

OTTO DANN und HANS HOFMANN<sup>1)</sup>Chromane, XIII<sup>2)</sup>**Die Epoxydation von 3-Benzyliden-chromanonen-(4) zu 3.α-Oxido-3-benzyl-chromanonen-(4)**

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
(Eingegangen am 17. Dezember 1961)

3-Benzyliden-chromanone-(4) werden mit natronalkalischer, methanolischer Wasserstoffperoxydlösung glatt zu 3.α-Oxido-3-benzyl-chromanonen-(4) epoxydiert.

Das natürliche *Brasilin* stellt gemäß einem Strukturvorschlag von A. WERNER und P. PFEIFFER<sup>3)</sup> eines der vier theoretisch möglichen *3.6a.9.10-Tetrahydroxy-6a.11b-dihydro-7H-indeno[2.1-c]chromene* dar. Das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen besteht aus sechzehn Kohlenstoffatomen, welche in den wohlbekanntesten 3-Benzyliden-chromanonen-(4)<sup>4,5)</sup> bereits in der richtigen Reihenfolge vorliegen. Demnach erfordert ein Übergang von 3-Benzyliden-chromanonen-(4) zu 6a-Hydroxy-6a.11b-dihydro-7H-indeno[2.1-c]chromen-Verbindungen nur drei Reaktionsschritte: Eine Hydrierung einer Doppelbindung, einen Indanringschluß und eine Einführung einer Hydroxylgruppe. Um diesen Übergang in der angegebenen Reihenfolge der Schritte haben die Arbeitskreise von W. H. PERKIN JR. und R. ROBINSON<sup>5,6)</sup> einerseits sowie von P. PFEIFFER<sup>4,7)</sup> andererseits hartnäckig gerungen.

In unseren Versuchen<sup>8)</sup> hat sich herausgestellt, daß diese Umwandlung besser in der Reihenfolge Hydroxylierung, Hydrierung, Indanringschluß bewerkstelligt werden kann. Die gewünschte Hydroxylierung gelingt glatt über die Epoxyde der 3-Benzyliden-chromanone-(4), deren Herstellung nachstehend beschrieben wird.

Die als Ausgangsmaterial dienenden *3-Benzyliden-chromanone-(4) I–V* haben sich in besonders vorteilhafter Weise durch Kondensation von Chromanon-(4) oder 7-Methoxy-chromanon-(4) einerseits und Benzaldehyd oder 2-Methoxy-, 4-Methoxy- sowie 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd andererseits mit Chlorwasserstoff in wasserfreiem Äthanol herstellen lassen. Dabei entstehen einheitlich schmelzende Äthylenverbindungen, deren UV-Absorption keine sichere Zuordnung zu *trans*- oder *cis*-Chalkonen<sup>9)</sup> erlaubt. Jedoch läßt sich V wie ein Keton mit wenig gehinderter Carbonyl-

1) Dissertat. H. HOFMANN, Univ. Erlangen 1959.

2) XII. Mittel.: O. DANN und G. VOLZ, Naturwissenschaften 48, 162 [1961].

3) Chem. Zeitschrift 3, 390 und 420 [1904].

4) P. PFEIFFER und J. GRIMMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 911 [1917].

5) W. H. PERKIN, I. N. RAY und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1926, 941.

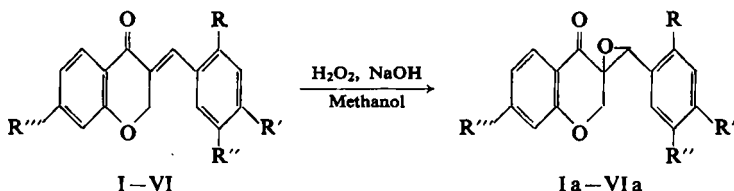
6) Zusammenfassung von R. ROBINSON, Bull. Soc. chim. France [5] 1958, 125.

7) P. PFEIFFER, K. GRIMM und H. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 564, 212 [1949].

