

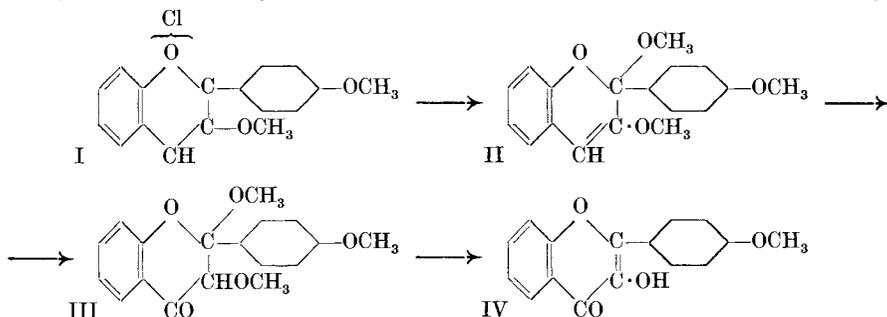
### 193. Umwandlungsprodukte einfacher Benzopyryliumverbindungen

von P. Karrer, Carlo Trugenberger und Ghasi Hamdi.

(13. X. 43.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurde an zwei Beispielen gezeigt, dass es möglich ist, gewisse Benzopyryliumverbindungen in einfacher Weise in Flavonole zu verwandeln. So geht das 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorid unter der Einwirkung von Methanol leicht in den Methyläther der Carbinolbase des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids über, der sich durch Oxydation in das 2,3-Dimethoxy-flavanon überführen lässt. Durch saure Verseifung des letzteren bildet sich Flavonol.

Wir haben jetzt ein weiteres Beispiel einer solchen Reaktionsfolge ausgearbeitet, die Überführung des 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumsalzes (I) in den Methyläther von dessen Carbinolbase (II), Oxydation der letzteren Substanz zum 2,3,4'-Trimethoxy-flavanon (III) und Verseifung dieses Flavanons zum 4'-Methoxy-flavonol (IV):



Das 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumchlorid (I) war bisher nur als Eisen(III)-chlorid-Doppelsalz bekannt<sup>2)</sup>. Wir verbesserten die Ausbeute durch Abänderung des Darstellungsverfahrens wesentlich und stellten auch das freie Chlorid in kristallisiertem Zustand her. Lässt man darauf Äthylalkohol einwirken, so bildet sich der der Verbindung II analog gebaute Äthyläther der Carbinolbase.

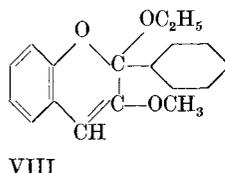
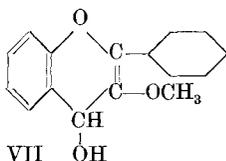
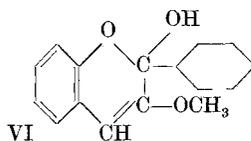
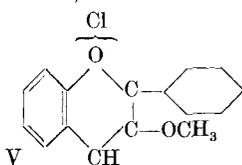
Wenn man den Methyläther der 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumbase (II) in Chloroform mit Brom versetzt, so findet nicht, wie man erwarten könnte, eine Addition des Broms an der Kohlenstoffdoppelbindung statt, sondern es bildet sich momentan das rote, schön kristallisierte Perbromid des Benzopyryliumsalzes, das beim Auflösen in Methanol unter Entfärbung wieder in den Methyläther der Carbinolbase (II) zurückverwandelt wird.

<sup>1)</sup> P. Karrer und W. Fätzer, Helv. **25**, 1129, 1138 (1942).

<sup>2)</sup> Pratt und Robinson, Soc. **123**, 751 (1923).

Bei der katalytischen Hydrierung dieses Methyläthers mit Wasserstoff und Platin entsteht ein Gemisch verschiedener Hydrierungsprodukte, aus dem die Abscheidung einheitlicher Verbindungen bisher nicht gelang.

Wenn man eine Lösung des 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumchlorids in Eisessig mit Wasser verdünnt, erfolgt unter Entfärbung Hydrolyse, wobei sich vermutlich die Carbinolbase bildet, die aber bisher nicht kristallisierte. Dagegen gelang es, die entsprechende Carbinolbase aus dem 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorid (V), für welches eine verbesserte Darstellungsmethode angegeben wird, auf analogem Weg zu erhalten. Der kristallisierten Substanz, die bei 121° schmilzt, wird die Formel VI oder VII zukommen:



Es ist bemerkenswert, mit welcher Leichtigkeit aus dieser Carbinolbase ihre Äther gewonnen werden können. Man braucht sie nur in warmem Äthylalkohol aufzulösen, so kristallisiert nach dem Verdünnen mit wenig Wasser der Äthyläther (VIII) aus. Die Übergänge zwischen Salz, Carbinolbase und Äthern der Carbinolbase erfolgen bei diesen einfachen Pyryliumsalzen mit bemerkenswerter Leichtigkeit.

