

S-[*p*-Chlor-benzyl]-isothiuroniumreineckat: Die Herstellung erfolgte wie oben beschrieben. Schmp. 163–165° (Zers.) (aus Äthanol/Wasser).

$C_8H_{10}ClN_2S$]C₄H₆CrN₆S₄ (520.0) Ber. C 27.65 H 3.10 N 21.53
Gef. C 27.87 H 3.18 N 21.12

p-Chlor-benzylmercaptan: Eine Lösung von 30 g *S*-[*p*-Chlor-benzyl]-isothiuroniumchlorid in 150ccm Wasser wurde mit einer wäBr. Lösung von 10 g KOH versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Ausb. 75% d.Th.

L-Rhamnose-bis-[*p*-chlor-benzyl]-mercaptal wurde als farbl. zäher Sirup ohne Kristallisationsneigung erhalten.

D-Galaktose-bis-[*p*-chlor-benzyl]-mercaptal: Das aus Methanol/Wasser umkristallisierte Produkt schmolz bei 136°. $[\alpha]_D^{20}$: –51.04° (*c* = 1.17, in Pyridin).

$C_{20}H_{24}Cl_2O_5S_2$ (479.5) Ber. C 50.09 H 5.05 S 13.36 Gef. C 49.92 H 5.17 S 14.07

MASATERU MIYANO und MASANAO MATSUI

Synthesen und Konfigurationsermittlung in der Rotenoid-Reihe, V¹⁾

Partialsynthese des Rotenons und Dihydrorotenons

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium des Agrikulturchemischen Departments
der Universität Tokyo, Japan

(Eingegangen am 23. Mai 1958)

Die Partialsynthese von Rotenon (Ia) bzw. Dihydrorotenon (Ib) durch Oppenauer-Oxydation von Rotenol (XIa) bzw. Dihydrorotenol (XIb) wird beschrieben. Rotenol bzw. Dihydrorotenol sind aus Derritol (VIa) bzw. Dihydroderritol (VIb) über Dehydrorotenon (IXa) bzw. Dihydro-dehydrorotenon (IXb) und anschließende Natriumborhydrid-Reduktion zugänglich.

Die Strukturformel des besonders für Fische und Insekten giftigen Rotenons (Ia) ist von BUTENANDT²⁾, von LAFORGE³⁾ und von TAKEI⁴⁾ aufgestellt worden. Es war noch die Aufgabe verblieben, erstens die Konfigurationen der Atome C-2, C-12 und C-13 aufzuklären und zweitens das Rotenon, den wirksamen Hauptbestandteil der Derriswurzel zu synthetisieren. Im Hinblick auf das erste Problem haben CAHN und Mitarbb.⁵⁾ durch Behandlung von Acetylotenon (II) mit wäBriger Salzsäure das

¹⁾ IV. Mitteil.: M. MIYANO und M. MATSUI, Bull. Agr. chem. Soc. Japan **22**, 128 [1958].

²⁾ A. BUTENANDT und W. MCCARTNEY, Liebigs Ann. Chem. **494**, 17 [1932].

³⁾ F. B. LAFORGE und H. L. HALLER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 810 [1932].

⁴⁾ S. TAKEI, S. MIYAJIMA und M. ONO, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1041 [1932].

⁵⁾ R. S. CAHN, R. F. PHIPERS und J. J. BOAM, J. chem. Soc. [London] **1938**, 513.

Rotenon zurückerhalten und dies so gedeutet, daß das Rotenon die stabilere Konfiguration besäße. Über das zweite sind bereits viele wichtige Vorarbeiten zur Synthese dieser Verbindung von verschiedenen Arbeitsgruppen, namentlich von LAFORGE und ROBERTSON, geleistet worden.

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die erste Partialsynthese des Rotenons⁶⁾ und des Dihydrorotenons, und erbringen den Beweis für die Konfiguration von C-12 und C-13.

