

Furanverbindungen, 11. Mitt.¹

Von

C. S. Angadiyavar und S. Rajagopal

Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar-3, Indien

(Eingegangen am 22. Mai 1967)

Es wird über die Synthese einiger angulärer Furoxanthone mit einer Methylgruppe in α - oder β -Stellung oder einer Phenylgruppe in der β -Stellung des Furanrings berichtet. Ausgegangen wurde von einem Hydroxyxanthon mit einem Orcinkern.

The synthesis of a few angular furano-xanthenes carrying a methyl group either in α - or in β -position or a phenyl group in the β -position of the furan ring, starting with an hydroxy xanthon possessing an orcinol nucleus is recorded.

Wegen der beachtlichen photodynamischen Aktivität der Furocumarine und Furochromone, wie Psoralen, Khellin u. a., wurde über die Synthese vieler Furodibenzopyrone (Furoxanthone) gearbeitet und über die Ergebnisse berichtet^{2, 3}. Unter diesen Verbindungen waren auch solche, die eine Methylgruppe in der α - oder β -Stellung des Furanringes tragen, und die von einem Monohydroxyxanthon ausgehend synthetisiert wurden, wie dem 3-Hydroxyxanthon, das dem wohlbekannten 7-Hydroxychromon entspricht. In den letzten Jahren wurden Hydroxyxanthone mit einem Orcinbaustein isoliert. So ist zum Beispiel das von *Munekata*⁴ mit Hilfe eines Stammes von *Penicillium amarum* isolierte Pinselin ein Derivat des 1,7-Dihydroxy-3-methylxanthon. Daher wurde jetzt versucht, Furanverbindungen ausgehend von einem Hydroxyxanthon mit einem Orcinkern zu synthetisieren. So wurden auf 1-Hydroxy-3-methylxanthone die drei Methoden angewendet, einen Furankern aufzubauen, nämlich 1. Allylierung, Claisenumlagerung, Bromierung und Cyclisierung zu Derivaten

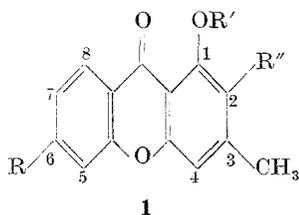
¹ Teilveröffentlichung der von C. S. Angadiyavar eingereichten Dissertation zu Erlangung des Dr. Phil. der Karnatak University.

² G. S. Puranik und S. Rajagopal, Chem. Ber. **96**, 976 (1963).

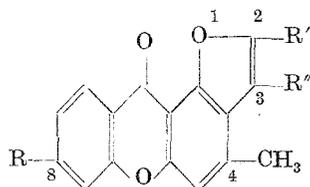
³ G. S. Puranik und S. Rajagopal, J. Org. Chem. **29**, 1089 (1964).

⁴ H. Munekata, J. Biochem. [Tokyo] **40**, 451 (1953).

des α -Methylfurans, 2. Acetylierung, Friessche Verschiebung, interne Claisenkondensation mit Bromessigester, Hydrolyse und Cyclisierung zu β -Methylderivaten und 3. Benzoylierung, Friessche Verschiebung, interne Claisenkondensation mit Bromessigester, Hydrolyse und Cyclisierung zu β -Phenylderivaten.



