-methyl-keton
(Formel IV oder V).

In eine Mischung von 2 g des Aldehyds (Formel II) und 3,3 g des Ketons (Formel III) in 30 cm³ reiner Ameisensäure leitet man während mehreren Stunden trockenen Chlorwasserstoff ein, bis aller Dimethyl-dioxy-benzaldehyd in Lösung gegangen ist. Hierauf bleibt die Flüssigkeit 72 Stunden stehen. Durch Zusatz von ca. 400 cm³ trockenem Äther lässt sich jetzt ein Niederschlag fällen, der zuerst gelbbraune Farbe hat, aber schnell tief blauschwarz wird. Man filtriert und krystallisiert die Verbindung aus absolutem Alkohol um. Sie ist unlöslich in Wasser. Bei Zusatz von Soda zu ihrer tiefblauen alkoholischen Lösung tritt Entfärbung ein.

Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

C ₃₆ H ₅₁ O ₄ Cl	Ber. C 74,2	H 8,8	Cl 6,1%
	Gef. „ 74,13	„ 8,85	„ 6,15%

5,7,5',7'-Tetramethyl-3'-[3'',7'',11''-trimethyl-dodecyl]-
6,6'-dioxy-dipheno-2,2'-spiro-pyran (Formel IX).

Die Verbindung entsteht aus dem vorerwähnten Pyryliumsalz durch Zusatz von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat zur blauen, alkoholischen Lösung des Salzes. Dabei findet weitgehende Entfärbung statt. Durch Wasserzusatz wird die Spiro-pyranverbindung gefällt. Sie kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Zur völligen Entfärbung fanden wir es zweckmässig, die Verbindung in Ätherlösung mit Entfärbungskohle zu schütteln, das farblos gewordene Filtrat auf ein kleines Volumen einzudampfen und hierauf mit Petroläther zu versetzen; dabei krystallisiert die Substanz farblos aus. In Salzsäure geht sie wieder mit tiefblauer Farbe als Pyryliumsalz (Formel IV) in Lösung.

C ₃₆ H ₅₀ O ₄	Ber. C 79,1	H 9,2%
	Gef. „ 78,72	„ 9,23%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.