### Experimenteller Teil.

#### 3,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (I).

Diese Verbindung ist in Form des Eisen(III)-chlorid-Doppelsalzes von *Pratt* und *Robinson*<sup>1)</sup> dargestellt worden. Sie kondensierten Salicylaldehyd und  $\omega$ -4'-Dimethoxy-acetophenon in alkalischer Lösung zum 4-Methoxy-phenyl-[2-oxy- $\beta$ -methoxy-styryl]-keton und verwandelten dieses durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Ketons unter gleichzeitiger Zugabe von Eisen(III)-chlorid in das Eisenchlorid-Doppelsalz des entsprechenden Pyrylium-Farbstoffes. Nach dieser Methode konnten aus 4 g Dimethoxyacetophenon 2,7 g Eisen(III)-chlorid-Doppelsalz erhalten werden.

Wir stellten dieses Doppelsalz auf direktem Wege durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Eisen(III)-

<sup>1)</sup> *Pratt* und *Robinson*, Soc. **123**, 751 (1923).

chlorid, Salicylaldehyd und  $\omega$ -4'-Dimethoxy-acetophenon in absolutem Alkohol her. Nach etwa 3 Stunden war dieses in orangeroten Krystallen auskrystallisiert, die abgenutzt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurden.

$C_{17}H_{15}O_3Cl_4Fe$	Ber. C 43,96	H 3,21	$OCH_3$ 13,36%
	Gef. „ 43,69	„ 3,29	„ 13,42%

Das Doppelsalz schmilzt bei 150–151° (Literatur 135°). Die Ausbeute betrug aus 15 g  $\omega$ -4'-Dimethoxy-acetophenon 31 g, d. h. 80% der Theorie.

Das 3,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid selbst scheint noch nicht beschrieben worden zu sein. Es lässt sich leicht herstellen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 13,5 g  $\omega$ -4'-Dimethoxy-acetophenon und die äquimolekulare Menge Salicylaldehyd in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig. Nach der Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoff hat diese tiefrote Farbe angenommen und ist viskos geworden. Man versetzt hierauf mit 400 cm<sup>3</sup> Äther, worauf sich beim Reiben der Glaswände das 3,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid in kleinen roten Krystallen ausscheidet. Es lässt sich aus Aceton oder Essigester umkrystallisieren und schmilzt dann nach vorhergehendem Sintern bei 109°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

#### Methyläther der 2,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumbase (II).

Löst man das Eisen(III)-chlorid-Doppelsalz des vorgenannten Farbstoffes in heissem Methanol und lässt langsam abkühlen, so krystallisiert der Methyläther der Carbinolbase teilweise aus. Die Umsetzung des Farbstoffes bleibt aber unvollkommen. Fügt man zur Lösung noch Natriumacetat, so tritt vollständige Umsetzung zum Methyläther ein.

Noch leichter erhält man die Substanz aus dem 3,4'-Dimethoxy-2-benzopyryliumchlorid. Wenn man dieses in kaltem Methanol löst, so entfärbt sich die Flüssigkeit augenblicklich und nach kurzer Zeit krystallisiert der Methyläther aus.

Diese Verbindung ist in kaltem Methanol und Äther schwer löslich, etwas leichter löslich in Aceton, leicht löslich in Chloroform. Sie schmilzt bei 149°.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 72,46	H 6,09	$OCH_3$ 31,20%
	Gef. „ 72,06	„ 6,26	„ 30,48%

In ähnlicher Weise wie der Methyläther kann der Äthyläther der 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumbase unter Verwendung von Äthylalkohol hergestellt werden. Die schön krystallisierte Verbindung schmilzt bei 132°.

#### 2,3,4'-Trimethoxy-flavanon (III).

Zur Überführung des Methyläthers des 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumcarbinols in 2,3,4'-Trimethoxy-flavanon lösten wir 1 g Substanz in Chloroform und fügten eine Lösung von Benzopersäure,

die 2 Atome aktiven Sauerstoff auf 1 Mol angewandtem Methyläther enthielt, hinzu. Nach ca. einer halben Stunde setzte Krystallisation ein. Nach mehrstündigem Stehen wurden die Krystalle abgenutscht, mit wenig Chloroform gewaschen und zweimal aus Chloroform umkrystallisiert. Die entstandene Verbindung ist das 2,3,4'-Trimethoxyflavanon, dessen Schmelzpunkt bei 220° liegt. Es ist in Methanol, Äthylalkohol, Äther und Chloroform wenig löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung färbt sich diese gelb.

$C_{18}H_{18}O_5$	Ber. C 68,76	H 5,78	OCH <sub>3</sub> 29,61%
	Gef. „ 68,57	„ 6,09	„ 28,56%

#### Hydrolyse des 2,3,4'-Trimethoxy-flavanons zum 4'-Methoxy-flavonol (Formel IV).

200 mg des vorbeschriebenen Trimethoxy-flavanons wurden mit einer Mischung von 60 cm<sup>3</sup> Methanol, 50 cm<sup>3</sup> Salzsäure und 10 cm<sup>3</sup> Wasser einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbte sich dabei gelb und nach einiger Zeit schied sich schon in der Hitze eine feste Substanz ab. Diese wurde abfiltriert und aus Methanol umkrystallisiert. Sie bildete blassgelbe Nadeln und erwies sich durch ihre Eigenschaften und die Analyse mit dem in der Literatur beschriebenen 4'-Methoxy-flavonol identisch<sup>1)</sup>. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher als angegeben, nämlich 230 statt 225°.

$C_{16}H_{12}O_4$	Ber. C 71,62	H 4,50	OCH <sub>3</sub> 11,56%
	Gef. „ 71,59	„ 4,75	„ 12,19%

Das Flavonol zeigt in konz. Schwefelsäure zuerst rote, dann violette Fluoreszenz. Es löst sich in heisser Natronlauge mit gelber Farbe auf und beim Abkühlen scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz ab.

#### Einwirkung von Brom auf den Methyläther der 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumbase.

Wenn man zu einer Lösung von 1 g des Methyläthers in wenig Chloroform eine Lösung von 0,54 g Brom in Chloroform tropfenweise unter Kühlung hinzufügt, scheidet sich nach wenigen Augenblicken das Perbromid der 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyryliumbase in roten Nadeln aus. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren und Trocknen bei 143°.

Ber. Br 47,33%	Gef. Br 46,39%
----------------	----------------

Beim Auflösen dieses Perbromids in Methanol bildet sich der Methyläther des 2-Phenyl-3,4'-dimethoxy-benzopyrylium-carbinols zurück.

#### Neue Darstellung des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids (V).

Diese Verbindung ist bisher nur in Form des Eisen(III)-chlorid-Doppelsalzes bekannt gewesen<sup>2)</sup>. Das freie Chlorid lässt sich in folgender Weise gewinnen:

<sup>1)</sup> Edelstein und v. Kostanecki, B. **38**, 1509 (1905).

<sup>2)</sup> Pratt und Robinson, Soc. **123**, 749 (1923).

10 g  $\omega$ -Methoxy-acetophenon und 8,2 g Salicylaldehyd werden in 30 cm<sup>3</sup> wasserfreier Ameisensäure gelöst und diese Lösung unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Hierauf bleibt das Reaktionsprodukt 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Beim Zusatz von Äther fällt das gebildete Pyryliumsalz zuerst ölig aus, wird aber nach kurzem Stehen und Reiben krystallin. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bildet das 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorid lange gelbe Nadeln, die bei 119° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Perbromid des Farbstoffes haben wir durch Einwirkung von Brom auf den Methyläther der Carbinolbase des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids<sup>1)</sup> dargestellt. Man löste 2 g des Methyläthers in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Chloroform und gab dazu unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 1,2 g Brom in Chloroform. Nach kurzer Zeit schied sich das Perbromid in roten Krystallen aus. Die Verbindung ist leicht zersetzlich, es gelingt indessen, sie aus trockenem Chloroform umzukrystallisieren, wenn stärkeres Erwärmen vermieden wird. Nach dem Trocknen über Natronkalk und Phosphorpentoxyd besass sie den Smp. 122°.

C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	Ber. C 40,25	H 2,72	Br 50,30	OCH <sub>3</sub> 6,49%
	Gef. „ 40,50	„ 2,94	„ 49,92	„ 6,25%

#### Überführung des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids in die Carbinolbase (VI oder VII).

Die Überführung des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids in die Carbinolbase erfolgt durch Einwirkung von Wasser auf die Lösung des Farbstoffes in Ameisensäure. Der dabei auftretende Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen, in siedendem Wasser suspendiert und dazu tropfenweise so viel Aceton gegeben, bis der grösste Teil der Substanz in Lösung gegangen ist. Aus der heiss filtrierten Flüssigkeit krystallisiert die Carbinolbase beim Erkalten aus. Nach dem Trocknen der Verbindung im Vakuum bei 90° schmolz sie bei 121°.

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 75,58	H 5,51	OCH <sub>3</sub> 12,20%
	Gef. „ 75,45	„ 5,72	„ 11,95%

Wenn man die Carbinolbase in heissem Alkohol auflöst, so bildet sich daraus in glatter Reaktion der Äthyläther der 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumbase (VIII). Dieser krystallisiert nach Zugabe von wenig Wasser zur alkoholischen Lösung aus. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt er bei 124°.

C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 76,56	H 6,34	OCH <sub>3</sub> 10,99	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 14,95%
	Gef. „ 76,38	„ 6,19	„ 9,91	„ 14,39%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Helv. **25**, 1138 (1943).