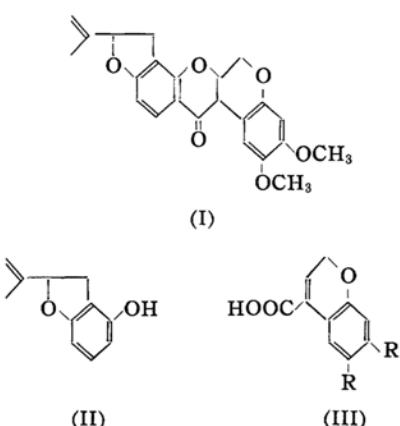


*Synthesen und Konfigurationsermittlung in Rotenoid-Reihe. III.  
Über die Reaktion der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren  
mit Resorcin bzw. Phloroglucin; eine Neue Synthese des  
Chromanon-Rings und ein Versuch zur Synthese des Rotenons*

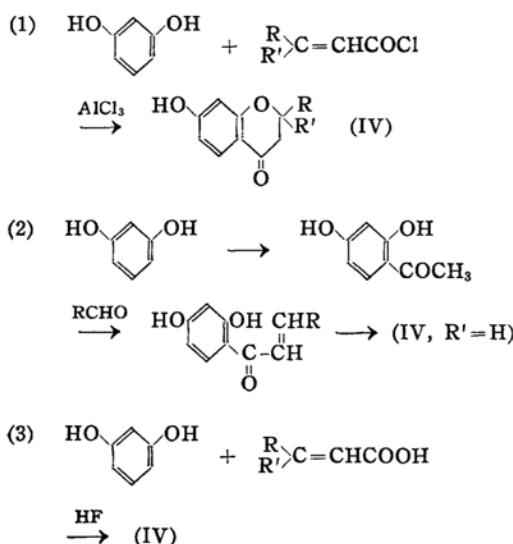
Von Masateru MIYANO und Masanao MATSUI

(Eingegangen am 20. Dezember, 1957)

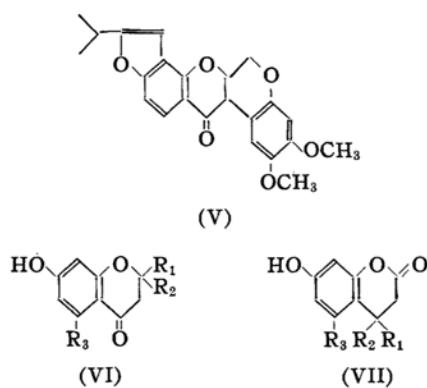
Die Kondensation von Tubanol(II) mit Toxicarsäure(III) ist, wenn es möglich wäre, wahrscheinlich das schlichteste Aufbauschema für die Synthese des Rotenons(I). Es dürfte sich bei der Kondensation um eine Synthese des Chromanon-Rings handeln.



Die bisher schon bekannten Reaktionen zur Synthese von Chromanon-Ringen sind:



Durch die oben beschriebenen drei Methoden vielleicht gelingt es nicht die Synthese des Rotenons. Da  $\Delta^3$ -Chromen-4-carbonsäure (III, R=H) in das entsprechende Säurechlorid nicht übergeführt wurde<sup>1)</sup>, muss die Darstellung des Toxicarsäure fast unmöglich sein, umso schwerer, als uns die wenigen Mengen derjenigen Säure zur Verfügung stellen. Daher ist die Reaktion(1) aussichtlos. Es ist selbstverständlich, dass die Reaktion(2) nicht verwendbar sei, insofern man die Toxicarsäure als Ausgangsmaterial braucht. Da das Rotenon gegen Säure so empfindlich ist, bei der für die Reaktion(3) notwendigen Behandlung (einstündiges Erhitzen auf 100°C in Rohr oder 7-tägiges Stehen bei Zimmertemperatur) kann die Doppelbindung von Seitenkette umlagern, um *iso*-Rotenon(V) zu liefern. Löst man das Rotenon in konzentrierte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur geht es in *iso*-Rotenon über<sup>2)</sup>. Kocht man das Rotenon (10 g) 5 Minuten lang mit Schwefelsäure (30 g) in Eisessig (60 g), erhält man 8.5 g von reinem *iso*-Rotenon<sup>3)</sup>. Der Vorgang beruht auf der Umlagerung der reaktionsfähigen Doppelbindung in den Hydrofuran-Ring.