Auf der Suche nach einer möglichst einfachen, ergiebigen Rotenon-Synthese haben wir zuerst die Kondensation von Tubanol (III) mit Toxicarsäure (IV) in Antimontrichlorid versucht. Diese sonst ziemlich glatt verlaufende Reaktion führte jedoch zu V und nicht zu dem erwarteten Rotenon⁷⁾. Weiter wollten wir Derritol (VIa), ein Abbauprodukt des Rotenons, mit Bromacetaldehyd umsetzen. Als Modellversuch hierzu beabsichtigten wir, Chromanochromanon VII durch Kondensation von 2.2'-Dihydroxy-desoxybenzoin mit Bromacetaldehyd-diäthylacetal unter der Einwirkung von Natriumäthylat zu synthetisieren; dabei entstand eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_2$, die nach dem IR-Spektrum (keine C=O-Bande sondern eine OH-Bande), nach den Analysenzahlen und dem Schmelzpunkt die Struktur VIII besitzen dürfte.

Wir haben daher diese Wege nicht weiter verfolgt, sondern das Dehydrorotenon (IXa) als Zwischenprodukt gewählt, welches LAFORGE und Mitarbb.⁸⁾ neben Derrissäure-äthylester (Xa) durch Kondensation von Derritol (VIa) mit Bromessigsäure-äthylester unter dem Einfluß von Natriumäthylat erhalten haben. Dehydrorotenon ist auch von TAKEI⁴⁾ durch Umsetzen von Derrissäure (Xb) mit Natriumacetat und Acetanhydrid dargestellt worden.

Bei der Reduktion mit Natriumborhydrid geht Dehydrorotenon (IXa) in fast quantitativer Ausbeute in die amorphe Verbindung $C_{23}H_{24}O_6$ (XIa), wahrscheinlich ein Stereoisomerenmisch, über. Da es sich um den dem Rotenon entsprechenden Alkohol handelt, möchten wir XIa als Rotenol⁹⁾ bezeichnen. Rotenol geht in wäßrigem Äthanol bei der Behandlung mit Salzsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser fast quantitativ in die Verbindung $C_{23}H_{22}O_5$ (XIIIa) vom Schmp. 160–161° über, welche wir Desoxy- Δ^{11} -dehydro-rotenon nennen. Beweisend für die Strukturen XIa und XIIIa ist die Reduktion des Rotenons mit Natriumborhydrid, welche in guter Ausbeute eine amorphe Verbindung liefert, deren IR-Spektrum in Chloroform mit demjenigen des aus dem Dehydrorotenon (IXa) erhaltenen Rotenols identisch ist. Analog mit Salzsäure in Äthanol versetzt liefert dieses amorphe Produkt das nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identische Desoxy-dehydro-rotenon (XIIIa).

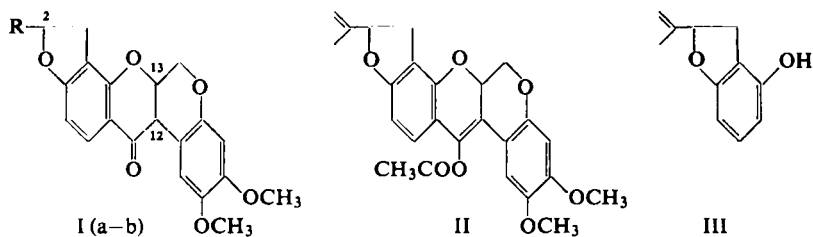
Durch Oppenauer-Oxydation von Rotenol mit Aceton bei Gegenwart von Aluminiumisopropylat in Benzol wird in guter Ausbeute ein fast farbloses Öl erhalten, welches in Chloroform ein mit demjenigen des Rotenons im wesentlichen identisches IR-Spektrum aufweist. Setzt man dem Öl Methanol zu, so scheiden sich in mäßiger

⁶⁾ Über die Partialsynthese des Rotenons haben wir in der IV. Mitteil.¹⁾ schon kurz berichtet.

