

Die erhaltenen Ausbeuten unterscheiden sich bei den einzelnen Methoden nur wenig. Die Daten der hergestellten Verbindungen finden sich in den Tabellen 1 und 2.

Verhalten des 3,4-Dimethoxy-benzonitrils gegenüber SnCl_4

1. *Ohne Lösungsmittel*: Man erhitzt 3.26 g (0.02 Mol) 3,4-Dimethoxy-benzonitril mit 5.2 g (0.02 Mol) SnCl_4 2 Stdn. bei 110° , alkalisiert alsdann mit 20-proz. Natronlauge und nimmt in Äther auf. Durch Verdampfen der getrockneten Ätherextrakte und Umkristallisieren des Rückstandes erhält man 3.1 g 3,4-Dimethoxy-benzonitril vom Schmp. und Misch-Schmp. $66-67^\circ$. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung war kein phenolisches Produkt nachzuweisen.

2. *In o-Dichlorbenzol*: Eine Lösung des Nitrils in 50 ccm o-Dichlorbenzol wird wie oben erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 20-proz. Natronlauge alkalisiert und mit Wasserdampf destilliert. Der Chloroform-Extrakt des Destillates hinterläßt einen farblosen Rückstand, der, aus Wasser umkristallisiert, bei $168-169^\circ$ schmilzt und sich durch den Misch-Schmp. als *Veratramid* erweist. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung und nachträgliches Ausäthern erhält man 0.6 g einer farblosen Substanz, die, aus Äthanol umkristallisiert, mit *Veratrumsäure*, Schmp. $183-184^\circ$, identisch ist.

RAJINDRA ANEJA, SUNIL KUMAR MUKERJEE
und THIRUVENKATA RAJENDRA SESHADRI

Synthese von Benzofuran-Derivaten, IV¹⁾

Neue Synthesen von Khellin

Aus dem Departement of Chemistry, University of Delhi, Delhi (Indien)

(Eingegangen am 18. August 1959)

Ein neuer Syntheseweg für Khellin führt, ausgehend von 2-Hydroxy-3,6-dimethoxy-4-allyloxy-acetophenon, über das Tosyloxyketon V, die 4-Hydroxy-5-allyl-Verbindung VI, 2-Tosyloxy-khellinon (VII) und Khellinon. — Die *para*-Oxydation von Nor-dihydrovisnagin (XI) zu Nor-dihydrokhellin (XII) stellt eine neue Methode dar und ermöglicht eine wesentlich bessere Umwandlung von Visnagin in Khellin.

Khellin ist der wichtigste kristalline Inhaltsstoff der Samen von *Ammi Visnaga*, einer Umbelliferen-Art, die an den Küsten des östlichen Mittelmeers beheimatet ist. Neben ihrer früheren Verwendung zur Behandlung von Leucoderm und Muskelkrämpfen hat eine Entdeckung jüngerer Datums diese Verbindung zu einer wichtigen Droge erhoben: sie ist ein wirksames Mittel zur Erweiterung der Herzkranzgefäße. Die Konstitution des Khellins als Furanochromon-Abkömmling I wurde von E. SPÄTH und W. GRUBER²⁾ ermittelt. Obwohl mehrere Synthesen beschrieben worden

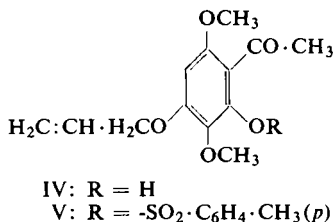
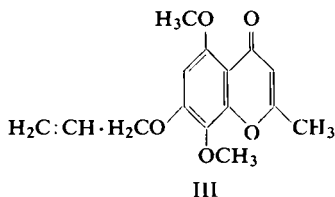
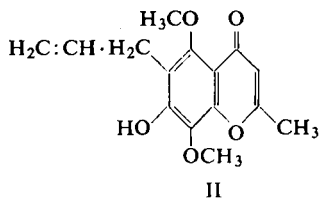
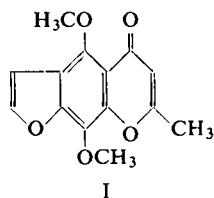
¹⁾ Der Beitrag in Tetrahedron 4, 256 [1958] soll als III. Mitteil. betrachtet werden.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 106 [1938].

sind³⁻⁷⁾, ist keine von ihnen befriedigend für eine Herstellung in größerem Maßstab: Khellin wird nach wie vor aus dem Naturprodukt gewonnen.