1) H. A. Offe und W. Barkow, *Chem. Ber.*, **80**, 458 (1947).  
2) S. Takei, *Biochem. Z.*, **157**, 1 (1925).  
3) S. Takei, M. Koide und S. Miyajima, *Ber.*, **62**, 508 (1930).

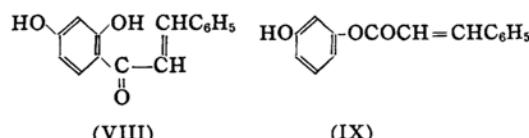
$\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonsäuren treten mit Phenolen unter dem Einfluss von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure nicht zu Chromanonen(VI), sondern vielmehr Dihydrocumalinen(VII) zusammen<sup>4)</sup>. Um das Rotenon darzustellen, handelt es sich nun in erster Linie um die Möglichkeit, die auf instabilen Verbindungen verwendbare Chromanon-Synthese aufzustellen.

Als nun wir die Kondensation der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren mit Resorcin bzw. Phloroglucin unter der Einwirkung von Antimon(III)-chlorid ausgeführt haben, in den gewissen Fällen sind die Chromanone in guter Ausbeute entstanden. Dieselbe Reaktion läuft ab, wenn auch weniger sauber, mit anderen Kondensationsmitteln wie z.B. Zinkchlorid oder Zinn(II)-chlorid.

Resorcin und die gleichen molekularen Mengen von  $\beta, \beta$ -Dimethylacrylsäure liefern beim Erhitzen auf 150°C in Gegenwart von Antimontrichlorid (oder Zinkchlorid, Zinn(II)-chlorid) 2,2-Dimethyl-7-oxy-chromanone(VI,  $R_1=R_2=CH_3, R_3=H$ ) vom Schmp. 169°C (Literatur<sup>5)</sup> zeigt 172°C), das als Monacetat vom Schmp. 91°C (identisch mit der Literatur) und 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wird. Antimontrichlorid zeigt sich das Beste sowohl als das Kondensationsmittel auch als das Lösungsmittel (Schmp. 73°C). Arbeitet man aber mit einer ziemlich überschüssigen Menge von Dimethylacrylsäure, neben dem Chromanone entsteht ein Keton vom Schmp. 216~7°C, welches ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon und ein Acetat vom Schmp. 113~4°C liefert. Aus dem IR-Spektrum ist es geschlossen, dass das Keton freie Oxygruppe und konjugierte Carbonylgruppe hat und keine unkonjugierte C=O Gruppe. Bei der Kondensation von Resorcin mit Crotonsäure, wie zu erwarten, entsteht 2-Methyl-7-oxy-chromanone (VI,  $R_1=CH_3, R_2=R_3=H$ ) vom Schmp. 167~8°C, welches in das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt wird. In gleicher Weise umgesetzt, reagiert Phloroglucin unter der Einwirkung von Antimon(III)-chlorid mit  $\beta, \beta$ -Dimethylacrylsäure und liefert 2,2-Dimethyl-5,7-dioxy-chromanone (VI,  $R_1=R_2=CH_3, R_3=OH$ ) vom Schmp. 197°C (Literatur<sup>6)</sup> 198°C), welches in das zugehörige 2,4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt wird.

