

Diese reduziert beim Kochen ammoniakalische Silbernitratlösung. Sie lässt sich mit Hydroxylamin nicht in ein Oxim überführen.

$C_{18}H_{16}O_4$	Ber. C 72,97	H 5,45	1 OCH ₃ 10,48	1 aktiv. H 0,34%
	Gef. „ 73,09	„ 5,62	„ 10,74	„ „ 0,42%

Chemisches Institut der Universität Zürich.

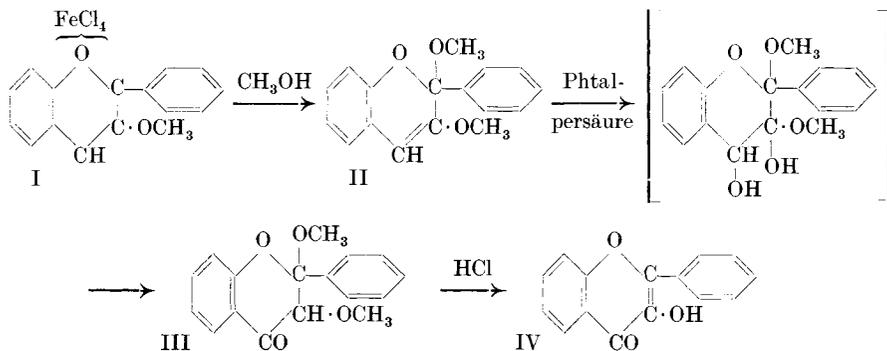
120. Die Oxydation von Benzopyryliumsalzen zu Flavonolen

von P. Karrer und W. Fatzer.

(23. VII. 42.)

In der vorstehenden Abhandlung haben wir die Überführung eines Benzopyryliumsalzes in ein Flavonol beschrieben. Wir versuchten, diesen Übergang aus der Benzopyryliumreihe in die Flavonolgruppe an einem weiteren Beispiel zu verwirklichen und eine allgemein anwendbare Arbeitsmethode auszuarbeiten.

Zu diesem Zweck haben wir das 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorid¹⁾ (Formel I) in den Methyläther der zugehörigen Carbinolbase (II) übergeführt. Dieser Übergang erfolgt mit bemerkenswerter Leichtigkeit schon beim Auflösen des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorid-Eisen(III)-chlorid-Doppelsalzes in Methanol. Der gut krystallisierte, farblose Methyläther II liess sich mit Eisen(III)-chlorid nicht oxydieren, leicht dagegen mit Phtalpersäure in ätherischer Lösung. Hierbei bildete sich das 2,3-Dimethoxy-flavanon (Formel III). Bei der Hydrolyse dieser Verbindung mit 7-proz. wässrig-methanolischer Salzsäure erfolgte glatte Hydrolyse zum bekannten Flavonol²⁾ (IV), das die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften besass.



¹⁾ Pratt, Robinson, Soc. **123**, 745 (1923).

²⁾ v. Kostanecki, Szabrański, B. **37**, 2820 (1904).

Der hier an konstitutionell bekannten Verbindungen bewiesene Reaktionsverlauf bildet gleichzeitig eine Bestätigung der in der vorangegangenen Abhandlung geäusserten Ansicht über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung eines komplizierter strukturierten Pyryliumsalzes in das zugehörige Flavonolderivat.

Das neue, milde Oxydationsverfahren dürfte sich mit grösster Wahrscheinlichkeit auf zahlreiche ähnliche Pyryliumsalze, zum mindesten alle diejenigen, deren Hydroxylgruppen methyliert sind, übertragen lassen und damit eine brauchbare allgemeine Methode zur Synthese von Flavonolen aus Anthocyanidinen sein.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Methyläthers der Carbinolbase des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids (Formel II).

Das 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorid wurde nach *Pratt* und *Robinson*¹⁾ als Eisen(III)-chlorid-Doppelsalz dargestellt.

Wir übergossen 7 g dieser Verbindung mit 25 cm³ Methanol. Nach kurzer Zeit war die Substanz gelöst und es schied sich in reichlichen Mengen ein Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Methanol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 116° erhalten wurde. Durch Zusatz von Natriumacetat zur Methanol-Mutterlauge liess sich ein weiterer Anteil dieser Verbindung gewinnen. Die Analyse zeigte, dass es sich um den Methyläther der Carbinolbase des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids handelt.

C ₁₇ H ₁₆ O ₃	Ber. C	76,08	H	6,02	2 OCH ₃	23,13%
	Gef. „	75,88	„	5,90	„	22,40%

Oxydation des Methyläthers der Carbinolbase des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids zum 2,3-Dimethoxyflavanon (Formel III).

0,45 g des Methyläthers der Carbinolbase des 2-Phenyl-3-methoxy-benzopyryliumchlorids wurden mit 25 cm³ einer ätherischen Lösung von Phtalpersäure²⁾ übergossen, die, berechnet auf den angewandten Methyläther, 2 Atome aktiven Sauerstoff enthielten (100% Überschuss). Hierbei ging die Substanz in Lösung. Die Flüssigkeit wurde 24 Stunden bei 10—15° C stehen gelassen und nachher in den Eisschrank gestellt. Dabei krystallisierte ein grösserer Teil des 2,3-Dimethoxyflavanons (III) aus. Das ätherische Filtrat wurde mit Natriumbicarbonat zur Entfernung der Phtalsäure und Phtalpersäure ausgeschüttet und hierauf stark eingeengt, wobei ein weiterer Anteil des 2,3-Dimethoxyflavanons erhalten werden konnte. Aus Äther umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 177° (unkorr.).

C ₁₇ H ₁₆ O ₄	Ber. C	71,80	H	5,68	2 OCH ₃	21,82%
	Gef. „	71,64	„	5,75	„	21,89%

¹⁾ Soc. **123**, 749 (1923).

²⁾ Darstellung B. **70**, 379—383 (1937).

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 krystallisierten schon in der Hitze teilweise aus. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung abgenutscht und aus Methanol-Wassergemisch umkrystallisiert. Smp. 169⁰ 1) (unkorr.). Die Substanz ist methoxylfrei.

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

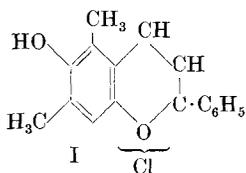
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

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 Dicumarketon 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).