In früheren Veröffentlichungen haben wir eine Theorie über die Herkunft des Benzofuran-Systems in Pflanzenprodukten entwickelt¹⁾ und, dem vorgeschlagenen Weg der Biogenese folgend, Synthesen für mehrere wichtige Benzofuran-Abkömmlinge, wie Karanjin, Karanjketon, Pongapin⁸⁾, Visnagin⁹⁾, Angelicin und Psoralen¹⁾, ausgearbeitet. In Fortsetzung dieser Untersuchungen berichten wir nun über eine neue Synthese des Khellins, die wir auch für wirtschaftlich ausführbar halten.

Der einfachste Weg schien uns, vom 7-Hydroxy-5.8-dimethoxy-2-methyl-6-allylchromon (II) ausgehend, über dessen Ozonolyse und anschließenden Furan-Ringschluß zu führen. Wir hofften, dieses Schlüssel-Zwischenprodukt durch Claisen-Umlagerung des entsprechenden 7-Allyloxy-chromons (III) zu erhalten, welches wir in ausgezeichneter Ausbeute durch Kondensation von 2-Hydroxy-3.6-dimethoxy-4-allyloxyacetophenon (IV) mit Essigester in Gegenwart von metallischem Natrium und anschließende Cyclisierung des resultierenden Diketons bereiteten. Der Allyläther III ließ sich jedoch nicht glatt isomerisieren: wir erhielten nur sehr geringe Mengen eines phenolischen Produktes unreiner Beschaffenheit, das eine positive Eisen(III)-chloridreaktion gab und anzeigte, daß komplexe Veränderungen (unter anderen die Entmethylierung in 5-Stellung) eingetreten waren. Obwohl Beispiele von Wanderungen der Allylgruppe aus 7-Allyloxy-chromonen¹⁰⁾ und -flavonen in die 6-Stellung beschrieben sind, waren die Ausbeuten stets spärlich; im vorliegenden Fall erwies sich die Ausbeute für unsere Zwecke als zu gering.



³⁾ V. V. S. MURTY und T. R. SESHADRI, Proc. Indian Acad. Sci. **30A**, 107 [1949].

⁴⁾ J. R. CLARKE und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1949**, 302.

⁵⁾ R. A. BAXTER, G. R. RAMAGE und J. A. TIMSON, J. chem. Soc. [London] **1949**, 30.

⁶⁾ T. A. GEISSMAN und T. G. HALSALL, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1280 [1951].

⁷⁾ O. DANN und G. ILLING, Liebigs Ann. Chem. **605**, 150 [1957].

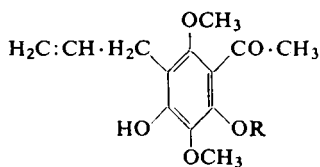
⁸⁾ R. ANEJA, S. K. MUKERJEE und T. R. SESHADRI, Tetrahedron **2**, 203 [1958].

⁹⁾ R. ANEJA, S. K. MUKERJEE und T. R. SESHADRI, Tetrahedron **3**, 230 [1958].

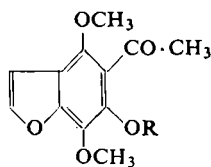
¹⁰⁾ S. RANGASWAMI und T. R. SESHADRI, Proc. Indian Acad. Sci. **9A**, 1 [1939].

Wir versuchten deshalb, den Furanring bereits auf der Ketonstufe (aus 2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-5-allyl-acetophenon) aufzubauen und damit Khellinon zu gewinnen. Die Allylumlagerung von 2-Hydroxy-3.6-dimethoxy-4-allyloxy-acetophenon (IV) gelang uns jedoch nicht; bei niederen Temperaturen bis 190° war kaum eine Veränderung zu beobachten, bei höheren Temperaturen beträchtliche Harzbildung. Nicht einmal siedendes Dimethylanilin als Lösungsmittel brachte den gewünschten Erfolg. Eine plausible Deutung dieser Tatsache könnte in einer hemmenden Wirkung des Resacetophenon-Systems gesehen werden, das keine genügende Aktivierung am Reaktionszentrum zwischen der 4- und der 5-Stellung bewirkt¹¹⁾. Wurde jedoch die 2-Hydroxy-Gruppe durch Tosylierung geschützt, so ging der resultierende Tosyloxy-allyläther V glatt die Claisen-Umlagerung zu VI ein.