In den oben erwähnten Fällen, ist nur die Chromanon-Ring-Verbindung isoliert worden und ausser den Ausgangsmaterialien konnten wir nichts anderer Produkte wie z.B. Dihydrocumalin (VII) aus der Mutterlauge erhalten. Bei der Reaktion von Resorcin bzw. Phloroglucin mit Zimtsäure konnten wir dagegen das Chromanon nicht erhalten. Bargellini<sup>7)</sup> berichtete, dass beim Erhitzen von Resorcin und Zimtsäure in Gegenwart von Zinkchlorid 2',4'-Dioxy-chalkon (VIII) vom Schmp. 175°C erhalten wurde, aber Stephen<sup>8)</sup> und Ellison<sup>9)</sup> konnten nach dem von Bargellini angegebenen Verfahren das Chalkon nicht wieder erhalten. Wir konnten auch nichts kristallinisches Produkt isolieren bei der Kondensation mittels Zinkchlorids. Behandelt man Resorcin und Zimtsäure mit Antimon(III)-chlorid, ist farbloses Nadelchen vom Schmp. 129~130°C entstanden. Es stimmt in den Analysenzahlen mit dem Chromanon (VI,  $R_1=C_6H_5, R_2=R_3=H$ ; nämlich 7-Oxyflavanon; Schmp. 240°C) oder dem Dihydrocumalin (VIII,  $R_1=C_6H_5, R_2=R_3=H$ ; Schmp. 137°) über, aber aus dem IR-Spektrum ist zu entnehmen, dass es sich um den Zimtsäure-ester von Resorcin (IX) handeln dürfte. Dementsprechend wurde diese Verbindung durch alkoholische Kalilauge zur Zimtsäure verseift. Phloroglucin liefert beim Erhitzen mit Zimtsäure in Gegenwart von Antimon(III)-chlorid farbloses Nadelchen vom Schmp. 204~5°C, dessen IR-Spektrum (s. Abb. 1) nur konsequent mit dem Dihydrocumalin (VII,  $R_1=C_6H_5, R_2=H, R_3=OH$ ) ist.

Mit der Absicht, das Rotenon darzustellen, haben wir die Kondensation von Toxicarsäure mit Tubanol unter der Einwirkung von Antimon(III)-chlorid versucht. Das Kondensationsprodukt wurde in der äthanol-löslichen (Hauptbestandteil) und äthanol-unlöslichen (Nebenprodukt, auch in Benzol unlöslich) Fraktionen abgeteilt. Aus der ersten Fraktion haben wir ein Produkt vom Schmp. 105~110°C (nicht kristallinisch) erhalten. Das IR-Spektrum



4) H. A. Offe und W. Barkow, *Chem. Ber.*, **80**, 474 (1947).

5) W. Bridge, A. J. Crocker, T. Cubin und A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1530.

6) W. Bridge, R. G. Heyes und A. Robertson, ebenda, 1937, 279.

7) G. Bargellini, *Atti R. Accad. Lincei*, [v], **17**, ii, 119 (1908).

8) H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1530 (1920).

9) T. E. Ellison, ebenda, **1927**, 1721.

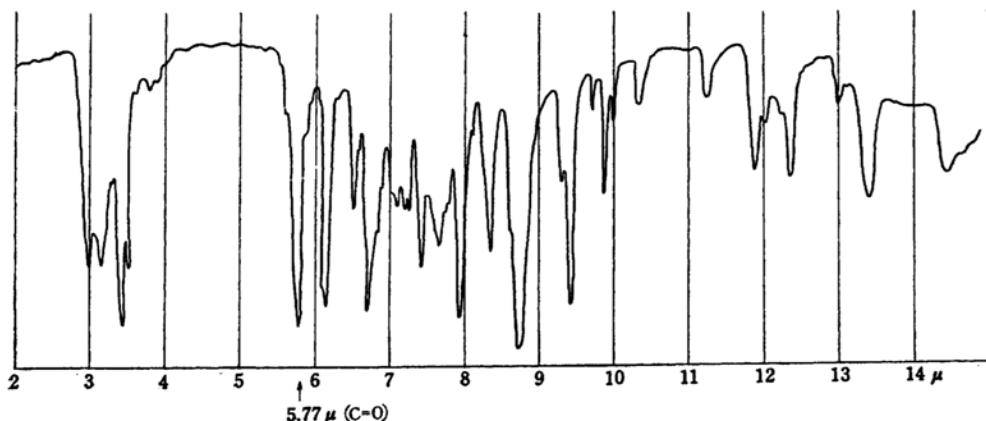


Abb. 1 4-Phenyl-5,7-dioxy-3,4-dihydro-cumalin (VII,  $R_1=C_6H_5$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=OH$ ) in Nujol Paste.