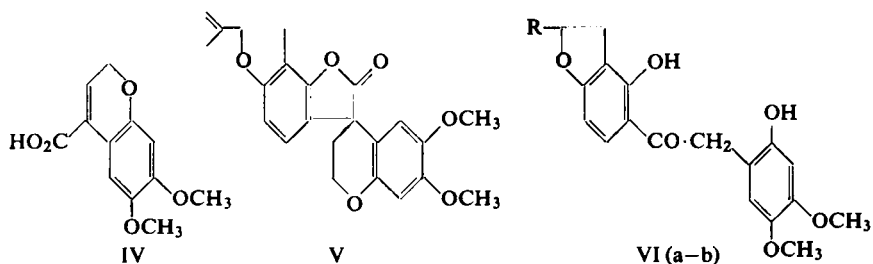
⁷⁾ M. MIYANO und M. MATSUI, Bull. chem. Soc. Japan 31, 397 [1958].

⁸⁾ F. B. LAFORGE, H. L. HALLER und L. E. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 53, 4400 [1931].

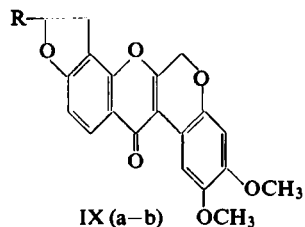
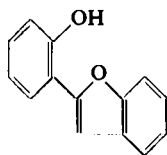
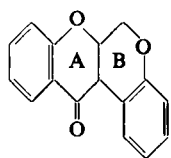
⁹⁾ Obgleich der Name „Rotenol“ von BUTENANDT schon der Verbindung XII gegeben worden ist, möchten wir nun letztere als $C_{13}O_6$ -*seco*-Rotenon bezeichnen.



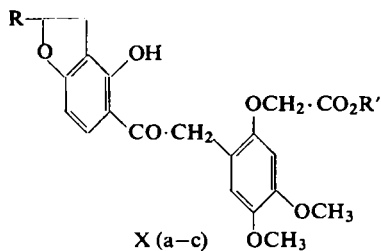
a: $R = C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ b: $R = CH(CH_3)_2$



a: $R = C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ b: $R = CH(CH_3)_2$



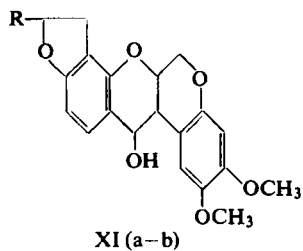
a: $R = C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ b: $R = CH(CH_3)_2$



a: $R = C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$; $R' = C_2H_5$

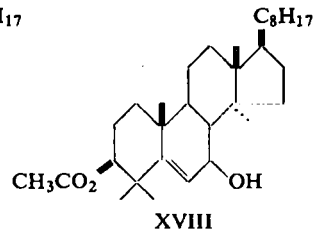
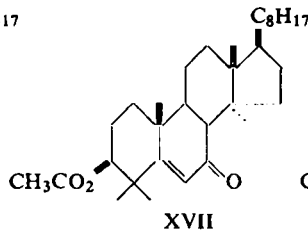
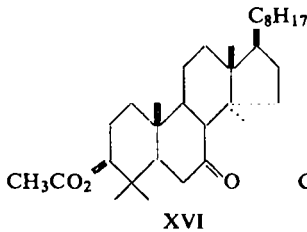
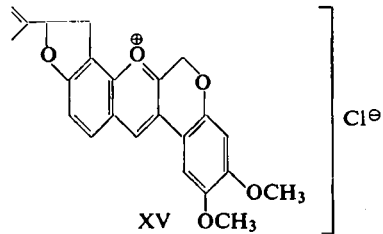
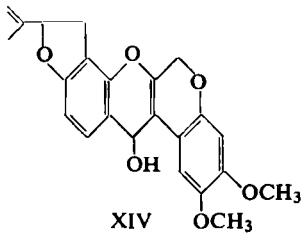
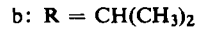
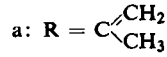
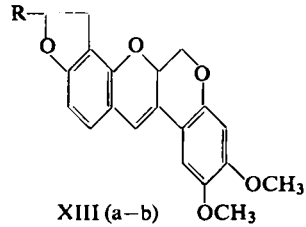
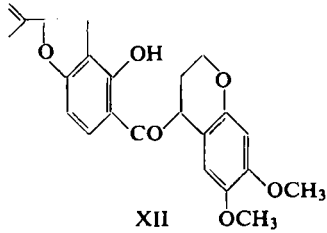
b: $R = C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$; $R' = H$