Die anschließende Ozonolyse und den Furan-Ringschluß führt man am besten mit der Tosyloxyverbindung VI aus, da die Ausbeuten durchaus gut sind und das Produkt leicht kristallisiert. Das so gewonnene Tosyloxykhellinon (VII) konnte bequem zu Khellinon (VIII) hydrolysiert werden. Man kann die Tosylgruppe auch vor der Ozonolyse entfernen, jedoch ist das resultierende 2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-5-allyl-acetophenon unter oxydierenden Bedingungen ziemlich instabil und läßt sich nicht befriedigend ozonisieren. Unter den oben genannten günstigen Bedingungen betrug die Ausbeute an Khellinon um 40% d. Th., bezogen auf 2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-acetophenon. Die anschließende Überführung des Khellinons in Khellin folgte bekannten Methoden⁴⁾, die Gesamtausbeute belief sich auf 30%, wenn man die gleiche Bezugssubstanz zugrunde legt wie oben.



VI: R = -SO₂·C₆H₄·CH₃ (p)



VII: R = -SO₂·C₆H₄·CH₃ (p)
VIII: R = H

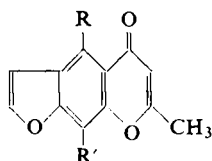
Wir untersuchten noch eine weitere Methode zur Gewinnung von Khellin, ausgehend von Visnagin (IX), dessen Synthese nach einer leistungsfähigen Methode wir früher beschrieben haben⁹⁾. Die Synthese des Visnagins gelingt auf diesem Wege recht bequem, nur nicht genügend wirtschaftlich, da das als Ausgangsmaterial dienende Phloroglucin sehr teuer ist. Jedoch fällt bei der Aufarbeitung der Samen von *Ammi Visnaga* auf Khellin eine leidliche Menge Visnagin als Nebenprodukt an und kann vorteilhaft zur Umwandlung in die wichtigere Droge Khellin verwendet werden. Zwei diesbezügliche Methoden finden sich beschrieben. Die eine, von A. SCHÖNBERG und N. BADRAN¹²⁾ ausgearbeitete, erbrachte nur äußerst spärliche Ausbeuten. Zwar ließ die von S. K. MUKERJEE und T. R. SESHADRI¹³⁾ beschriebene Methode der Kernoxydation die Ausbeute auf 9% anwachsen, was jedoch noch nicht hinreichend ist. Derjenige Reaktionsschritt dieser Methode, dessen Ausbeute sehr gering war, ist die

¹¹⁾ Vgl. W. BAKER und O. M. LOTHIAN, J. chem. Soc. [London] 1935, 628.

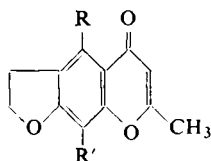
¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 2960 [1951].

¹³⁾ Proc. Indian Acad. Sci. 35A, 323 [1952].

Persulfatoxydation des Nor-visnagins (X); dies scheint auf der Empfindlichkeit des Benzofuran-Systems gegenüber Peroxyd-Reagenzien zu beruhen. Wir gingen daher von der Annahme aus, daß Dihydro-nor-visnagin mit wesentlich besserem Erfolg der Persulfat-Oxydation zugänglich sein müßte. Diese Vermutung erwies sich als richtig.