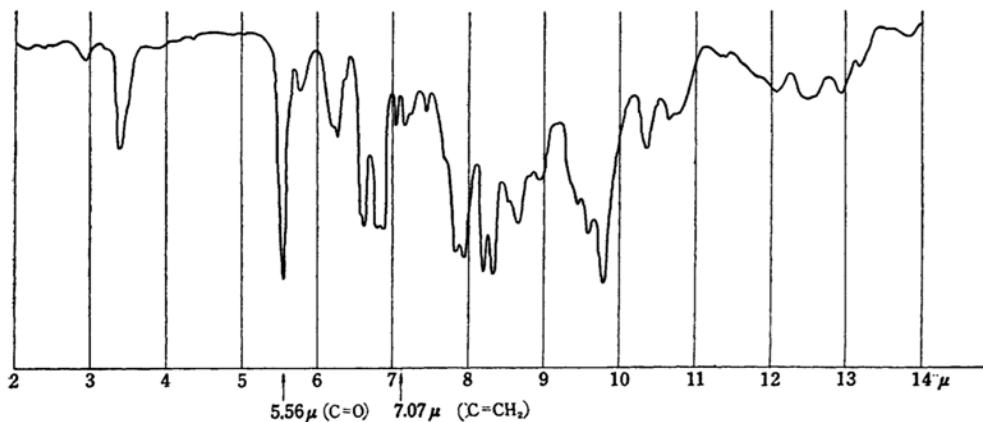


Abb. 2 Die Verbindung (X) oder (XI) oder ihre Mischung fest in KBr gepresst.

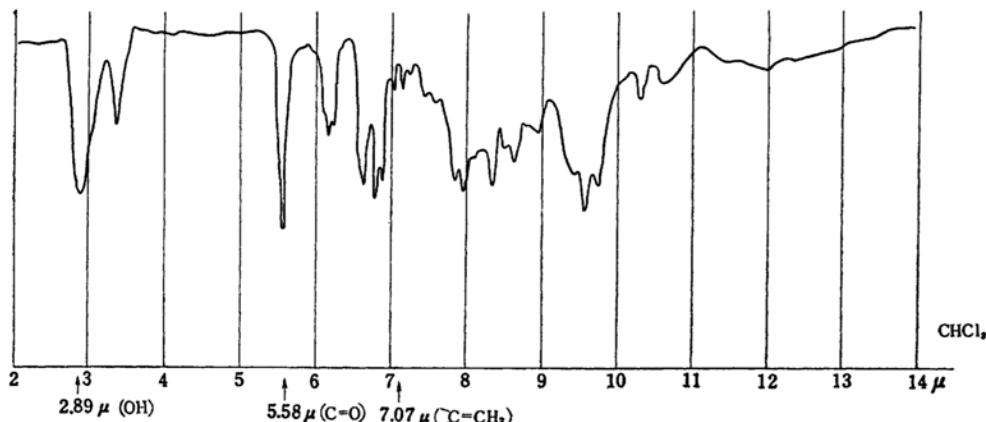
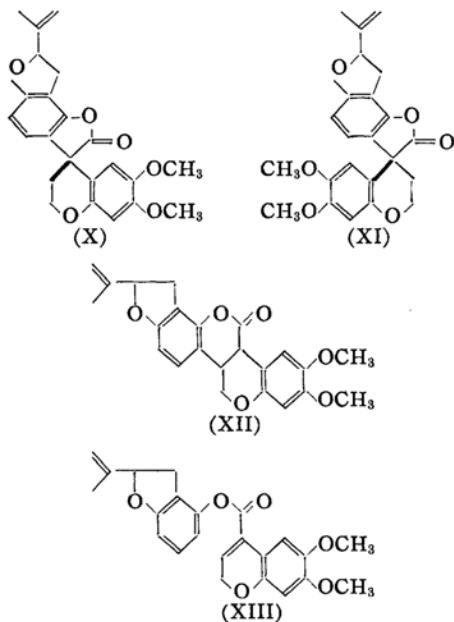