c: $R = CH(CH_3)_2$; $R' = H$



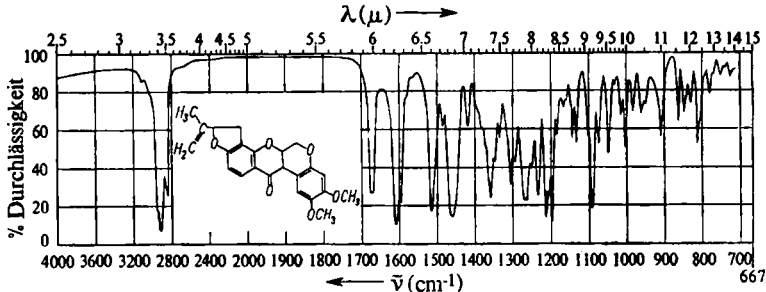
a: $R = C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$

b: $R = CH(CH_3)_2$



Ausbeute farblose Blättchen vom Schmp. 128–129° (nach Umkristallisieren aus Methanol) aus. Das IR-Spektrum dieser Blättchen in Nujol-Paste stimmt mit demjenigen des Rotenons nicht, wohl aber völlig mit demjenigen des sogenannten Mutarotenons⁵⁾ überein, welches durch Behandlung von Rotenon mit äthanol. Kalilauge, Kaliumcarbonat, Natriumacetat usw. erhalten worden ist. CAHN und Mitarbb.⁵⁾ konnten das natürliche *l*-Rotenon aus Mutarotenon als Kohlenstofftetrachlorid-Addukt in einer Menge isolieren, welche rund 50 % des letzteren entspricht. Zusammen mit anderen Beweisen halten die englischen Autoren⁵⁾ das Mutarotenon deshalb für eine Molekülverbindung aus gleichen Teilen von Rotenon und seinem Stereoisomeren. Zwar besitzt unsere Verbindung vom Schmp. 128–129° in Nujol-Paste nicht das gleiche IR-Spektrum wie Rotenon, doch die IR-Spektren in Chloroform sind identisch. Als wir nun diese Kristalle 5 Min. bei 190° schmelzen ließen und aus Äthanol umkristallisierten, wurden in fast quantitativer Ausbeute farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 162–163° erhalten, welche in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Rotenon identisch sind (IR-Spektrum, s. Abbild. 1). Dieser Befund deutet ferner darauf hin, daß das Rotenon *trans(threo)*-Konfiguration bezüglich C-12 und C-13 hat, weil durch die oben erörterte Darstellung das stabilere

Isomere¹⁰⁾ entstehen dürfte. Durch Oxydation des Alkohols (XIa) mit einer beschränkten Menge Chromsäure in Pyridin wurde nur Dehydrorotenon (IXa) erhalten; auch mit Mangan(IV)-oxyd nach ATTENBURROW wurde kein definiertes Produkt gewonnen.