- IX: R = OCH₃; R' = H
 X: R = OH; R' = H
 XV: R = OH; R' = OCH₃



- XI: R = OH; R' = H
 XII: R = R' = OH
 XIII: R = R' = OCH₃
 XIV: R = OH; R' = OCH₃

Die Hydrierung von Nor-visnagin (X) in Gegenwart von Palladium/Tierkohle verlief recht befriedigend, und die Dihydroverbindung XI lieferte bei der Persulfat-Oxydation um 40% d. Th. des Hydrochinonabkömmlings XII. Dieser ergab bei der anschließenden Methylierung Dihydrokhellin (XIII). Es ist jedoch nicht vorteilhaft, Dihydrokhellin herzustellen und dieses zu dehydrieren, da gleichzeitig Entmethylierung in 5-Stellung eintreten kann. Vielmehr methylierten wir XII nur partiell zum 8-Methyläther (XIV), ließen die Dehydrierung folgen und methylierten schließlich die 5-Hydroxygruppe.

Die bei der vorliegenden Methode der Umwandlung von Visnagin in Khellin gegenüber früher zusätzlich auftretenden Stufen werden durch die höhere Gesamtausbeute von 25% gerechtfertigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Hydroxy-3,6-dimethoxy-4-allyloxy-acetophenon (IV): 4g *2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-acetophenon*¹⁴⁾, 1.8ccm *Allylbromid* und 12g geglühtes Kaliumcarbonat wurden in 75 ccm wasserfreiem Aceton 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das *4-Allyloxy-acetophenon IV* (3.9 g), das durch Filtrieren der Reaktionslösung und Verjagen des Lösungsmittels aus dem Filtrat isoliert wurde, fiel als Öl an, das beim Kühlen erstarrte. Aus Äthanol bildete es blaßgelbe, verlängerte rechteckige Täfelchen vom Schmp. 88—89°. Bräunlichrote Farbreaktion mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung.

C₁₃H₁₆O₅ (252.0) Ber. C 61.89 H 6.34 Gef. C 61.91 H 6.32

2-Hydroxy-3,6-dimethoxy-4-allyloxy-ω-acetyl-acetophenon: 2.0 g *Allyloxyketon IV*, gelöst in 20 ccm *Essigester*, gab man zu 2.0 g gepulvertem Natrium und erhitze die Mischung nach dem Abklingen der anfänglich heftigen Reaktion 4 Stdn. unter Rückfluß. Danach löste man das Reaktionsprodukt in eiskaltem Wasser, extrahierte überschüssigen Essigester mit Äther und säuerte die verbliebene wäßrige Lösung mit Essigsäure an, wobei sich 1.6 g des *Diketons* langsam abschieden. Aus verd. Äthanol kristallisierte es in blaßgelben dünnen Platten vom Schmp. 78—79°.

C₁₅H₁₈O₆ · 1/2 H₂O (303.0) Ber. C 59.41 H 6.27 Gef. C 59.75 H 5.84

¹⁴⁾ F. WESSELY und G. H. MOSER, Mh. Chem. 56, 97 [1930].

5.8-Dimethoxy-7-allyloxy-2-methyl-chromon (III): 1.0 g des vorstehenden *Diketons* löste man in 10 ccm absol. Äthanol, das 4 Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, und erhitze $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß. Sodann verdünnte man das Reaktionsgemisch mit 50 ccm kaltem Wasser und filtrierte das sich abscheidende *Allyloxychromon* (0.9 g) ab. Aus verd. Äthanol kristallisierte es in farblosen Nadeln vom Schmp. 83–84°.

$C_{15}H_{16}O_5 \cdot 2H_2O$ (312.0) Ber. C 57.69 H 6.41 Gef. C 57.54, 57.14 H 6.51, 6.16

3.6-Dimethoxy-4-allyloxy-2-benzyloxy-acetophenon: Das Gemisch aus 2.0 g *2-Hydroxy-3.6-dimethoxy-4-allyloxy-acetophenon* (IV), 1 ccm *Benzylchlorid*, 2.5 g trockenem Natriumjodid und 5 g geglühtem Kaliumcarbonat erhitze man in trockenem Aceton 40 Stdn. unter Rückfluß. Der *Benzyläther* (2.1 g) wird durch Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Filtrat isoliert und kristallisiert aus verd. Äthanol in farblosen, flachen Platten vom Schmp. 71°.