Abb. 3 Das in dem Alkohol unlösliche Nebenprodukt in Chloroformlösung.

macht die Anwesenheit eines  $\beta,\gamma$ -ungesättigten  $\gamma$ -Lactons (starke  $C=O$  Band in  $5.56\mu$ , s. Abb. 2) sicher, dessen  $C=O$  Doppelbindung mit anderer Doppelbindung bzw. aromatischem Ringe nicht konjugieren kann. Ein mässiges Absorptionsband in  $7.07\mu$

(entspricht  $7.04\mu$  Band des Rotenons) deutet die Anwesenheit der  $>C=CH_2$  Gruppe hin, obgleich die charakteristische Absorption dieser Gruppe in  $11.2\mu$  nicht vorhanden ist. Das Produkt hat keine Oxy-gruppe (sehr schwache Absorption

neben  $2.9\mu$  stammt vielleicht von wenigen Mengen Begleitstoffs). Ebenso fehlen, wie das IR-Spektrum zeigt, konjugierte Carbonyl-, Ester-, Lacton-gruppe. Ausgehend von der Überlegung von Konstitution der Ausgangsmaterialien sowie von Analysenzahlen, liegt es nahe, dass um alle bisherige Befunde befriedigend zu deuten nur die in den Formeln X und XI angegebene Struktur widerspruchlos seien. Das erhaltene Produkt besteht wohl aus beiden Verbindungen. Durch die chromatographische Reinigung konnten wir reines kristallines Material nicht erhalten. Die in der Formel XII angegebene Struktur ist nicht darum ganz unmöglich, weil es kein  $\beta,7$ -ungesättigtes Lacton trägt. In der ersten Stufe vielleicht entsteht der Toxicarsäure-ester(XIII). Das aus der äthanol-unlöslichen Fraktion isolierte amorphe Produkt vom Schmp.  $195\sim200^\circ\text{C}$  bezeigt das analoge IR-Spektrum ausgenommen  $2.89\mu$  Band (OH, s. Abb. 3), daher ist es zu schliessen, dass eine oder zwei Methoxy-gruppe in dieser Verbindung durch Oxy-gruppe ersetzt werde. Gegen Bartgrundel (loach, dojô) wirken diese Produkte nicht giftig.



### Beschreibung der Versuche

**2,2-Dimethyl-7-oxy-chromanon** (VI,  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{H}$ )—*a*) mittels *Antimon(III)-chlorids*—Eine Mischung von 5.5 g Resorcin, 5 g  $\beta,\beta$ -Dimethylacrylsäure und 5 g *Antimon(III)-chlorid* wird 15 Minuten auf  $140^\circ$  C erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man das organische Produkt mit Äther auf und wäscht die ätherische Schicht mit

verd. Salzsäure (dreimal), Wasser, Bicarbonat-Lösung, schliesslich mit Wasser, dann trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels erhält man 8.2 g Chromanon. Die aus heissem wässrigem Alkohol umkristallisierten Blättchen schmelzen bei 169°C.\*

Anal. Gef.: C, 68.8; H, 6.3. Ber. für  $C_{11}H_{12}O_3$ : C, 68.7; H, 6.3%.

*Acetal*—Man versetzt 1 g Chromanone in 12 ccm Pyridin mit 2 ccm Acetanhydrid und lässt 3 Tage bei Zimmertemperatur bleiben. Die Mischung wird in verd. Salzsäure gegossen, mit Äther extrahiert, mit Wasser, wässriger Kaliumcarbonatlösung, wieder mit Wasser gewaschen, nud mit Natriumsulfat getrocknet. Die beim Eindampfen des Äthers erhaltenen Kristalle werden abfiltriert, gewaschen mit Cyclohexan. Schmp. 90~91°C.