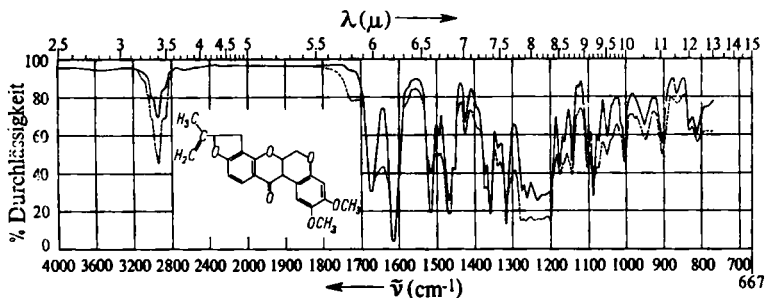
Abbild. 1. IR-Spektrum von natürlichem und synthetischem Rotenon (Ia) in Nujol-Paste

Ausgehend von Dihydro-dehydrorotenon (IXb) haben wir in analoger Weise Dihydrorotenol (XIb), Dihydro-desoxy-dehydro-rotenon (XIIIb) und Dihydro-rotenon (Ib) synthetisiert. Das letztere ist nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit einer authentischen Probe identisch, welche durch katalytische Hydrierung von natürlichem Rotenon in neutraler Lösung erhalten worden ist. Die Strukturen XIb bzw. XIIIb werden durch Vergleich mit den durch Natriumborhydrid-Reduktion bzw. Dehydratisierung von Dihydrorotenon (Ib) eindeutig hergestellten Produkten bewiesen. Bei der Oppenauer-Oxydation von Dihydrorotenol konnten wir kein Dihydro-mutarotenon isolieren, sondern erhielten als einziges kristallines Produkt das Dihydrorotenon (Ib). Dihydroderrissäure (Xc), welche von denselben amerikanischen Autoren⁸⁾ durch Umsetzung von Dihydroderritol (VIb) mit Bromessigsäure-äthylester und nachfolgende Verseifung mit äthanol. Natronlauge dargestellt worden ist, geht beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat in Dihydro-dehydrorotenon (IXb) über.

Bei der Reduktion von Dehydrorotenon (IXa) mit Lithiumalanat erhielten wir eine andere amorphe Verbindung $C_{23}H_{22}O_6$ (XIV), die wir als Dehydrorotenol bezeichnen. Wir können diese Verbindung vom Rotenol (XIa) dadurch unterscheiden, daß die erstere bei der Behandlung mit äthanol. Salzsäure statt Desoxy-dehydro-rotenon (XIIIa) ein noch nicht identifiziertes rotes Produkt (wahrscheinlich XV) liefert, das nicht näher untersucht wurde. Während die erwartete Umlagerung von Dehydrorotenol (XIV) in Rotenon weder durch Behandlung mit Salzsäure noch durch äthanol. Natronlauge erzielt wurde, erhielten wir durch Chromatographie an aktiviertem Aluminiumoxyd mit Benzol/Aceton (9:1) in geringer Ausbeute ein farb-

¹⁰⁾ Eine Betrachtung des Molekülmodells zeigt: 1. *trans*-Verknüpfung des Chromano-chromanons hat eine ebene Struktur des ganzen Moleküls zur Folge, während im *cis*-verknüpften Chromano-chromanon der Ring A des Chromanon mit dem Ring B des Chromans fast einen rechten Winkel einschließt. 2. Der Ring B des Chromanteils liegt im *trans*-verknüpften Molekül in der Sesselform, im *cis*-verknüpften dagegen in der Wannenform vor; daher ist die *trans*-Struktur die stabilere.

loses Öl, welches in Chloroform ein praktisch gleiches IR-Spektrum aufweist wie Rotenon (s. Abbild. 2). Dieses Öl lieferte beim Erhitzen auf 180°, Umlösen aus



Abbild. 2. IR-Spektren von natürlichem Rotenon (Ia) (—) und von Rotenon, das durch Chromatographie des Dehydrorotenols (XIV) gewonnen wurde (---), beide in Chloroform