8) Vorläuf. VII. Mittel.: O. DANN und H. HOFMANN, Naturwissenschaften 44, 559 [1957].

9) Vgl. G. M. WYMAN, Chem. Reviews 55, 638 [1955].

gruppe<sup>10)</sup> mit NaBH<sub>4</sub> leicht zum 3-[3,4-Dimethoxy-benzyliden]-4-hydroxy-7-methoxy-chroman reduzieren, weshalb in den 3-Benzyliden-chromanonen-(4) I–VI Carbonylgruppe und Benzolring in *trans*-Stellung zueinander liegen dürften. Zum 3-[3,4-Dibenzoyloxy-benzyliden]-7-benzoyloxy-chromanon-(4) (VI) kommt man durch Benzoylierung des Kondensationsproduktes von 7-Hydroxy-chromanon-(4) und 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd.



	R	R'	R''	R'''
I, Ia	H	H	H	H
II, IIa	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
III, IIIa	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
IV, IVa	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
V, Va	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
VI, VIa	H	OCH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Wie andere  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone haben sich auch die 3-Benzyliden-chromanone-(4) nach E. WEITZ und A. SCHEFFER<sup>11)</sup> mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung in methanolischer Suspension glatt epoxydieren lassen. Dabei wird jeweils eines der beiden denkbaren Racemate erhalten. Die farblosen 3. $\alpha$ -Oxido-3-benzyl-chromanone-(4) Ia–VIa zeichnen sich durch Beständigkeit aus. Ihr Verhalten bei der Reduktion<sup>12)</sup> deutet auf eine wenig gehinderte Carbonylgruppe mit entfernt liegendem Benzolring hin. Mit konz. Schwefelsäure ergeben die 3. $\alpha$ -Oxido-3-benzyl-chromanone-(4) Ia–VIa reingelbe Lösungen, so daß noch Spuren von beigemengten 3-Benzyliden-chromanonen-(4) I–VI sich wegen ihrer bekannten, tiefroten Halochromie<sup>7)</sup> verraten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für eine Sachbeihilfe, ebenso wie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, welchem H. Hofmann für die während des Studiums empfangene Förderung zu besonderem Dank verpflichtet ist.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle behandelten unsymmetrischen Verbindungen stellen Racemate dar.

Die unkorrigierten Schmelzpunkte wurden im Schwefelsäureapparat nach THIELE ermittelt. – Zur Messung der UV-Absorption diente ein ZEISS-OPTON-Spektralphotometer M 4Q. – Die Mikroanalysen wurden bei A. BERNHARDT, Mülheim-Ruhr, ausgeführt.

<sup>10)</sup> R. E. LUTZ und J. O. WEISS, J. Amer. chem. Soc. 77, 1813 [1955].

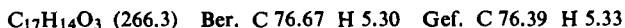
<sup>11)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2327 [1921].

<sup>12)</sup> S. folgende Mittel., Chromane, XIV, Chem. Ber. 95 [1962].

## 3-Benzyliden-chromanone-(4)

3-Benzyliden-chromanone-(4) (I)<sup>13)</sup>: In die Lösung von 44,4 g (0,3 Mol) Chromanon-(4)<sup>14)</sup> und 35 g = 33,5 ccm (0,33 Mol) frisch dest. Benzaldehyd in 150 ccm absol. Äthanol in einem l-l-Kolben mit aufgesetztem CaCl<sub>2</sub>-Rohr leitete man aus einer Stahlflasche einen kräftigen Chlorwasserstoffstrom; durch gelegentliches Kühlen mit Leitungswasser wurde ein Aufsteigen des sich erhaltenden Reaktionsgemisches verhindert. Sobald sich in der anfänglich goldgelben, später blutroten Lösung nach etwa 15–25 Min. hellgelbe Blättchen abzuschneiden begannen, stellte man sofort den Chlorwasserstoffstrom ab und ließ das bald erstarrende Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Sodann wurde der Kolbeninhalt nach Zugabe von 1/2 l Wasser 1 Stde. gerührt. Das abgenutzte und zweimal mit Wasser gewaschene, luftgetrocknete Reaktionsprodukt wog 70,3 g (99% d. Th.); beim Erhitzen sinterte es ab 108° und schmolz bei 110–112°, es war genügend rein zur Weiterverarbeitung. Durch Umlösen von 30 g des Reaktionsproduktes aus 200 ccm Isopropylalkohol wurden 28,45 g I in schwachgelben Blättchen vom Schmp. 111–112° (Lit.<sup>13)</sup>: 112 bis 113°) erhalten, welche mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung lieferten<sup>7)</sup>. — UV-Absorption in Methanol:  $\lambda_{\max}$  346 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3,93);  $\lambda_{\min}$  334 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3,93);  $\lambda_{\max}$  299 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4,27);  $\lambda_{\min}$  250 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3,70).