$C_{20}H_{22}O_5$ (342.0) Ber. C 70.18 H 6.43 Gef. C 70.46 H 6.51

3.6-Dimethoxy-4-allyloxy-2-tosyloxy-acetophenon (V): 2.0 g IV, 1.51 g *Tosylchlorid* und 10 g geglühtes Kaliumcarbonat erhitze man in trockenem Aceton 8 Stdn. unter Rückfluß. Man filtrierte, verdampfte das Aceton und kristallisierte den hinterbleibenden *Tosylester V* (3.4 g) aus verd. Äthanol in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 116–117°.

$C_{20}H_{22}O_7S$ (406.0) Ber. C 59.12 H 5.42 Gef. C 59.10 H 5.77

4-Hydroxy-3.6-dimethoxy-2-tosyloxy-5-allyl-acetophenon (VI): 1.0 g des vorstehenden *Allyloxyketons V* erhitze man unter vermindertem Druck $1\frac{3}{4}$ Stdn. auf 190–195°. Die dunkelbraune Schmelze nahm man sodann in Äther auf und extrahierte die Lösung mit kalter 2-proz. Natronlauge. Man säuerte den alkalischen Extrakt schnell an, wobei sich das Umlagerungsprodukt VI in glänzenden Platten abschied (0.6 g). Aus verd. Äthanol (Norit) umkristallisiert, bildete es farblose, dünne, rhomboedrische Platten vom Schmp. 155–156°.

$C_{20}H_{22}O_7S$ (406.0) Ber. C 59.12 H 5.42 Gef. C 59.48 H 5.62

Die oben nach der Alkaliextraktion verbliebene Ätherlösung hinterließ beim Verdampfen einen glasigen Rückstand, den man mit wenig Äthanol verrieb und 24 Stdn. im Kühlschrank beließ. So erhielt man 100 mg des unveränderten *Allyloxyketons V* in farblosen Kristallen.

2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-5-allyl-acetophenon: 425 mg des vorstehenden *Tosyloxyketons VI* hielt man in 60 ccm 2-proz. Natronlauge 20 Stdn. bei 20°, säuerte sodann mit verd. Salzsäure an und extrahierte mit Äther. Die Ätherauszüge wusch man nacheinander mit kalter verd. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser und trocknete sie mit Natriumsulfat. Die Ätherlösung hinterließ beim Verdampfen einen hellbraunen Rückstand, der, i. Vak. sublimiert, 230 mg des *Dihydroxyketons* lieferte. Aus Hexan kräftige, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 91–92°. Violette Farbreaktion mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{13}H_{16}O_5$ (252.0) Ber. C 61.89 H 6.34 Gef. C 62.37 H 6.14

2-O-Tosyl-khellinon (VII): Ein Strom von 2.5% Ozon enthaltendem Sauerstoff (50 ccm/Min.) passierte 15 Min. lang eine auf 5° gekühlte Lösung von 75 mg *4-Hydroxy-3.6-dimethoxy-2-tosyloxy-5-allyl-acetophenon* (VI) in 10 ccm wasserfreier Ameisensäure. Man beließ die Lösung anschließend 10 Min. bei 10° und hydrierte bei Gegenwart von 150 mg 10-proz. Palladium/Tierkohle, bis nahezu 1 Mol. *Wasserstoff* aufgenommen worden war. Die vom Katalysator befreite Reaktionslösung verdünnte man mit 100 ccm Wasser und extrahierte sie sodann mit Chloroform. Anschließend wusch man den Chloroformauszug mit Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknete und dampfte zur Trockne. Den Rückstand, der das rohe Phenylacetaldehyd-Zwischenprodukt enthielt, löste man in eiskalter Polyphosphorsäure, bereitet

aus 1 g Diphosphorpentoxyd und 0.5 ccm Orthophosphorsäure (d 1.75). Man beließ die Lösung 12 Stdn. bei 0°, setzte Wasser zu und extrahierte das Cyclisierungsprodukt mit Chloroform. Der mit 2-proz. Natriumcarbonatlösung gewaschene Chloroformauszug hinterließ beim Verdampfen 55 mg 2-*O*-Tosyl-*khellinon* (VII), das aus Äthanol in farblosen rechteckigen Täfelchen vom Schmp. 126° kristallisierte.