Äthanol und Impfen mit authentischem Rotenon eine sehr kleine Menge Kristalle. Es ist noch nicht klar, ob die Umlagerung durch Aluminiumoxyd bewirkt wird oder ob ein Teil des Dehydrorotenons (IXa) von Anfang an die 1.4-Anlagerung von Lithiumalanat erleidet. 7-Keto-lanostanyl-(3 β)-acetat (XVI) ist von D. H. R. BARTON¹¹⁾ durch Lithiumalanat-Reduktion von 7-Keto-lanosten-(5)-yl-(3 β)-acetat (XVII) neben 7-Hydroxy-lanosten-(5)-yl-(3 β)-acetat (XVIII) isoliert worden. Derselbe Autor hat die Entstehung von XVI als Umlagerung von XVIII gedeutet. Dehydrorotenol (XIV) kann durch Natriumborhydrid nicht weiter reduziert werden, während die Reduktion von Dehydrorotenon (IXa) mit beschränkten Mengen Natriumborhydrid außer dem Ausgangsmaterial nur Rotenol (XIa) liefert. Daher liegt es nahe, als Chemismus der Borhydrid-Reduktion eine 1.4-Anlagerung des Reduktionsmittels mit anschließender Umlagerung des entstandenen Enols zu Rotenon anzunehmen, der eine weitere Reduktion zu Rotenol folgt.

Den Herren Prof. Dr. R. YAMAMOTO, Prof. Dr. Y. SUMIKI, Dr. S. TAMURA und Dr. M. NAKAZIMA und ihren Mitarbb. danken wir herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit. Wir sind den Herren T. MOCHIZUKI, S. MURAKI und T. KUSUNOKI für ihre technische Mitarbeit und Herrn Dr. Y. CHEN, Universität Taipei (Formosa), Herrn T. YAMAMOTO, Kakenkōgyō GmbH, und Herrn Y. ISHII, Tōanōyaku GmbH, für ihr Interesse und die freundliche Überlassung von Rotenon zu bestem Dank verpflichtet.

Die Mikroanalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung unseres Departments durchgeführt, die IR-Spektren von K. AIZAWA aufgenommen; für diese Hilfe sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

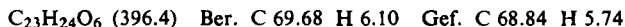
¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 1842.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

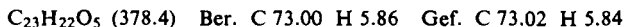
Rotenol (XIa)

a) Aus *Dehydrorotenon (IXa)*: Die Lösung von 0.5 g *Natriumborhydrid* in 30 ccm 93-proz. Äthanol ließ man unter Rühren und Erwärmen auf 60–65° der Lösung von 5.0 g *IXa* in 100 ccm Dioxan zutropfen. Das Gemisch wurde weitere 30 Min. auf 60–65° gehalten und blieb dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Überschüssiges *Natriumborhydrid* wurde mit 20 ccm Aceton zersetzt, die Lösungsmittel i. Vak. vertrieben, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Chloroformlösung hinterließ 4.6–4.8 g einer gelben festen Substanz, die ohne weitere Reingung für die nachfolgende Reaktion verwandt wurde.



b) Aus *Rotenon (Ia)*: Die Suspension von 1.0 g *Ia* in 250 ccm 93-proz. Äthanol wurde mit 0.2 g *Natriumborhydrid* versetzt und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Nach 24stdg. Stehenlassen, Zersetzen von überschüss. Borhydrid mit Aceton und Isolierung des Reaktionsproduktes wie oben entstand das unter a) beschriebene *Rotenol (XIa)* als ebenfalls feste Substanz. Ausb. 0.9 g.

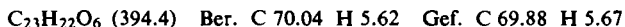
Desoxy- Δ^{11} -dehydro-rotenon (XIIIa): a) Einer aus 2.0 g *Dehydrorotenon (IXa)* dargestellten Lösung von *Rotenol (XIa)* in 50 ccm 93-proz. Äthanol wurden 10 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Die nach 1 Stde. ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus heißem Aceton/Äthanol umkristallisiert. Schmp. 160–161°, Ausb. 1.5 g.



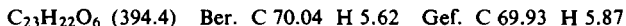
b) Analog lieferte *Rotenol*, welches aus 1 g *Rotenon* hergestellt war, 0.7 g *XIIIa* vom Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) gewonnenen Produkt 160–161°.