Anal. Gef.: C, 66.6; H, 6.1; Ber. für  $C_{13}H_{14}O_4$ : C, 66.65; H, 6.0%.

2, 4 - *Dinitrophenylhydrazone* — Das wird beim gewöhnlichen Verfahren erhalten und schmilzt nicht bis auf 250°C (umkristallisiert aus heissem Äthanol—Essigester(1:1). Das ist unlöslich in heissem Äthanol.

Anal. Gef.: C, 54.5; H, 4.6; N, 14.6. Ber. für  $C_{12}H_{16}O_6N_4$ : C, 54.8; H, 4.3; N, 15.05%.

b) mittels Zinkchlorids in Gegenwart von überschüssiger Dimethylacrylsäure—Ein Gemisch von 17 g  $\beta,\beta$ -Dimethylacrylsäure, 10 g Resorcin und 14 g Zinkchlorid wird 20 Minuten auf 150~160°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit Essigester und verd. Salzsäure geschüttelt, dann mit Ammoniumchlorid-lösung, Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die Ester-lösung wird durch 1000 ccm 5-proz. Natronlauge extrahiert. Die gelben Blättchen, welche beim 40-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur ausgeschieden sind, werden nun abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt (2.5 g vom Schmp. ca. 211°C) wird aus wässrigem Äthanol umkristallisiert, Schmp. 216~7°C.

Anal. Gef.: C, 72.6~8; H, 8.1~7. Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>: C, 72.30; H, 6.29%.

Die wässrige Mutterlauge wird mit verd. Salzsäure angesauert und ausgeschiedene Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt (8.5 g vom Schmp. ca. 160°C) wird durch Umlösen aus wässrigem Alkohol gereinigt, Schmp. 168~9°C, das ist identisch mit dem in a) beschriebenen Chromanon.

2, 4 - *Dinitrophenylhydrazone des Ketons vom Schmp. 216~7°C*—Das wird bei der gewöhnlichen Behandlung erhalten und schmilzt nicht bis auf 250°C (umkristallisiert aus heissem Alkohol). Das ist leicht löslich in heissem Alkohol gegenüber dem 2,4-Dinitrophenylhydrazone des 2,2-Dimethyl-7-oxo-chromanon.

Anal. Gef.: C, 57.5; H, 6.5~8; N, 12.3~7. Ber. für  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ : C, 58.2; H, 4.2; N, 13.9%.

Acetat des Ketons vom Schmp. 216~7°C—  
Obgleich das Keton aus alkalischer Lösung  
kristallisiert ist (s. oben), doch hat es freie  
Oxylgruppe und liefert das Acetat. Zu einer

\* Alle Schmpp. sind unkorrigiert.

Lösung des 1 g Ketons in 12 ccm Pyridin fügt man 2 ccm Acetanhydrid und 3 Tage bei Zimmer-temperatur aufbewahrt. Die Mischung wird in verd. Salzsäure gegossen, mit Äther aufgenommen, mit Wasser, Kaliumcarbonat, schliesslich mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Man vertreibt den Äther und erhält die farblosen Blättchen, welche mit wenig Cyclohexan gewaschen werden. Schmp. 113~4°C.

*Anal.* Gef.: C, 70.2; H, 7.1. Ber. für  $C_{31}H_{32}O_8$ : C, 69.9; H, 6.1%.

c) mittels *Zinn(II)-chlorids*—Durch Erhitzen (15 Minuten, 145°C) eines Gemisches von 5.5 g Resorcin, 5 g  $\beta,\beta$ -Dimethylacrylsäure, 10 g Zinn(II)-chlorid-dihydrat und die dem schon oben beschriebenen Verfahren analoge nachfolgende Behandlung erhält man 3.0 g Rohprodukt, welches nach dem Umlösen aus wässrigem Alkohol bei 169°C (0.8 g) schmilzt.