$C_{19}H_{18}O_7S$ (390.0) Ber. C 58.45 H 4.62 Gef. C 58.04 H 4.71

Khellinon (VIII): 50 mg 2-*O*-Tosyl-*khellinon* (VII) erhitzte man mit 15 ccm 2-proz. Kalilauge unter Rückfluß, bis eine klare Lösung entstanden war (30 Min.). Die gekühlte Lösung schied beim Ansäuern mit verd. Salzsäure 25 mg *Khellinon* ab, das filtriert und aus Essigester umkristallisiert wurde: goldgelbe Prismen vom Schmp. 99–100°. Der Misch-Schmp. mit einem durch Alkalispaltung von *Khellin*²⁾ bereiteten Präparat war ohne Depression.

5-Hydroxy-2-methyl-4'.5'-dihydro-[furano-3'.2':6.7-chromon] (*Dihydro-nor-visnagin*) (XI): 0.72 g *Nor-visnagin*¹²⁾ (X), gelöst in 70 ccm Eisessig, hydrierte man bei Gegenwart von 0.7 g 10-proz. Palladium/Tierkohle bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck so lange, bis 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen war (etwa $\frac{1}{2}$ Stde.). Die vom Katalysator befreite Lösung schied beim Verdünnen mit Wasser 0.7 g *Dihydro-nor-visnagin* (XI) aus, das aus Chloroform/Methanol in zitronengelben, langen, rhombischen Prismen vom Schmp. 167–168° kristallisierte. Blaugüne Farbreaktion mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{12}H_{10}O_4$ (218.0) Ber. C 66.06 H 4.59 Gef. C 66.00 H 4.87

Das *Acetylderivat*, bereitet durch Erhitzen mit Acetanhydrid/Pyridin, kristallisierte aus Essigester/Hexan in farblosen, rechteckigen, langen Stäbchen vom Schmp. 169–170°.

5,8-Dihydroxy-2-methyl-4'.5'-dihydro-[furano-3'.2':6.7-chromon] (XII): Die Lösung von 1.0 g *Dihydro-nor-visnagin* (XI) in 20 ccm Pyridin und 18 ccm 10-proz. wäbr. Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung behandelte man während 4 Stdn. mit 2.2 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 ccm Wasser. Man hielt das Reaktionsgemisch, geschützt durch Stickstoffatmosphäre, durchweg bei 15–20°. Nach 20 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur machte man die tiefrote Lösung gerade kongosauer und filtrierte den abgeschiedenen braunen Niederschlag ab (0.4 g). Das Filtrat extrahierte man 2 mal mit Äther, verdampfte das Lösungsmittel und vereinigte den Rückstand mit dem vorerwähnten Niederschlag. Nach chromatographischer Reinigung in Chloroformlösung an Aluminiumoxyd erhielt man so 0.3 g nicht umgesetztes *Dihydro-nor-visnagin* (XI).

Das wäbr. Filtrat behandelte man mit 2 g Natriumsulfit und 30 ccm konz. Salzsäure, hielt $\frac{1}{2}$ Stde. bei 90° und extrahierte das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 5 mal 30 ccm Äther. Die Ätherlösung hinterließ 0.45 g XII, das aus Methanol/schwefliger Säure (Norit) in hellgelben Aggregaten feiner, dünner Plättchen vom Schmp. 260–262° kristallisierte. Grüne Farbreaktion mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung, bei Überschuß Umschlagen nach Braun.

$C_{12}H_{10}O_5$ (234.0) Ber. C 61.55 H 4.27 Gef. C 61.16 H 4.59

5,8-Dimethoxy-2-methyl-4'.5'-dihydro-[furano-3'.2':6.7-chromon] (*Dihydrokhellin*) (XIII) 0.1 g XII erhitzte man in trockenem Aceton mit überschüss. Methyljodid und 2 g geglühtem Kaliumcarbonat 50 Stdn. unter Rückfluß. Das durch Filtrieren und Eindampfen des Filtrats isolierte Rohprodukt chromatographierte man an Aluminiumoxyd in Benzol/Petroläther (40–60°) (1:1). Aus Essigester kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 150–151°, die im Gemisch mit nach GEISSMAN und HALSALL⁶⁾ bereitetem *Dihydrokhellin* (XIII) ohne Depression schmolzen.