1



2

- | | |
|--|--|
| 1 a: R=R'=H; R''=CH ₂ -CH=CH ₂ | 2 a: R=R'=H; R''=CH ₃ |
| b: R=R'=H; R''=CH ₂ -CH=CH ₂ | b: R=R'=CH ₃ ; R''=H |
| c: R=H; R'=COCH ₃ ; R''=CH ₂ -CH=CH ₂ | c: R=R'=H; R''=CH ₃ |
| d: R=H; R'=CO·CH ₃ ; R''=CH ₂ -CHBr-CH ₂ Br | d: R=R''=CH ₃ ; R'=H |
| e: R=CH ₃ ; R'=CH ₂ -CH=CH ₂ ; R''=H | e: R=R'=H; R''=C ₆ H ₅ |
| f: R=CH ₃ ; R'=H; R''=CH ₂ -CH=CH ₂ | f: R=CH ₃ ; R'=H; R''=C ₆ H ₅ |
| g: R=CH ₃ ; R'=CO·CH ₃ ; R''=CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| h: R=CH ₃ ; R'=CO·CH ₃ ; R''=CH ₂ -CHBr-CH ₂ Br | |
| i: R=R'=H; R''=CO·CH ₃ | |
| j: R=H; R'=CO·CH ₃ ; R''=CO·CH ₃ | |
| k: R=H; R'=CH ₂ -COOC ₂ H ₅ ; R''=CO·CH ₃ | |
| l: R=H; R'=CH ₂ -COOH; R''=CO·CH ₃ | |
| m: R=CH ₃ ; R'=H; R''=CO·CH ₃ | |
| n: R=CH ₃ ; R'=CH ₂ -COOC ₂ H ₅ ; R''=CO·CH ₃ | |
| o: R=CH ₃ ; R'=CH ₂ -COOH; R''=CO·CH ₃ | |
| p: R=R''=H; R'=CO·C ₆ H ₅ | |
| q: R=R'=H; R''=CO·C ₆ H ₅ | |
| r: R=H; R'=CH ₂ -COOC ₂ H ₅ ; R''=CO·C ₆ H ₅ | |
| s: R=H; R'=CH ₂ -COOH; R''=CO·C ₆ H ₅ | |
| t: R=CH ₃ ; R'=CO·C ₆ H ₅ ; R''=H | |
| u: R=CH ₃ ; R'=H; R''=CO·C ₆ H ₅ | |
| v: R=CH ₃ ; R'=CH ₂ -COOC ₂ H ₅ ; R''=CO·C ₆ H ₅ | |
| w: R=CH ₃ ; R'=CH ₂ -COOH; R''=CO·C ₆ H ₅ | |

Eine Ausweitung erfuhr die Arbeit dadurch, daß wir ausgehend von 3,6-Dimethyl-1-hydroxy-xanthon durch dieselbe Reaktionsfolge 2,4,8-Trimethyl- (2 b), 3,4,8-Trimethyl- (2 d) und 4,8-Dimethyl-3-phenyl- (2 f) -11-oxo-11H-furo[2,3-a]xanthen darstellten.

Alle in dieser Arbeit angeführten Furoxantheone haben die gleichen Infrarotbanden, wie sie für verwandte Verbindungen früher schon angegeben wurden^{6, 7}.

⁵ V. V. Kane, A. B. Kulkarni und R. C. Shah, J. Sci. Ind. Res. **18**, B 28 (1959).

⁶ Y. S. Agasimundin und S. Rajagopal, Chem. Ber. **98**, 1910 (1965).

⁷ G. S. Puranik und S. Rajagopal, Indian J. Chem. **4**, 442 (1966).

Experimenteller Teil

1-Allyloxy-3-methylxanthon (1 a)

2 g 1-Hydroxy-3-methylxanthon in 250 ml wasserfr. Aceton wurden mit 2 g Allylbromid und 9 g geglühtem K_2CO_3 versetzt und das Reaktionsgemisch 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Kaliumsalze wurden abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der als Öl zurückbleibende Allyläther erstarrte allmählich. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man 2 g 1-Allyloxy-3-methylxanthon in rechteckigen Täfelchen. Schmp. 64—65°.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76,68, H 5,26. Gef. C 76,35, H 5,05.

1-Hydroxy-2-allyl-3-methylxanthon (1 b)

1,5 g 1-Allyloxy-3-methylxanthon wurden in 12 ml frisch destill. Dimethylanilin 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten fällt beim Ansäuern mit verd. HCl 1-Hydroxy-2-allyl-3-methylxanthon aus. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 1,4 g gelbe glänzende Nadeln (1 b). Schmp. 141—142°.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76,68, H 5,26. Gef. C 77,00, H 5,60.

1-Acetoxy-2-allyl-3-methylxanthon (1 c)

1 g 1 b wurden mit 8 ml Ac_2O und 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 5 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Eiswasser zersetzt; das sich abscheidende 1-Acetoxy-2-allyl-3-methylxanthon wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 1 g mikroskopisch kleine farblose Nadeln vom Schmp. 110—112°.