**2-Methyl-7-oxy-chromanon** (VI,  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=R_3=H$ )—Eine Mischung von 12 g Crotonsäure, 7 g Resorcin, 10 g Zinkchlorid wird 30 Minuten auf 170~180°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erhaltene Mischung mit Äther und verd. Salzsäure stark geschüttelt, und unlösliche rote Körperchen werden abfiltriert. Die ätherische Schicht des Filtrats wird mit Ammoniumchlorid-lösung, Natriumbicarbonat-lösung und Wasser gewaschen, und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol dann aus wässrigem Methanol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 167~8°C.

*Anal.* Gef.: C, 67.0; H, 5.9. Ber. für  $C_{10}H_{10}O_3$ : C, 67.4; H, 5.7%.

Das durch das gewöhnliche Verfahren erhaltene 2,4-Dinitrophenylhydrazone schmilzt nicht bis auf 250°C.

*Anal.* Gef.: C, 53.6; H, 4.0; N, 15.5. Ber. für  $C_{16}H_{14}O_6N_4$ : C, 53.6; H, 3.9; N, 15.6%.

**2,2-Dimethyl-5,7-dioxy-chromanon** (VI,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=OH$ ) — a) mittels *Antimon(III)-chlorids*—Eine Mischung von 1.6 g Phloroglucin (Dihydrat), 1.0 g  $\beta,\beta$ -Dimethylacrylsäure und 3 g Antimon(III)-chlorid wird 15 Minuten auf 140~145°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit Äther und verd. Salzsäure geschüttelt und die ätherische Schicht wird mit verd. Salzsäure (zweimal), Wasser, Natriumbicarbonat-lösung und wieder mit Wasser gewaschen, und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol unter Aktivkohlezusatz erhält man 0.8 g Chromanon vom Schmp. 196~7°C.

*Anal.* Gef.: C, 63.4; H, 6.0. Ber. für  $C_{11}H_{12}O_4$ : C, 63.45; H, 5.8%.

**2,4-Dinitrophenylhydrazone**—Das wird durch gewöhnliches Verfahren erhalten und schmilzt nicht bis auf 250°.

*Anal.* Gef.: C, 52.8; H, 4.3; N, 13.5. Ber. für  $C_{17}H_{16}O_4N_4$ : C, 52.6; H, 41.5; N, 14.4%

b) mittels *Zinkchlorids*—Man erhält das Chromanon (1.6 g, Schmp. 195°C) durch Erhitzen (15 Minuten, 150~160°C) und nachfolgende Behandlung aus einer Mischung von 3.2 g Phloroglucin (Dihydrat), 2.0 g Dimethylacrylsäure und

2.0 g Zinkchlorid, welches identisch mit dem durch das in a) erwähnten Verfahren erhaltenen Chromanon ist.

#### Kondensation von Resorcin mit Zimtsäure

—Eine Mischung von 5.5 g Resorcin, 7.5 g Zimtsäure und 7.0 g Antimon (III)-chlorid wird 15 Minuten auf 140~148°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das erhaltene Produkt mit Äther und verd. Salzsäure stark geschüttelt und die ätherische Schicht wird mit verd. Salzsäure (zweimal), Wasser, Bicarbonat-lösung, wieder mit Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet. Man vertreibt den Äther und löst das zurückbleibende Öl in wenig Benzol. Die farblosen langen Nadeln scheiden langsam aus, welche abfiltriert und aus heissem Cyclohexan umkristallisiert werden. 2.1 g, Schmp. 129~130°C.

*Anal.* Gef.: C, 74.0; H, 5.0. Ber. für  $C_{15}H_{12}O_3$ : C, 75.0; H, 5.0%.

Diese Nadeln lieferten kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch gewöhnliches Verfahren. Dieses Kondensationsprodukt (0.05 g) wird in 10 ccm 10 proz. warmer alkoholischer Kalilauge gelöst und lässt sich 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Eindampfen des Alkohols sauert man es mit verd. Schwefelsäure an. Die ausgeschiedenen weissen Kristalle schmelzen bei 131~2°C (wenn gemischt mit Zimtsäure 132~3°).