Rotenon (Ia): Das aus 5.0 g *Dehydrorotenon (IXa)* gewonnene *Rotenol (XIa)* wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Mischung von 40 g *Aluminiumisopropylat*, 250 ccm *Aceton* und 400 ccm *Benzol* gelöst und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde in verd. Salzsäure gegossen und mit *Benzol* extrahiert. Die *Benzol*-Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingengt. Begleitendes *Mesityloxyd* wurde durch Einblasen von Luft vertrieben. Beim Versetzen des hinterbleibenden Öls mit *Methanol* schieden sich farblose Blättchen vom Schmp. 128–129° (aus *Methanol*) aus; Ausb. 1.2 g. Das IR-Spektrum dieser Blättchen in *Nujol*-Paste war mit demjenigen des sogenannten *Mutarotenons* identisch.

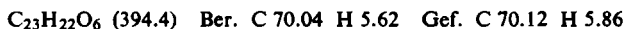


Durch 5 min. Schmelzen auf 180–190° und anschließende Umkristallisation aus heißem Äthanol wurden in fast quantitat. Ausbeute farblose Kristalle vom Schmp. 162–163° erhalten. Mit authent. (natürlichem) *Rotenon (Ia)* wurde keine Erniedrigung beobachtet. Insbesondere sind beide IR-Spektren ganz gleich (s. Abbild. 1).



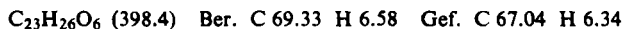
Dihydro-dehydrorotenon (IXb): Eine Mischung von 0.7 g *Dihydroderrissäure (Xc)*, 2.5 g *Natriumacetat* und 12 ccm *Acetanhydrid* wurde 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurden 100 ccm Wasser zugefügt, mit 200 ccm *Chloroform* aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet, i. Vak. eingengt, in 15 ccm heißem Äthanol gelöst, dann bei

Zimmertemperatur stehengelassen. Dabei schieden sich ca. 0.2 g Kristalle aus, welche aus Dihydro-dehydrorotenon (*IXb*) und einem noch nicht identifizierten Produkt bestanden und nicht leicht gereinigt werden konnten. Die Lösung wurde dann auf etwa 5 ccm eingeeengt und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die abgeschiedenen Kristalle (ca. 0.2 g vom Schmp. 215–220°) wurden aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 0.1 g. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *Dihydro-dehydrorotenon* (*IXb*) 225°. Beide IR-Spektren stimmten überein.



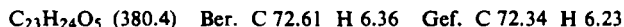
Dihydrorotenol (*XIb*)

a) Aus *Dihydro-dehydrorotenon* (*IXb*): 5.0 g *IXb* wurden in auf 60–65° erwärmtem Dioxan gelöst und mit 0.6 g *Natriumborhydrid* in 40 ccm 93-proz. Äthanol versetzt. Die Mischung wurde weitere 10 Min. auf 60–65° gehalten und dann 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach der Zugabe von 50 ccm Aceton blieb die Lösung 4 Stdn. stehen, wonach das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert wurde. Die Chloroformlösung dieses Rückstandes wurde mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Das als amorphe feste Substanz erhaltene *Dihydrorotenol* (*XIb*) wurde ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Reaktion verwandt. Ausb. 4.8 g.



b) Aus *Dihydrorotenon* (*Ib*): Das nach IR-Spektrum und chemischem Verhalten identische Produkt wurde durch Reduktion von *Ib* mit *Natriumborhydrid* in Äthanol erhalten.

Dihydro-desoxy- Δ^{11} -dehydro-rotenon (*XIIIb*): a) 0.3 g des wie vorstehend unter a) erhaltenen amorphen *XIb*, in 15 ccm Äthanol gelöst, wurden mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die nach 1 Stde. ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus heißem Aceton/Äthanol umkristallisiert. Schmp. 210–211°, Ausb. 0.2 g.



b) *Dihydrorotenol* (*XIb*), das aus *Dihydrorotenon* (*Ib*) hergestellt war, ging durch analoge Umsetzung in die identische Verbindung über.