$C_{19}H_{16}O_4$. Ber. C 74,01, H 5,19. Gef. C 74,22, H 5,08.

1-Acetoxy-2-(2',3'-dibrompropyl)-3-methylxanthon (1 d)

Man tropft unter Rühren eine Lösung von 0,4156 g Brom in 5 ml $CHCl_3$ zu einer Lösung von 0,8 g 1-Acetoxy-2-allyl-3-methylxanthon in 15 ml $CHCl_3$ und hält dabei auf Zimmertemperatur. Man rührt noch 1 Stde. und entfernt dann das Lösungsmittel. Der Rückstand ergibt aus Alkohol 0,8 g 1-Acetoxy-2-(2',3'-dibrompropyl)-3-methylxanthon in glänzenden Nadeln. Schmp. 129—130°.

$C_{19}H_{16}O_4Br_2$. Ber. C 48,63, H 3,41. Gef. C 48,60, H 3,25.

2,4-Dimethyl-11-oxo-11H-furo[2,3-a]xanthen (2 a)

Eine Lösung von 0,4 g 1 d und 1 g KOH in 25 ml Äthanol wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit verd. HCl angesäuert und über Nacht stehengelassen. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol erhält man 0,2 g 2,4-Dimethyl-11-oxo-11H-furo[2,3-a]xanthen in farblosen Nadeln. Schmp. 161—162°.

IR (Nujol): Hauptabsorptionsbanden bei 1667, 1618, 1466, 1414, 1337, 1235, 1192, 1085, 881, 834, 818, 800, 768, 750, 713, 694/cm.

$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. C 77,27, H 4,54. Gef. C 77,57, H 4,94.

1-Hydroxy-2-acetyl-3-methylxanthon (1 i)

Zu einer Lösung von 2,26 g (0,01 Mol) 1-Hydroxy-3-methylxanthon in 25 ml frisch destill. Nitrobenzol und 1,56 g (0,02 Mol) Acetylchlorid gibt man 3,3 g (0,025 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen, in dem Maße wie es sich löst, zu. Dann erhitzt man 3 Stdn. auf dem Wasserbad und läßt über Nacht bei Zimmertemp. stehen. Man gießt das Reaktionsgemisch in 150 ml Eiswasser, das 25 ml konz. HCl enthält, und entfernt dann das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation.

Der feste Rückstand, der sich im Kolben abscheidet, wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält 2 g hellgelbe glänzende Nadeln (**1 i**). Schmp. 130—132°. Das Produkt gibt mit alkohol. Eisen(III)chloridlösung eine dunkelgrüne Färbung.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71,64, H 4,48. Gef. C 71,82, H 4,60.

Das in Form von orangen Nadeln erhaltene *2,4-Dinitrophenylhydrazon* schmilzt aus Essigsäure bei 266°.

$C_{22}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 13,73. Gef. N 13,90.

1-Acetoxy-2-acetyl-3-methylxanthon (1 j)

0,2 g **1 i** wurden mit 4 ml Ac_2O und einigen Tropfen Pyridin 4 Stdn. erhitzt und das Produkt wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man **1 j** in farblosen Nadeln. Schmp. 137—139°. Das Produkt gibt keine Färbung mit alkohol. $FeCl_3$ -Lösung.

$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69,68, H 4,51. Gef. C 69,95, H 4,81.

2-Acetyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxy-essigsäureäthylester (1 k)

1,2 g **1 i** werden in 150 ml wasserfr. Aceton mit 1 ml Bromessigester und 5 g wasserfr. K_2CO_3 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Kaliumsalze werden abfiltriert, die Lösung eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 1,2 g 2-Acetyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxy-essigsäureäthylester (**1 k**) in farblosen glänzenden Nadeln. Schmp. 138°.

$C_{20}H_{18}O_6$. Ber. C 67,79, H 5,08. Gef. C 68,10, H 5,25.

2-Acetyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxy-essigsäure (1 l)

Man gibt 65 ml 5proz. wäbr. K_2CO_3 -Lösung zu einer Lösung von 0,9 g **1 k** in 120 ml Aceton und kocht 4 Stdn. unter Rückfluß (Wasserbad). Man destilliert das Aceton ab und erhält durch Ansäuern des Rückstandes 2-Acetyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxy-essigsäure als farblosen Festkörper. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 0,8 g farblose Täfelchen. Schmp. 240 bis 241°.

$C_{18}H_{14}O_6$. Ber. C 66,27, H 4,29. Gef. C 66,68, H 4,70.

3,4-Dimethyl-11-oxo-11H-furo[2,3-a]xanthen (2 c)

0,6 g **1 i** 4,5 ml Ac_2O und 1,2 g frisch geschmolzenes Natriumacetat werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Eiswasser und filtriert das sich abscheidende Furoxanthon ab. Das Produkt wird erst mit wäbr. $NaHCO_3$ -Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 0,4 g farblose Nadeln (**2 c**), Schmp. 236°.

IR (Nujol): Hauptabsorptionsbanden bei 1669, 1639, 1618, 1466, 1414, 1353, 1304, 1241, 1196, 1110, 1056, 1004, 871, 825, 792, 772, 756, 712, 697/cm.

$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. C 77,27, H 4,54. Gef. C 77,32, H 4,82.

1-Benzoyloxy-3-methylxanthon (1 p)

Man kocht 2,26 g 1-Hydroxy-3-methylxanthon in 10 ml Pyridin mit 1,4 g Benzoylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser eingegossen; der sich abscheidende Festkörper wird abfiltriert und mit verd. HCl gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 2,2 g 1-Benzoyloxy-3-methylxanthon ($C_{21}H_{14}O_4$)*, in farblosen, glänzenden Nadeln. Schmp. 167—168°.

1-Hydroxy-2-benzoyl-3-methylxanthon (1 q)

2 g (0,05 Mol) 1 p werden 2 Stdn. mit 1,65 g (0,1 Mol) wasserfr. $AlCl_3$ auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit kalter verd. HCl zersetzt, das entstehende Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Umkristallisieren aus Alkohol gibt 1,9 g 1-Hydroxy-2-benzoyl-3-methylxanthon ($C_{21}H_{14}O_4$)* als gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 175—176°; *Mustafa* und *Hismat*⁸ geben den gleichen Schmp. an.

2-Benzoyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxyessigsäureäthylester (1 r)

Eine Lösung von 1,2 g 1 q in 150 ml wasserfr. Aceton wird mit 1 ml Bromessigester und 5 g wasserfr. K_2CO_3 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Kaliumsalze werden abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der farblose Ester aus Alkohol umkristallisiert: 1,2 g farblose, glänzende Stäbchen ($C_{25}H_{20}O_6$)*, Schmp. 110°.

2-Benzoyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxyessigsäure (1 s)

Eine Lösung von 0,9 g 1 r in 120 ml Aceton wird mit 65 ml 5proz. wäbr. Na_2CO_3 -Lösung versetzt und 4 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird, wie es unter (1 i) angegeben wurde, aufgearbeitet. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol 0,8 g 2-Benzoyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxyessigsäure in farblosen, glänzenden Nadeln ($C_{23}H_{16}O_6$)*. Schmp. 194—195°.

4-Methyl-11-oxo-3-phenyl-11H-furo[2,3-a]xanthen (2 e)

Ein Gemisch von 0,5 g 2-Benzoyl-3-methyl-9-oxo-1-xanthyloxyessigsäure, 4 ml Ac_2O und 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet auf wie unter 2 c und erhält nach Umkristallisieren aus einer Mischung von Alkohol mit Essigsäure 0,4 g 2 e in farblosen dünnen Täfelchen. Schmp. 255—256°.

IR (Nujol): Hauptabsorptionsbanden bei 1672, 1626, 1471, 1410, 1351, 1238, 1136, 1114, 1103, 1062, 921, 874, 854, 829, 815, 763, 703/cm.

$C_{22}H_{14}O_3$. Ber. C 80,98, H 4,29. Gef. C 80,69, H 4,40.

* Die Analyse (CH) ergab Werte, welche mit den für die angegebene Formel ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

⁸ A. *Mustafa* und O. *Hassan Hismat*, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2225 (1957).