3-[2-Methoxy-benzyliden]-chromanon-(4) (II): Wie bei I beschrieben, wurden 14,8 g (0,1 Mol) Chromanon-(4)<sup>14)</sup> und 14,5 g (0,106 Mol) 2-Methoxy-benzaldehyd in 60 ccm absol. Äthanol umgesetzt. Das Reaktionsprodukt löste man aus 96-proz. Äthanol um und erhielt nach dem Trocknen bei 80° 21,8 g (82% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 106–107,5°. Das nochmals aus Äthanol umgelöste II schmolz bei 107,5–108° und gab mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung.



3-[4-Methoxy-benzyliden]-chromanon-(4) (III)<sup>15)</sup>: Aus 14,8 g (0,1 Mol) Chromanon-(4)<sup>14)</sup> und 14,5 g (0,106 Mol) 4-Methoxy-benzaldehyd, umgesetzt wie bei II beschrieben, erhielt man 23,6 g (88% d. Th.) aus Äthanol kristallisiertes Reaktionsprodukt vom Schmp. 133–134° (Lit.<sup>15)</sup>: 134°).

3-[3,4-Dimethoxy-benzyliden]-chromanon-(4) (IV)<sup>16)</sup>: Aus 29,6 g (0,2 Mol) Chromanon-(4)<sup>14)</sup> und 36 g (0,216 Mol) 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd in 150 ccm absol. Äthanol erhielt man, wie bei I beschrieben, 58,6 g (99% d. Th.) bei 70° getrocknetes Reaktionsprodukt vom Schmp. 114–117°. Durch Umlösen aus 96-proz. Äthanol wurde IV in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 124–126° (Lit.<sup>16)</sup>: 123,5–124,5°) erhalten, welche mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung ergaben.

<sup>13)</sup> S. G. POWELL, J. Amer. chem. Soc. 45, 2708 [1923]; F. ARNDT und G. KÄLLNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 202 [1924]; P. PFEIFFER, K. GRIMM und H. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 564, 208 [1949].

<sup>14)</sup> Als Ausgangsmaterial für Chromanon-(4) diente  $\beta$ -Phenoxy-propionitril (G. B. BACHMANN und H. A. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. 70, 599 [1948]); dieses wurde mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure unter kräftigem Rühren und Rückfluß 8 Stdn. lang gekocht. Das abgenutzte Verseifungsprodukt nahm man in Natriumcarbonatlösung auf und konnte aus der filtrierten Lösung mit konz. Salzsäure 88% d. Th. an  $\beta$ -Phenoxy-propionsäure fällen. Deren Ringschluß in technischer, wasserfreier Flußsäure (H. A. OFFE und W. BARKOW, Chem. Ber. 80, 458 [1947]) wurde bei 20–50° vorgenommen. — Den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Anorgan. Abteilung, danken wir für die techn. wasserfreie Flußsäure.

<sup>15)</sup> P. PFEIFFER, E. BREITH und H. HOYER, J. prakt. Chem. 129, 31 [1931].