**Kondensation von Phloroglucin mit Zimtsäure**—Eine Mischung von 1.5 g Phloroglucin (Dihydrat), 1.5 g Zimtsäure und 5.5 g Antimon (III)-chlorid wird 15 Minuten auf 140°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das erhaltene Produkt mit Äther und verd. Salzsäure geschüttelt und die ätherische Schicht wird mit verd. Salzsäure (zweimal), Wasser, Bicarbonat-lösung, wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird vertrieben und das zurückbleibende Öl wird mit wenig Chloroform digeriert. Die farblosen Nadeln werden aus Äther-Chloroform umkristallisiert. 0.4 g, Schmp. 204~5°C.

*Anal.* Gef.: C, 69.8; H, 4.7. Ber. für  $C_{15}H_{12}O_4$ : C, 70.3; H, 4.7%.

Die Nadeln lieferten kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon beim gewöhnlichen Verfahren. Dieses Produkt wird durch 10 ccm 10 proz. alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (2 Tage) versieft. Man vertreibt das Lösungsmittel und sauert mit verd. Schwefelsäure an. Das Ausgangsmaterial wird zurückerhalten.

#### Kondensation von Tubanol mit Toxicarsäure: Ein Versuch zur Synthese des Rotenons

—Zu einer Mischung von 0.8 g Tubanol und 1.3 g Toxicarsäure in 3 ccm Dioxan fügt man 5.0 g Antimon(III)-chlorid. Man erhitzt diese Mischung 15 Minuten auf 150~160°C, während des Erhitzens dampft das Dioxan ein. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther und verd. Salzsäure geschüttelt, mit verd. Salzsäure (zweimal), Wasser, Bicarbonat-lösung, schliesslich mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird vertrieben und das zurückbleibende Öl wird in 20 ccm heissen Äthanol gelöst und unter Aktivkohlezusatz abgesaugt. Beim 3-tägigem Stehen bei

Zimmertemperatur scheidet die alkoholische Lösung wenig Öl. Die in Alkohol lösliche Fraktion wird unter verminderter Druck konzentriert. Zu dem zurückbleibenden festen Körper fügt man 15 ccm Benzol und die wenigen in Benzol unlöslichen Körperchen abfiltriert. Das benzolische Filtrat wird unter verminderter Druck konzentriert. Man erhält 1.0 g kristall-ähnliche Körperchen vom Schmp. 105~110°C.

*Anal.* Gef.: C, 69.9; H, 5.7; -OCH<sub>3</sub>, 12.5\*. Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>: C, 70.0; H, 5.6; -OCH<sub>3</sub>, 15.8%.

Die Chromatographische Reinigung war effektivlos. Das aus dem Alkohol abgetrennte Öl lieferte beim Trocknen fast farblose non-kristalline Körperchen vom Schmp. 195~200°C.

\* Da diese Verbindung bei der Mikro-OCH<sub>3</sub>-Analyse klumpig wurde, war die Entstehung des Methyliodids unvollständig, daher sind diese OCH<sub>3</sub>-Werte etwas niedrig.

*Anal.* Gef.: C, 67.36; H, 5.5; -OCH<sub>3</sub>, 8.9\*. Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>: C, 69.5; H, 5.30; -OCH<sub>3</sub>, 8.2%.

Herren Professor Dr. R. Yamamoto, Professor Dr. Y. Sumiki und Dr. S. Tamura danken wir herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit. Wir sind Herrn K. Aizawa für die Aufnahme der IR-Spektren und Frau K. Satō, Fräulein M. Suzuki und Fräulein I. Isobe für Mikroanalysen zu bestem Dank verpflichtet.

*Organisch-Chemisches Laboratorium  
Abteilung der Agrikulturchemie  
Universität zu Tokyo  
Hongo, Tokyo*