Dihydrorotenon (*Ib*): Das aus 5.0 g *IXb* gewonnene *Dihydrorotenol* (*XIb*) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit 30 g *Aluminiumisopropylat*, 150 ccm *Aceton* sowie 200 ccm *Benzol* versetzt und die Mischung 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in verd. Schwefelsäure gegossen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Begleitendes Mesityloxyd wurde durch rasches Einleiten von Luft vertrieben und das zurückbleibende Öl mit heißem Äthanol aufgenommen. Die nach 5 Min. bei Zimmertemperatur ausgeschiedenen Kristalle (0.8 g) schmolzen bei 207–209° und waren nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit dem oben erwähnten *Dihydro-desoxy- Δ^{11} -dehydro-rotenon*. Das Filtrat wurde mit Äthanol behandelt und auf 25 ccm eingeeengt. Bei Raumtemperatur schied sich *Dihydro-rotenon* (*Ib*) in farblosen Kristallen aus. Schmp. (aus Essigester/Äthanol) und Misch-Schmp. mit authent. *Ib* 210–211°.

Versuch zur Synthese des Chromano-chromanons VII: Einer Natriumäthylat-Lösung (0.9 g Natrium in 60 ccm Äthanol) wurden 4.5 g *2.2'-Dihydroxy-desoxybenzoin* und 3.9 g *Bromacetaldehyd-diäthylacetal* zugesetzt und unter trockenem Stickstoffstrom 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die äther. Lösung wurde i. Vak. eingeeengt, anschließend einige Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Ausgeschiedene Kristalle wurden abgesaugt, mit Cyclohexan gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Diese waren nicht das erwartete Chromano-chromanon (VII), sondern 2-[2-Hydroxy-phenyl]-cumaron (VIII). Schmp. 96–99°, in Übereinstimmung mit Angaben des Schrifttums¹²⁾, Ausb. 2.3 g. Aus der wäßr. Mutterlauge wurden noch weitere 0.7 g derselben Kristalle isoliert.

$C_{14}H_{12}O_3$ (VII) (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30

$C_{14}H_{10}O_2$ (VIII) (210.2) Ber. C 80.00 H 4.80 Gef. C 79.92 H 4.93

Dehydrorotenol (XIV): Einer Suspension von 2.0 g *Dehydrorotenon (IXa)* in 150 ccm trockenem Äther wurden 0.4 g *Lithiumalanat* zugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. gekocht. Nach 2täg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das überschüss. Alanat mit 50 ccm Essigester zersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in verd. Schwefelsäure gegossen, mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, dann i. Vak. eingeengt. Ausb. 1.7 g *XIV* als gelbliches amorphes Pulver.

$C_{23}H_{22}O_6$ (394.4) Ber. C 70.04 H 5.61 Gef. C 69.01 H 5.86

Chromatographie des Dehydrorotenols (XIV): 1.5 g fein gepulvertes *XIV* wurden, in Benzol gelöst, an einer Aluminiumoxydsäule (29 × 2 cm) adsorbiert, bei Raumtemperatur 2 Tage stehengelassen und mit Benzol/Aceton (9:1) eluiert. Das Eluat wurde in Fraktionen von 25 ccm aufgefangen. Die Frakt. 31–60 wurden vereinigt und eingeengt. Das IR-Spektrum des so erhaltenen Öls in Chloroformlösung war praktisch gleich demjenigen des Rotenons (s. Abbild. 2). Beim Erhitzen des Öls auf 180°, Impfen mit authent. Rotenon und Aufbewahren bei Raumtemperatur lieferte es wenig Kristalle. Wegen der geringen Menge konnten diese nicht völlig gereinigt werden.

¹²⁾ F. B. LA FORGE, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3040 [1933].