5-Hydroxy-8-methoxy-2-methyl-4'.5'-dihydro-[furano-3'.2':6.7-chromon] (XIV): 0.2 g XII, 0.15 g Methyljodid und 2 g geglühtes Kaliumcarbonat erhitzte man in trockenem Aceton

2 Stdn. unter Rückfluß. Das Acetonfiltrat hinterließ beim Verdampfen den *Monomethyläther XIV*, der in Chloroform/Hexan (4:1) an Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Aus Äthanol blaßgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 176–178°.

$C_{13}H_{12}O_5$ (248.0) Ber. C 62.90 H 4.84 Gef. C 63.00 H 4.45

Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat, hergestellt durch katalyt. Reduktion von 5-Hydroxy-8-methoxy-2-methyl-[furano-3'.2':6.7-chromon]¹³⁾, war ohne Depression.

Die Acetylderivate dieser beiden Proben bildeten farblose Prismen aus Essigester/Hexan vom Schmp. und Misch-Schmp. 146–147°.

Dehydrierung zu Desmethyl-khellin (XV): Eine innige Mischung von 200 mg *Monomethyläther XIV* und 50 mg 30-proz. Palladium/Tierkohle hielt man in Stickstoffatmosphäre 16 Stdn. bei 200°. Sodann löste man das Reaktionsgemisch in Chloroform und filtrierte vom Katalysator ab. Das eingeeengte Filtrat passierte zur Reinigung eine kurze Säule, die mit aktiviertem Aluminiumoxyd beschickt war. Man eluierte mit Chloroform/Hexan (4:1) 30 mg unreines XIV vom Schmp. 160–170°, danach mit Chloroform 160 mg einer zweiten Fraktion vom Schmp. 192–197°. Aus Essigester lieferte diese goldgelbe, rechteckige Prismen vom Schmp. 200–202°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe von 5-Hydroxy-8-methoxy-2-methyl-[furano-3'.2':6.7-chromon]¹³⁾ (XV) war ohne Depression.

Khellin (I): 0.1 g des *Monomethyläthers XV* erhitze man in trockenem Aceton mit 0.5 ccm *Methyljodid* (Überschuß) und 2 g geglähtem Kaliumcarbonat 50 Stdn. unter Rückfluß. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in Benzol/Petroläther (40–60°) (1:1) und gewann 90 mg *Khellin (I)* in farblosen Nadeln vom Schmp. 153–154° (aus wäßr. Äthanol). Im Gemisch mit einer aus *Ammi visnaga* isolierten, authent. Probe erfolgte keine Schmp.-Depression.

KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB und JOSEF KALOWY

Die Pyrolyse des Phenanthrens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 21. August 1959)

Die Pyrolyse des Phenanthrens ergab drei Biphenanthryle. Außerdem wurden 2.3;10.11-Dibenzperylen (II) und 2.3;8.9-Dibenzperylen (VII) festgestellt, die sich durch ihre verschieden leichte Addition von Maleinsäure-anhydrid trennen ließen. VII gab außer einem Dicarbonsäureanhydrid (VIII) noch ein Tetracarbonsäuredianhydrid (IX), aus dem durch Decarboxylierung 1.2;7.8-Dibenzcoronen (X) dargestellt werden konnte. Ein weiterer gelber Kohlenwasserstoff, der nicht mit Maleinsäure-anhydrid reagierte, dürfte eine fluoranthenartige Struktur haben.

Bei der Pyrolyse des Phenanthrens am Glühdraht fanden H. MEYER und A. HOFMANN¹⁾ ein Biphenanthryl vom Schmp. 308°. Um in Fortführung unserer früheren Arbeiten²⁾ einen weiteren Einblick in die Bildung der höchstsiedenden Bestandteile des Steinkohlenteers zu erhalten, haben wir die Pyrolyse des Phenanthrens unter An-

¹⁾ Mh. Chem. 37, 712 [1916].

²⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. 90, 2888 [1957]; K. F. LANG und H. BUFFLEB, ebenda 90, 2894 [1957]; 91, 2866 [1958].