<sup>16)</sup> P. PFEIFFER und E. DÖRING, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 279 [1938].

3-[3,4-Dimethoxy-benzyliden]-7-methoxy-chromanon-(4) (V)<sup>17)</sup>: Aus 17.8 g (0.1 Mol) 7-Methoxy-chromanon-(4)<sup>18)</sup> und 18 g (0.108 Mol) 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd in 100 ccm absol. Äthanol erhielt man, wie bei I beschrieben, 32.4 g (99% d. Th.) Reaktionsprodukt vom Schmp. 135–138°. Beim Umlösen von 10 g Reaktionsprodukt aus etwa 350 ccm Isopropylalkohol wurden 9.6 g V vom Schmp. 138.5–140° (Lit.<sup>16)</sup>: 141°) erhalten, welches mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung lieferte. — UV-Absorption in Methanol:  $\lambda_{\max}$  364 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.41$ );  $\lambda_{\min}$  275 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.90$ );  $\lambda_{\max}$  248 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.21$ );  $\lambda_{\min}$  233 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.16$ ).

3-[3,4-Dibenzoyloxy-benzyliden]-7-benzoyloxy-chromanon-(4) (VI): Die Lösung von 49.25 g (0.03 Mol) rohem 7-Hydroxy-chromanon<sup>19)</sup> und 43.5 g (0.315 Mol) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd in 250 ccm absol. Äthanol wurde in etwa 25 Min., wie bei I beschrieben, mit Chlorwasserstoff gesättigt. Am anderen Tag wurde das Reaktionsgemisch mit 1.4 l Wasser und 0.3 l 2n NaOH 6 Stdn. verrührt. Das wassergewaschene, dunkelviolette Reaktionsprodukt ließ man zuerst mehrere Tage an der Luft und dann über Nacht bei 90° trocknen; es wog 86 g.

Die Mischung von 150 g (1.09 Mol) trockenem Kaliumcarbonat, 43 g (0.15 Mol) trockenem Reaktionsprodukt, 450 ccm trockenem Aceton und 60 ccm (0.5 Mol) Benzylbromid ließ man unter Rühren und Rückfluß 46 Stdn. kochen. Das erkaltete Gemisch wurde nach Zugabe von 1/2 l Wasser 1 Stde. weitergerührt. Das wassergewaschene, abgenutzte Reaktionsprodukt digerierte man mit 0.4 l Methanol über Nacht, um überschüss. Benzylbromid zu entfernen. Das so gereinigte, bei 100° getrocknete Produkt wog 79 g (95% d. Th.) und schmolz bei 170 bis 175° (nach Sintern ab 163°). Umlösen aus 1 l Benzol ergab 53 g (64% d. Th.) vom Schmp. 175–177°. Das nochmals aus Benzol kristallisierte, blaßgelbe VI schmolz bei 176–177° und gab mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung.

$C_{37}H_{30}O_5$  (554.6) Ber. C 80.12 H 5.45 Gef. C 80.33 H 5.39

### 3. $\alpha$ -Oxido-3-benzyl-chromanone-(4)

3. $\alpha$ -Oxido-3-benzyl-chromanon-(4) (Ia)<sup>8)</sup>: Zu der gerührten Suspension von 35.4 g (0.15 Mol) I in 200 ccm Methanol goß man nacheinander 25 ccm (0.22 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung und 20 ccm (0.04 Mol) 2n NaOH und ließ 24 Stdn. bei Raumtemperatur weiterrühren. Während der ersten halben Stde. wurde die Reaktionstemperatur kontrolliert und durch gelegentliches Kühlen mit Leitungswasser unter 40° gehalten. Das feinkrist., farblose Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Methanol ausgewaschen, in Wasser aufgeschlämmt, um entstandenes Natriumcarbonat zu entfernen, und auf der Nutsche mehrfach mit Wasser gewaschen. Man erhielt nach dem Trocknen bei Raumtemperatur 36.0 g (95% d. