

Eine Isobenzpyrylium-anhydrobase¹

Von

Alexander Müller* und **Magda Lempert-Sréter**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Eötvös-Universität, Budapest

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. November 1964)

Das 4',5-Diacetoxy-3',4-dimethoxy-Derivat des 2-(α -Acetopropyl)-benzophenons (V), welches mit Mineralsäuren Ringschluß (unter gleichzeitiger O-Entacetylierung) zu dem entsprechend substituierten Isobenzpyryliumsalz (vom Typ IV) erleidet, schließt in Eisessig erst bei 240° einen ähnlichen Ring. Das Produkt ist ein „inneres“ Isobenzpyryliumsalz, entstanden durch Herausspaltung von Methanol, für welches die 1,6-Anhydrobasenstruktur VI bewiesen wird.

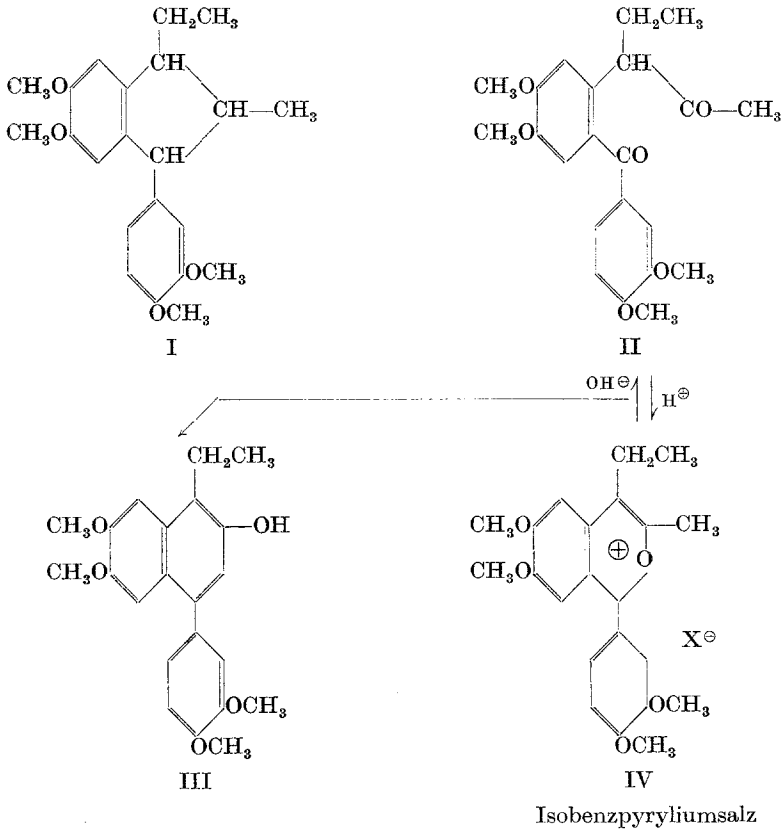
The 4',5-diacetoxy-3',4-dimethoxy derivative (V) of 2-(α -acetopropyl)-benzophenone, which forms isobenzpyrylium salts with mineral acids, undergoes the same type of ring closure in glacial acetic acid at 240°. An internal isobenzpyrylium salt is forming which is shown to be an 1,6-anhydro base of structure VI.

Untersuchungen des dimeren Isoeugenols haben u. a. einige entsprechend substituierte Isobenzpyrane zugänglich gemacht und damit für diese wenig durchforschte Verbindungsklasse einiges Interesse erweckt. Der als Indanderivat erkannte Diisoeugenol-dimethyläther (= Diisohomogenol, I) wird von Chromsäure unter Öffnung des Fünfrings zu dem zu mannigfaltigen Umsetzungen befähigten 1,5-Diketon II

* Herrn Professor Dr. *H. Bretschneider* zum 60. Geburtstag in alter Freundschaft gewidmet.

¹ 26. Mitt. über dimere Propenylphenoläther; 25. und 24. Mitt.: *M. Lempert-Sréter* und *A. Müller*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., im Erscheinen; 23. Mitt.: *A. Müller* und *A. Kucsman*, Chem. Ber. **87**, 1747 (1954). Zusammenfassende Übersicht: *A. Müller*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **2**, 231 (1952), *J. F. W. McOmie*, Ann. Reports Progr. Chem. **49**, 166 (1952). Siehe auch: *M. Vajda*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **40**, 295 (1964).

Formeltafel (1)



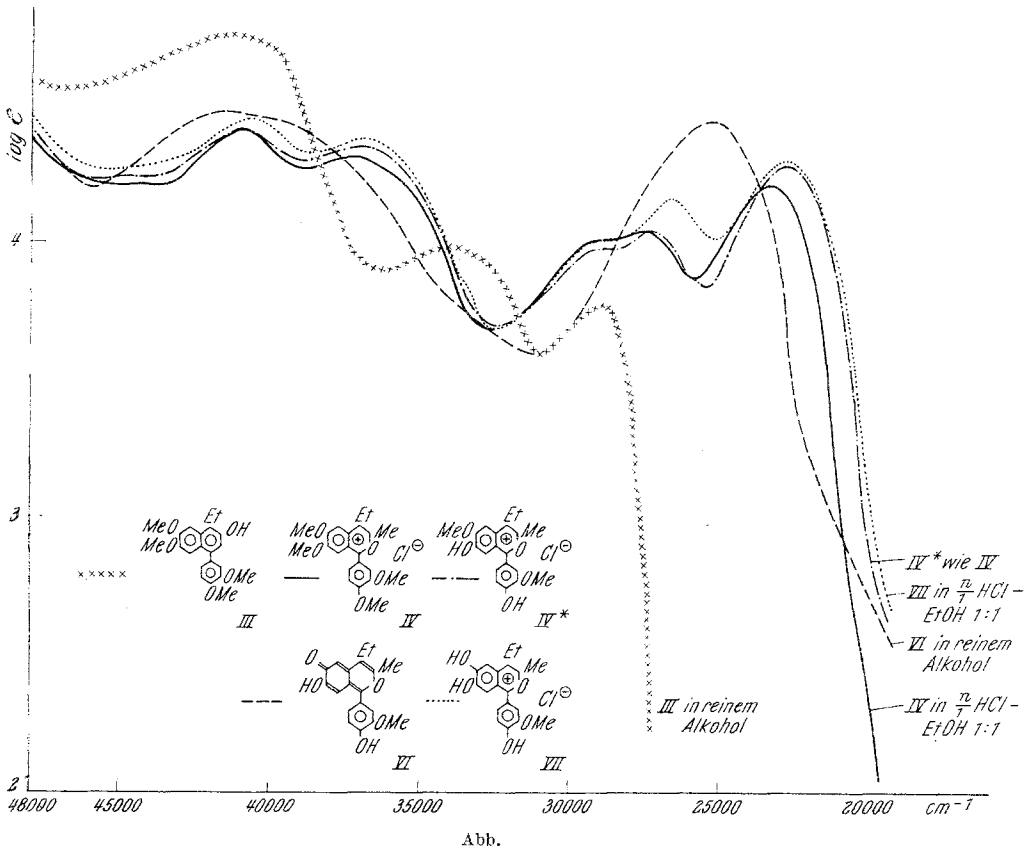
oxydiert. In alkal. Lösung erleidet dieses Diketon Ringschluß zu einem Naphthol des Strukturtyps III; in Mineralsäuren schließt es hingegen den Ring zu einem Isobenzopyryliumsalz (IV).

Die Alkaliempfindlichkeit dieses Diketons II ist an die Verätherung der phenolischen Hydroxyle gebunden, denn das analoge Oxydationsprodukt des Diisoeugenols (in welchem die 5- und 4'-Methoxygruppen der Struktur II durch freie Hydroxyle ersetzt sind) ist gegen Alkalien beständig, und seine mit Mineralsäuren entstehenden Salze vom Typ IV werden von Wasser allein nicht gespalten². In konz. Ameisensäure wie auch in Eisessig löst sich dieses phenolische Diketon mit schon recht intensiv gelber Farbe, es ist aber uns nicht gelungen, ein Salz (Formiat oder Acetat) aus solchen Lösungen zu isolieren.

Dies führte uns zu dem drastischen Versuch, das entsprechende Diacetoxy-dimethoxy-diketon (V) in Eisessig einige Stunden auf 240° zu

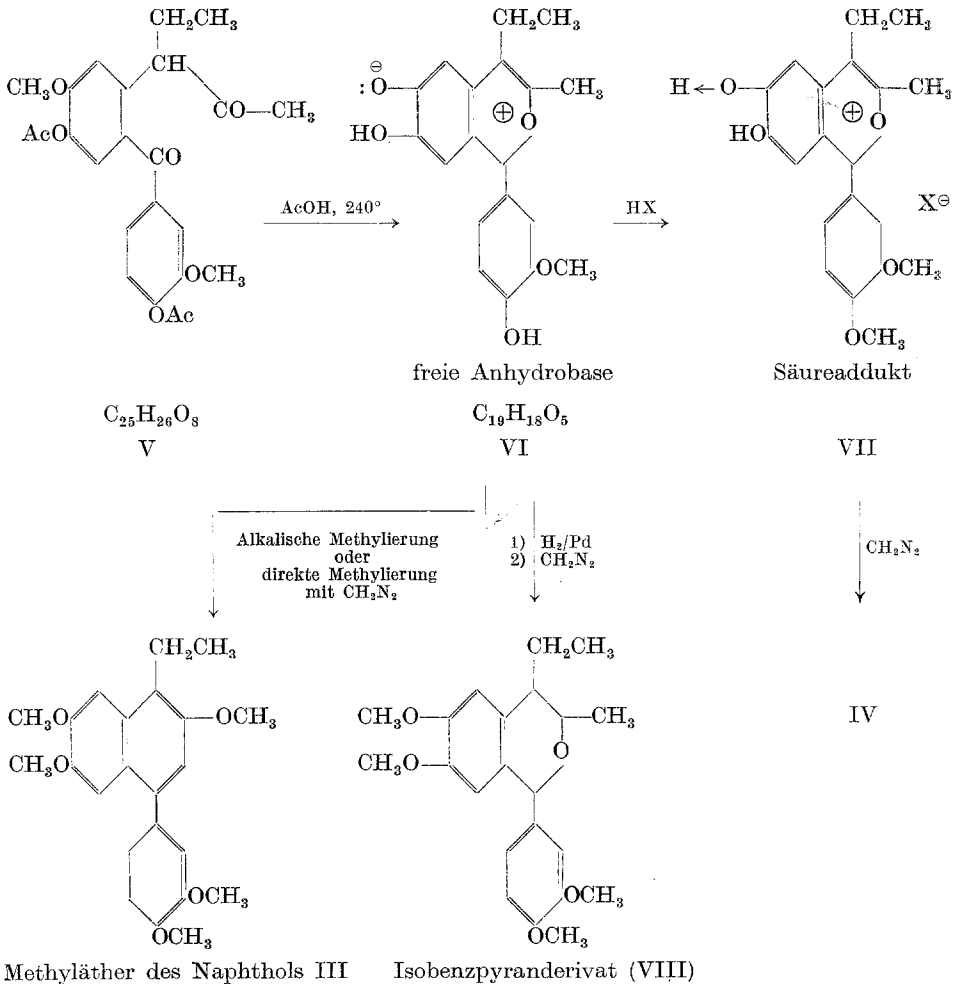
² 6. Mitt.: A. Müller und L. S. Szabó, Ber. dt. chem. Ges. 77, 6 (1944).

erwärmen (Einschmelzrohr). Diesmal ließ sich aus der dunkelbraun gewordenen Lösung ein schwerlösliches Pulver abtrennen, das aus Dimethylformamid zu feinen goldgelben, bei 256° schmelzenden Kristallen umgelöst werden konnte. Diese lösten sich sowohl in wäßr. Alkalien wie auch in konz. Mineralsäuren und ergaben mit letzteren wohlkristallisierende Addukte.



Die Natur der Veränderung des Diketons V war zunächst schwer zu beurteilen, denn die Elementaranalyse des erhaltenen Produktes besagte zunächst wenig und O-Methylierungsversuche brachten einander anscheinend widersprechende Ergebnisse. Wurde nämlich diese „gelbe Verbindung“ mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert, so ließ sich aus dem Reaktionsgemisch der Methyläther des Naphthols III herausarbeiten, in Ausbeuten jedoch, die 50% nicht überstiegen. Wurde aber die Methylierung mit Diazomethan in Äther (also in Abwesenheit

Formeltafel (2)

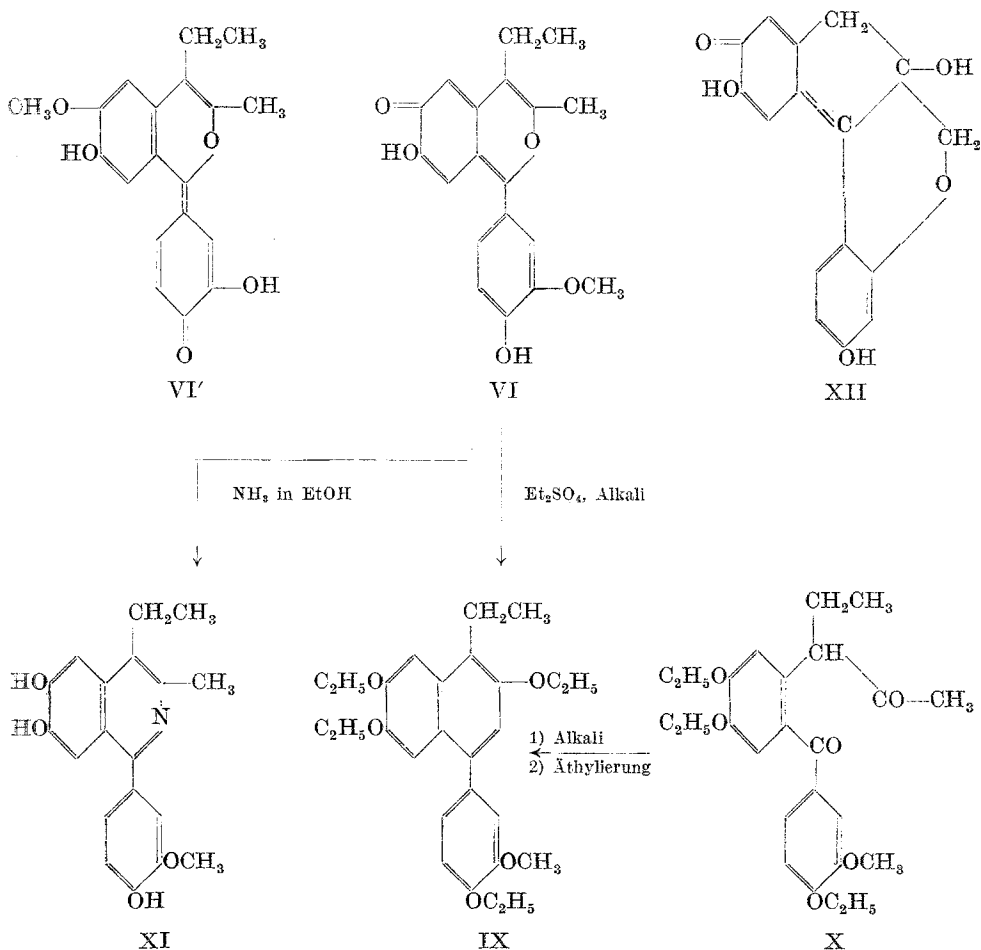


von Alkali) vorgenommen, entstand derselbe Naphtholäther in fast quantitativer Ausbeute. Dies schien dafür zu sprechen, daß die „gelbe Verbindung“ schon ein Naphthalinderivat ist. Wenn aber die Diazomethan-methylierung in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol ausgeführt wurde (um Basenkatalyse sicherlich auszuschalten), entstand nicht III-Methyläther, sondern das Isobenzpyryliumchlorid IV. Auch wenn die „gelbe Verbindung“ katalytisch hydriert (wobei das unter Aufnahme von genau 2 Molekülen H_2 entstehende farblose Hydrierungsprodukt nicht zu Kristallisation gebracht werden konnte) und dann erst diazomethan-methyliert wurde, entstand — allerdings in nur mäßiger Aus-

beute — ein Isobenzpyran VIII, identisch mit Hydrierungsprodukt A des aus IV mit Lithiumaluminiumhydrid erhältlichen Isobenzpyren-derivats³.

Die spektroskopische Untersuchung (für die wir Herrn Dipl.-Chemiker *F. Ruff* danken) zeigte nun, daß die UV-Absorption der „gelben Verbindung“ von der des Naphthols III recht verschieden, die des Chlorwasserstoffaddukts dagegen von der des Isobenzpyryliumchlorids IV kaum zu unterscheiden ist (s. Abb. 1). Die IR-Absorption ließ weiterhin erkennen, daß die „gelbe Verbindung“ keine O-Acetylgruppen besitzt;

Formeltafel (3)



³ 19. Mitt.: *A. Müller, M. Lempert-Sréter* und *A. Karczag-Wilhelms*, *J. Org. Chem.* **19**, 1533, u. zw. 1543 (1954).

eine Methoxylbestimmung zeigte die Anwesenheit nur *einer* einzigen Methoxygruppe an.

Diese Befunde charakterisieren die „gelbe Verbindung“ als Anhydroisobenzpyranol, dessen Elementarzusammensetzung Entacetylierung der phenolischen Hydroxyle⁴ und Methylalkohol-Abspaltung beweist.

Das Diacetoxy-dimethoxy-diketon V verhält sich also bei hoher Temperatur auch dem Eisessig gegenüber wie gegen Mineralsäuren insofern als es auch in diesem Falle unter O-Entacetylierung Ringschluß zum Pyranol erleidet. Nur scheint hier das Hydroxyl nicht einfach von dem Diarylkohlenstoff abzudissoziieren, anscheinend auch nicht auf dem Wege einer 1,4'-Wasserabspaltung; denn hierzu scheint die Säurestärke wie auch die Protonenaffinität des Eisessigs nicht auszureichen. Für eine Methanolabspaltung auf Kosten der zum Diarylkohlenstoff para-stehenden Methoxygruppe, folglich für eine Struktur VI der „gelben Verbindung“, spricht, daß die „gelbe Verbindung“ und das Diketon X (dessen Struktur als 3'-Methoxy-4,4',5-triäthoxy-2-[α -acetopropyl]-benzophenon gesichert ist, s. Versuchsteil) alkalisch äthyliert das gleiche Produkt ergeben, nämlich 1-(3-Methoxy-4-äthoxyphenyl)-3,6,7-triäthoxy-4-äthyl-naphthalin (IX). Diese Identität der Äthylierungsprodukte schließt die Alternative einer Spaltung der in dem anderen Kern meta-stehenden Methoxygruppe und eine diese Spaltung begleitende 1,4'-Wasserabspaltung (d. h. eine Struktur VI' der Anhydrobase) so gut wie sicher aus. Auf die Ähnlichkeit der Struktur VI mit der des Brasileins (XII)⁵ sei nur hingewiesen (vgl. 25. Mitt.).

Bei einer Struktur VI scheint diese Anhydrobase nur dann Gerüstumlagerung zu erfahren, wenn am C-6-Sauerstoff des chinoiden Systems ein Alkylation oder auch nur ein Carben angreift, denn damit wird der Diarylkohlenstoff einem Hydroxylangriff freigelegt. In Abwesenheit solcher Reaktionspartner ist Struktur VI auch in alkalischer Lösung beständig, nicht aber gegen Ammoniak: die Anhydrobase lagert Ammoniak (wie auch die Isobenzpyryliumsalze IV) glatt an unter Bildung des entsprechenden hydroxylreichen Isochinolins XI.

Experimenteller Teil

1,6-Anhydro-1-(3-methoxy-4-hydroxy-phenyl)-3-methyl-4-äthyl-6,7-dihydroxy-isobenzpyranol („Anhydrobase“, VI)

Eine Lösung von 4,0 g (9 mMol) 2-(α -Acetopropyl)-3',4-dimethoxy-4',5-diacetoxy-benzophenon („Dimethoxy-diacetoxy-diketon“ V) in 7 ml Eisessig

⁴ 3,3'- wie auch 4,4'-Diacetoxybenzophenon entacetylieren sich in Eisessig bei 160° ähnlicher Weise (s. Versuchsteil). Auch die Salzbildung von V mit Mineralsäuren erfolgt immer, auch in Eisessig, unter Entacetylierung².

⁵ E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier, Amsterdam 1959, Bd. 4, S. 1005, spez. 1014.

wurde im Einschmelzrohr 20 Stdn. auf 240° erhitzt. Aus der grünlichbraun gewordenen Lösung setzte sich beim Abkühlen ein pulveriges Produkt ab, das durch Zentrifugieren isoliert wurde (1,3 g). Die abgeschleuderte Lösung ergab beim Eindampfen und anschließenden Aufnehmen des Rückstands in Methanol noch 0,3 g dieses Materials. Aus Dimethylformamid umgelöst: goldgelbes Kristallpulver, Schmp. 256°, Ausb. 54% d. Th.

$C_{19}H_{18}O_5$ (326,33). Ber. C 69,93, H 5,52, OCH_3 9,54.
Gef. C 69,76, 70,11, H 5,51, 5,56, OCH_3 9,37, 9,60.

Mit alkohol. Eisen(III)-chlorid-Lösung: dunkelbraune Färbung. In Wasser aufgeschwemmt, löst sich die Substanz auf tropfenweisen Zusatz von *n*-NaOH mit helloranger, dann reingelber Farbe, fällt aber auf Einleitung von CO₂ in gelben Flocken wieder aus. Mineralsäuren bewirken keine Wiederabscheidung. Die Jodoformreaktion ist negativ (keine Aufspaltung des Pyranrings durch Alkali), ein Oxim oder Semicarbazon konnte auch nicht erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid und wasserfr. Natriumacetat (Wasserbad) bleibt die Substanz unverändert (Schmp. und Misch-Schmp.).

Direkte Methylierung: 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3,6,7-trimethoxy-4-äthyl-naphthalin (III-Methyläther)

(a) *In Gegenwart von Alkali.* Eine Lösung von 1 g der Base VI in 20 ml wäbr. 20proz. NaOH wurde unter Schütteln an der Schüttelmaschine in 4 Stdn. bei Raumtemp. mit 2 ml Dimethylsulfat versetzt. Das ausfallende Öl wurde anschließend durch Herauslösen mit Benzol isoliert. Das Produkt kristallisierte aus Alkohol, aber nur teilweise. Das Kristallisat wurde aus Alkohol nochmals umgelöst. Kurze farblose Nadelchen vom Schmp. 148°. Keine Depression mit dem unter (b) gewonnenen Produkt wie auch mit authent. Methyläther des Naphthol-derivates III⁶. Ausb. 0,4 g (38% d. Th.). — Die ebenso durchgeführte Methylierung des mit der Anhydrobase VI isomeren Naphthols III ergab denselben Methyläther in etwa 75proz. Ausbeute.

(b) *In Abwesenheit von Alkali.* Eine Aufschlammung von 0,6 g der Anhydrobase VI in 5 ml Äther wurde bis zu völliger Klärung (6 Stdn.) mit einer Lösung von Diazomethan (aus 6 g Nitrosomethylurethan) in 20 ml Äther geschüttelt. Nach 10 Stdn. wurde die Lösung eingedampft und der ölige Rückstand aus Alkohol kristallisiert: 0,56 g farblose Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. (s. o.) 148°.

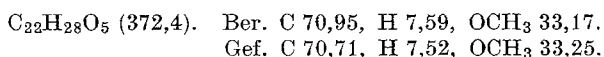
Methylierung des Hydrierungsproduktes der Anhydrobase VI: 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-methyl-4-äthyl-6,7-dimethoxy-isobenzpyran (VIII)

1,5 g Anhydrobase VI wurden in 15 ml Äthylalkohol in Gegenwart von Pd-Tierkohle bei Raumtemp. hydriert. Nach Aufnahme von genau 2 Mol-Äquiv. H₂ kommt die Absorption zum völligen Stillstand. Beim Eindampfen des farblosen Filtrats wurde eine glasartige Masse erhalten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. (In Pyridin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt: *tris-p*-Nitrobenzoat, nicht deutlich kristallines, gelbliches Pulver; aus Essigester mit Eisessig umgefällt, Schmp. 234—235°.)

$C_{40}H_{31}O_14N_3$ (777,6). Ber. C 61,7, H 4,0, N 5,4.
Gef. C 61,7, 61,9, H 4,0, 3,6, N 5,3, 5,4.

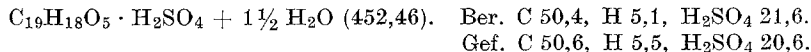
⁶ 3. Mitt.: A. Müller und A. Horvath, Ber. dt. chem. Ges. **76**, 855 (1943).

Die Lösung der glasartigen Masse in Alkohol verfärbt sich rasch bei Luftzutritt; mit FeCl_3 dunkel-ölbraune Färbung. Die Substanz wurde in einer aus 4 g Nitrosomethylharnstoff in 40 ml Äther bereiteten Diazomethanlösung aufgelöst und dann 2 Tage stehengelassen. Beim Eindampfen der Lösung blieb ein aus Methylalkohol langsam kristallisierender Rückstand zurück. Die Kristalle wurden abgetrennt und aus wäbr. Alkohol nochmals umgelöst: farblose Prismen vom Schmp. 110° , die mit aus Tetramethoxy-isobenzpyryliumchlorid (IV) durch LiAlH_4 -Reduktion und anschließende katalytische Hydrierung erhaltenem Material („Diastereomeres A“) ³ vom Schmp. $108\text{—}109^\circ$ keine Depression ergaben. Ausb. 0,4 g (23% d. Th.).



1-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-äthyl-6,7-dihydroxy-isobenzpyrylium-Salze (VII) (Säure-Addukte der Anhydrobase VI)

Sulfat: Die Aufschlammung von 2 g Anhydrobase VI in 10 ml Eisessig klärt sich auf Zusatz von 0,3 ml konz. Schwefelsäure sogleich auf. Die gelbe Lösung, mit 20 ml Essigester versetzt und dann stehengelassen, setzt in einigen Stdn. große zitronengelbe Rosetten ab. Diese werden auf dem Filter mit ein wenig Essigester enthaltendem Eisessig gewaschen. Dünne Nadeln, Schmp. 182° , Ausb. 2,7 g. Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, die Lösung trübt sich jedoch innerhalb weniger Sekunden, klärt sich aber auf Säurezusatz wieder. Zur Analyse wurde das Salz über P_2O_5 bei $56^\circ/14$ Torr getrocknet.



Hydrochlorid: Auf Zusatz von 0,5 ml konz. HCl zu einer Suspension von 0,4 g der Anhydrobase VI in 2 ml Eisessig entsteht eine klare Lösung, die auf allmählichen Zusatz von insgesamt 20 ml Essigester 0,35 g feiner orangegeletter Nadelchen absetzt. Das filtrierte Produkt wird durch Erwärmen in einem Gemisch von 5 ml Wasser, 1 ml konz. HCl und 2 ml Eisessig wieder gelöst. Im Eisschrank kristallisiert die Substanz aus der Lösung in großen Rosetten. Ausb. 0,3 g. Schmp. 246° (Zers.).



Diazomethan-methylierung: Eine Aufschlammung von 1,0 g (3,1 mMol) Anhydrobase VI in 40 ml Äthylalkohol, der 0,05 g (1,4 mMol) HCl enthält, wird mit einer aus 5 g Nitrosomethylharnstoff bereiteten äther. Diazomethanlösung unter Eiskühlung versetzt. Nach kurzem Schütteln erhält man eine klare rote Lösung, welche nach 24stdg. Aufbewahren im Eisschrank keine FeCl_3 -Reaktion gibt. Das Lösungsmittel wird abgetrieben, der Rückstand in 5 ml Eisessig gelöst, mit 0,5 ml konz. HCl versetzt und anschließend 10 ml Essigester zugefügt. Aus der tiefroten Lösung setzen sich alsbald gelbe Rosetten des Isobenzpyryliumchlorids IV ab. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent². Präparat: $130\text{—}132^\circ$. Ausb. 0,6 g (45% d. Th.).

1-(3-Methoxy-4-äthoxyphenyl)-3,6,7-triäthoxy-4-äthyl-naphthalin (IX)

a) Eine Lösung von 1,0 g der Anhydrobase VI in 15 ml 10proz. wäbr. NaOH wurde unter Umschütteln mit 3 ml Diäthylsulfat versetzt, 1 Stde.

am Wasserbad erwärmt und das entstandene Öl nach üblicher Aufarbeitung mit Wasser gründlich gewaschen und aus Alkohol kristallisiert. Nach 2maligem Umlösen: farblose, dünne Nadelchen vom Schmp. 136°, Ausb. 0,7 g (52%).

$C_{27}H_{34}O_5$ (438,5). Ber. C 74,0, H 7,8. Gef. 74,1, H 8,0.

b) Eine Lösung von 0,5 g des Diketons X (s. w. u.) in 10 ml Äthanol wird 1 Stde. mit 5 ml 10proz. wäbr. NaOH am Wasserbade erwärmt, dann mit CO_2 übersättigt, von den ausgefallenen Salzen durch Filtrieren befreit und schließlich eingedampft. Der Rückstand ergab, aus wäbr. Methanol 2mal umgelöst, 0,42 g farblose Nadelchen des 1-(3-Methoxy-4-äthoxyphenyl)-3-hydroxy-6,7-diäthoxy-4-äthyl-naphthalins vom Schmp. 131°.

$C_{25}H_{30}O_5$ (410,5). Ber. C 73,1, H 7,4. Gef. 72,9, H 7,4.

Einer Lösung von 0,02 g Na in 3 ml Äthanol wurden 0,2 g dieses Naphthols und dann 0,1 ml Äthyljodid zugesetzt. Das Gemisch wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle (0,15 g) wurden aus Alkohol umgelöst: dünne, farblose Nadelchen (IX) vom Schmp. 136—137°, die mit dem unter a) beschriebenen Reaktionsprodukt keine Depression ergaben.

$C_{27}H_{34}O_5$ (438,5). Gef. C 74,1, H 8,2. C 74,3, H 8,1.

1-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-äthyl-6,7-dihydroxy-isochinolin
(XI)

1,0 g der Anhydrobase VI wurde mit 20 ml einer 20proz. Lösung von NH_3 in Alkohol 24 Stdn. im Eisschrank, dann weitere 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Die anfangs klare rote Lösung bräunte sich allmählich unter Abscheidung eines gelben Niederschlags und wurde dann noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurden die gelben Kristalle abgesaugt (0,75 g) und aus 6 ml Dimethylformamid umgelöst: leuchtend grüngelbe Nadelchen vom Schmp. 292° (Rotfärbung), Ausb. etwa 70%.

$C_{19}H_{19}O_4N_4$ (325,2). Ber. C 70,1, H 5,9, N 4,4, OCH_3 9,5.
Gef. C 69,8, H 5,8, N 4,3, OCH_3 9,6.

Das *Hydrochlorid* wurde aus 0,1 g der Base durch Übergießen mit 2 ml mit HCl gesätt. Eisessig erhalten; die anfangs klebrige Masse zerfiel beim Anreiben zu einem grünlichgelben Pulver, welches aus Äthanol—Essigester in Nadelchen vom Schmp. 284° kristallisierte.

$C_{19}H_{20}NOCl$ (361,8). Ber. C 63,1, H 5,6, N 3,9.
Gef. C 63,0, H 5,5, N 4,0.

Synthese des 3'-Methoxy-4,4',5-triäthoxy-2-(α -acetopropyl)-benzophenons (X)

3,4-Diäthoxy-benzaldehyd: Ein Gemisch von 50,0 g (0,3 Mol) Brenzcatechin-diäthyläther, 60 ml (101 g, 0,66 Mol) $POCl_3$ und 41 g (0,3 Mol) N-Methylformanilid auf dem Wasserbad 2 Stdn. erwärmt, nach Erkalten auf Eis gegossen und dann mit Benzol unverzüglich ausgezogen, ergab — nach Eindampfen der mit Na_2CO_3 -Lösung gewaschenen, anschließend mit $MgSO_4$ getrockneten benzol. Lösung bei Fraktionierung des öligen Rückstands: 22 g (44%) unveränderten Brenzcatechin-diäthyläther (110—135°/15 Torr) und dann 28 g (48%) 3,4-Diäthoxybenzaldehyd (162—165°/15 Torr), der bei

nochmaliger Destillation bei 137—139°/0,8 Torr übergang. *Gattermann*⁷ gibt als Sdp.₇₆₀ 278—280° an.

3,4-Diäthoxy-propenylbenzol: 2,4 g Magnesiumspäne und eine absol. äther. Lösung (20 ml) von 10,1 g Äthylbromid wurden in 30 Min. unter Köhlen und Rühren mit 10,0 g 3,4-Diäthoxy-benzaldehyd in 30 ml absol. Äther tropfenweise versetzt, dann noch 30 Min. unter Rückfluß gehalten. Das breiige Gemisch ergab nach üblicher Aufarbeitung 10,3 g farblose Plättchen (aus verd. Alkohol), Schmp. 52—54°, Sdp.₁₅ 152—155°. (Lit.⁸ Schmp. 54,5°, Sdp.₃ 126—128°.)

1-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-2-methyl-3-äthyl-5,6-diäthoxy-indan, durch Anlagerung von Isoeugenol an 3,4-Diäthoxy-propenylbenzol (vgl. 25. Mitt.¹). Zu 30 ml 20% HCl enthaltendem Alkohol wurde eine aus 16,0 g (86 mMol) 3,4-Diäthoxy-propenylbenzol und 32,0 g (200 mMol) Isoeugenol in 80 ml Alkohol bereitete Lösung langsam zugetropft, wobei Sorge dafür getragen wurde, daß die Temp. des Gemisches 30° nicht überstieg. — Nach 10 Stdn. bei Raumtemp. wurde das Gemisch 30 Min. unter Rückfluß gekocht, dann eingedampft. Der in Äther aufgenommene Rückstand wurde etwa 15mal mit je 20 ml 5proz. NaOH durchgeschüttelt und jeder Extrakt gesondert angesäuert. Die ersten so erhaltenen Fraktionen sind ölig, die späteren erstarren bald kristallinisch. Die ersten festen Fraktionen kristallisieren aus Alkohol (Diisoeugenol), die späteren wurden aus wäßr. Methanol umgelöst. Aber auch die nicht erstarrenden uneinheitlichen Fraktionen lassen sich an Ultramid BM 228 (BASF, Siebgröße 0,2 mm) zerlegen. Es wurden insgesamt (nach Abtrennung von 11,1 g [34 mMol] Diisoeugenol, Schmp. 179—180°) etwa 5 g (13 mMol) Isoeugenol-anlagerungsprodukt des 3,4-Diäthoxypropenylbenzols isoliert: mehrmals aus verd. Methanol umgelöst; farblose Nadeln, Schmp. 96—97°.

C₂₃H₃₀O₄ (370,5). Ber. C 74,6, H 8,2. Gef. C 74,6, H 8,3.

Aus der mit Alkali ausgezogenen äther. Lösung wurden 2,4 g (6 mMol) des 5,6,3',4'-Tetraäthoxy-methronols⁹ (1-[3,4-Diäthoxyphenyl]-2-methyl-3-äthyl-5,6-diäthoxy-indans), farblose Nadeln vom Schmp. 102—103°, erhalten. Identifizierung durch Misch-Schmp. mit authent. Material.

Strukturbeweis durch Identifizierung der 1-Arylgruppe (vgl. 25. Mitt.¹). — Obiges Isoeugenolanlagerungsprodukt ergibt, mit Methyljodid in methylathaltigem Methylalkohol alkyliert, *1-Veratryl-2-methyl-3-äthyl-5,6-diäthoxy-indan*, farblose Nadelchen aus Methanol, Schmp. 94°, Ausb. etwa 80%.

C₂₄H₃₂O₄ (384,4). Ber. C 75,0, H 8,4. Gef. C 75,1, H 8,5.

Dieses Produkt (1,8 g) wird mit CrO₃ (1,4 g) in Eisessig (etwa 25 ml) unter Kühlung zu *3',4-Dimethoxy-4,5-diäthoxy-2-(α-acetopropyl)-benzophenon* oxydiert; farblose, würfelige Kristalle (aus Äthylalkohol), Schmp. 137°, Ausb. etwa 50%.

C₂₄H₃₀O₆ (414,5). Ber. C 69,5, H 7,3. Gef. C 69,3, H 7,5.

⁷ V. Bruckner, G. Fodor, J. Kiss und K. Kovács, J. Chem. Soc. [London] 1948, 887; vgl. L. Gattermann, Ann. Chem. 357, 368 (1907).

⁸ T. Hiraizumi, J. Soc. Chem. Ind. Japan 34, 208 B (1931); Chem. Abstr. 25, 5409 (1907).

⁹ Methronol = 1-Phenyl-2-methyl-3-äthyl-indan [vgl. A. Müller und A. Karczag-Wilhelms, Chem. Ber. 87, 1727 (1954)].

Dieses Diketon ließ sich in der üblichen Weise in etwa 80proz. Ausb. zu *1-Veratryl-3-methyl-4-äthyl-5,6-diäthoxy-isobenzpyryliumsulfat* umwandeln; zitronengelbe, wasserlösliche Nadelchen vom Schmp. 220° (aus Essigester—Alkohol).

$C_{24}H_{29}O_3 \cdot HSO_4$ (494,5). Ber. C 58,3, H 6,1. Gef. C 57,6, H 6,3.

Obiges Isobenzpyryliumsalz (2,0 g) wurde nun in 8 ml Wasser mit 1,5 ml 30proz. H_2O_2 auf dem Wasserbad 30 Min. erwärmt. Das hierbei ausfallende Öl wurde mit Äther herausgelöst und anschließend mit 4proz. Natrium-methylatlösung gespalten. Bei der üblichen Aufarbeitung (Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit $CHCl_3$) ergab die erhaltene Neutralfraktion 0,4 g *2-Methyl-3-äthyl-5,6-diäthoxy-cumaron* in Form eines bei 92—94° schmelzenden rotbraunen *Pikrats* (aus alkohol. Pikrinsäurelösung).

$C_{15}H_{20}O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (477,4). Ber. C 52,8, H 4,8, N 8,8.
Gef. C 53,1, H 5,1, N 9,2.

während aus der alkal. wäßr. Lösung etwa 0,45 g einer Säure (cremefarbige Nadelchen aus verd. Alkohol) vom Schmp. 182° isoliert wurden, die sich durch Misch-Schmp. als *Veratrumsäure* kennzeichnet.

1-(3-Methoxy-4-äthoxyphenyl)-3-methyl-4-äthyl-5,6-diäthoxy-indan (3'-Methoxy-4',5,6-triäthoxy-methronol). Aus dem vorangehenden 4'-Hydroxy-3'-methoxy-5,6-diäthoxy-methronol mit Äthyljodid in Natriumäthylat enthaltenden Äthanol. Farblose Nadeln vom Schmp. 96—97° (aus Alkohol mehrmals umgelöst). Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial: 89—93°. Ausb. 80%.

$C_{25}H_{34}O_4$ (398,5). Ber. C 75,4, H 8,6. Gef. C 75,6, H 8,4.

Chromsäureoxydation des 3'-Methoxy-4',5,6-triäthoxy-methronols zum Diketon X: Einem gekühlten und lebhaft gerührten Gemisch von 1,8 g (4,6 mMol) des genannten Indanderivats mit 18 ml Eisessig wurden 1,4 g (14 mMol) CrO_3 in 8 ml Eisessig zugetropft, dann nach etwa 10 Stdn. bei Raumtemp. Wasser zugesetzt und das Gemisch mit Benzol ausgezogen. Der wie üblich gewaschene Extrakt ergab nach Verjagen des Lösungsmittels einen aus Alkohol kristallisierenden Rückstand: 0,8 g (41%) farblose, würfelartige Prismen, Schmp. 98—100° (aus Essigester—Alkohol).

$C_{25}H_{32}O_6$ (428,5). Ber. C 70,1, H 7,6. Gef. C 70,0, H 7,7.

Acetolysen von Diacetoxybenzophenonen

a) Man übergießt 200 mg 4,4'-Diacetoxybenzophenon¹⁰ mit 0,4 ml Eisessig und hält 20 Stdn. bei 160—170°. Das Gemisch wird nach Abkühlung auf Eis gegossen, die ausfallenden farblosen Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend 2mal mit je 1,5 ml eiskalter 5proz. NaOH verrieben. 110 mg bleiben ungelöst und lassen sich nach gründlichem Waschen durch Schmp. und Misch-Schmp. (152—154°) mit dem Ausgangsmaterial identifizieren. Aus dem alkohol-wäßr. Filtrat fallen beim Einleiten von CO_2 55 mg 4,4'-Dihydroxybenzophenon¹¹ aus; farblose Nadelchen (aus

¹⁰ C. Liebermann, Ber. dt. chem. Ges. 6, 953 (1873).

¹¹ M. Gomberg und H. R. Snow, J. Amer. Chem. Soc. 47, 202 (1925).

Alkohol einmal umgelöst), Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischem Material: 202—204°.

b) Es wurden 200 mg 3,3'-Diacetoxybenzophenon¹² wie oben in 0,4 ml Eisessig 20 Stdn. bei 160—170° gehalten, nach Abkühlung in Wasser gegossen und das Gemisch mit Äther ausgezogen. Die äther. Lösung wurde 3mal mit eisgekühlter 0,5*n*-NaOH gewaschen. Aus den alkal. Auszügen ließen sich 120 mg 3,3'-Dihydroxybenzophenon¹³ als cremefarbenes Kristallpulver vom Schmp. und Misch-Schmp. 157—158° isolieren.

¹² *W. Staedel*, *Ann. Chem.* **218**, 357 (1883).

¹³ Vgl. *L. H. Klemm*, *R. Mann* und *C. D. Lind*, *J. Org. Chem.* **23**, 349 (1958).