1-Allyloxy-3,6-dimethylxanthon (1 e)

2,5 g 1-Hydroxy-3,6-dimethylxanthon werden in 300 ml wasserfr. Aceton gelöst, mit 2,5 g Allylbromid und 11 g geglühtem K_2CO_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 35 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man arbeitet auf und erhält 1-Allyloxy-3,6-dimethylxanthon als farblose, lange Nadeln. Umkristallisiert wurde aus wäßrigem Alkohol, die Ausb. betrug 2,5 g **1 e** ($C_{18}H_{16}O_3$)*. Schmp. 102°.

1-Hydroxy-2-allyl-3,6-dimethylxanthon (1 f)

Man löst 2,3 g **1 e** in 18 ml destill. Dimethylanilin und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird wie im Fall von **1 b** aufgearbeitet und ergibt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 2,2 g 1-Hydroxy-2-allyl-3,6-dimethylxanthon; gelbe glänzende Täfelchen ($C_{18}H_{16}O_3$)*. Schmp. 140—141°.

1-Acetoxy-2-allyl-3,6-dimethylxanthon (1 g)

Ein Gemisch von 1,9 g **1 f**, 16 ml Ac_2O und 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 1,9 g 1-Acetoxy-2-allyl-3,6-dimethylxanthon in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 149—150°.

$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 74,52, H 5,59. Gef. C 74,31, H 5,81.

1-Acetoxy-2-(2',3'-dibrompropyl)-3,6-dimethylxanthon (1 h)

Zu einer Lösung von 1,5 g **1 g** in 25 ml $CHCl_3$ tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0,7452 g Brom in 8 ml $CHCl_3$. Die Temperatur wird auf Zimmertemp. gehalten. Das Produkt wird, wie unter **1 d** angegeben, aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 1,8 g 1-Acetoxy-2-(2',3'-dibrompropyl)-3,6-dimethylxanthon in farblosen Nadeln. Schmp. 164—165°.

2,4,8-Trimethyl-11-oxo-11H-furo[2,3-a]xanthen (2 b)

Eine Lösung von 0,8 g **1 i** und 2 g KOH in 50 ml Äthanol wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das Reaktionsgemisch, wie für **2 a** beschrieben, aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 0,5 g 2,4,8-Trimethyl-11-oxo-11H-furano[2,3-a]xanthen ($C_{18}H_{14}O_3$)* in farblosen, seidig-glänzenden Nadeln vom Schmp. 188—189°.

IR (Nujol): Hauptabsorptionsbanden bei 1675, 1639, 1462, 1439, 1253, 1193, 1182, 1087, 930, 871, 848, 831, 789, 773, 724, 692/cm.

1-Hydroxy-2-acetyl-3,6-dimethylxanthon (1 m)

Eine Lösung von 2,41 g (0,01 Mol) 1-Hydroxy-3,6-dimethylxanthon in 25 ml destill. Nitrobenzol und 1,56 g (0,02 Mol) Acetylchlorid wird mit 3,3 g (0,025 Mol) wasserfr. $AlCl_3$ in kleinen Portionen versetzt in dem Maße, wie es sich löst. Man erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbad und läßt dann über Nacht bei Zimmertemp. stehen. Das Reaktionsgemisch wird wie im Falle von **1 i**

* Die Analyse (CH) ergab Werte, welche mit den für die angegebene Formel ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Eisessig 2,5 g 1-Hydroxy-2-acetyl-3,6-dimethylxanthon, blaßgelbe Fasern. Schmp. 158—159°.

Das Produkt gibt mit äthanol. FeCl_3 eine dunkelgrüne Färbung.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 72,35, H 4,96. Gef. C 72,41, H 5,02.

2-Acetyl-3,6-dimethyl-9-oxo-1-xanthyl oxyessigsäureäthylester (1 n)

Eine Lösung von 1,5 g 1-Hydroxy-2-acetyl-3,6-dimethylxanthon in 175 ml wasserfr. Aceton wird mit 1,2 ml Bromessigester und 6 g wasserfr. K_2CO_3 versetzt. Das Gemisch wird 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann wird, wie unter **1 k** angegeben, aufgearbeitet. **1 n** liegt nach dem Umkristallisieren aus Dioxan in farblosen Nadeln vom Schmp. 118—119° vor; $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ *.

2-Acetyl-3,6-dimethyl-9-oxo-1-xanthyl oxyessigsäure (1 o)

Eine Lösung von 0,9 g **1 n** in 120 ml Aceton wird mit 65 ml 5proz. wäßr. Na_2CO_3 -Lösung versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach **1 l** und Umkristallisieren aus verd. Essigsäure gibt 0,7 g **1 o** ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$) *. Schmp. 145—146°.

3,4,8-Trimethyl-11-oxo-11H-furo[2,3-a]xanthen (2 d)

Eine Mischung von 0,5 g **1 o**, 4 ml Ac_2O und 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat wird unter Rückfluß 2 Stdn. erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 0,3 g **2 d** als farblose Nadeln vom Schmp. 227—228°.

IR (Nujol): Hauptabsorptionsbanden bei 1667, 1639, 1460, 1429, 1295, 1199, 1178, 1107, 1018, 945, 841, 826, 791, 766, 724, 693, 677/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 77,71, H 5,03. Gef. C 78,10, H 5,37.

1-Benzoyloxy-3,6-dimethylxanthon (1 t)

Eine Lösung von 2,4 g 1-Hydroxy-3,6-dimethylxanthon in 12 ml Pyridin wird mit 1,4 g Benzoylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt nach **1 p**. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 3,2 g 1-Benzoyloxy-3,6-dimethylxanthon ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$) * in farblosen Nadeln. Schmp. 249°.

1-Hydroxy-2-benzoyl-3,6-dimethylxanthon (1 u)

2,5 g (0,05 Mol) **1 t** werden 2 Stdn. mit 2,04 g (0,1 Mol) AlCl_3 auf 150° erhitzt. Dann wird wie im Falle von **1 q** aufgearbeitet; nach Umkristallisieren aus Eisessig 2 g **1 u** ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$) *, gelbe, glänzende Stäbchen, Schmp. 198 bis 199°. Mit äthanol. FeCl_3 dunkelgrüne Färbung.

2-Benzoyl-3,6-dimethyl-oxo-1-xanthyl oxyessigsäure-äthylester (1 v)

Eine Lösung von 1,5 g **1 u** in 175 ml Aceton wird mit 1,2 ml Bromessigester und 6 g K_2CO_3 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie bei **1 k**; aus wäßr. Alkohol 1,5 g 2-Benzoyl-3,6-dimethyl-9-oxo-1-xanthyl oxyessigester ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$) *, farblose Nadeln, Schmp. 129—130°.

* Die Analyse (CH) ergab Werte, welche mit den für die angegebene Formel ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

2-Benzoyl-3,6-dimethyl-9-oxo-1-xanthyloxyessigsäure (1 w)

Eine Lösung von 1 g **1 w** in 150 ml Aceton wird mit 70 ml 5proz. wäßr. K_2CO_3 -Lösung 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter **1 i**. Nach dem Umkristallisieren aus wäßr. Alkohol 0,9 g **1 w** ($C_{24}H_{18}O_6$)*, farblose Nadeln. Schmp. 168°.

4,8-Dimethyl-11-oxo-3-phenyl-11H-furo[2,3-a]xanthen (2 f)

Ein Gemisch von 0,5 g **1 w**, 4 ml Ac_2O und 1,5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach **2 c**. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 0,4 g **2 f** in farblosen Plättchen. Schmp. 240—241°.

IR (Nujol) Hauptabsorptionsbanden bei 1658, 1621, 1443, 1348, 1202, 1114, 1062, 940, 834, 811, 796, 774, 766, 711, 697/cm.

$C_{23}H_{16}O_3$. Ber. C 81,17, H 5,92. Gef. C 80,95, H 6,00.

Wir danken Herrn Professor *S. Siddappa* für sein freundliches Interesse. Weiters danken wir dem Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, für die Verleihung der Junior Research Fellowship an *C. S. Angadiyavar*.

* Die Analyse (CH) ergab Werte, welche mit den für die angegebene Formel ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.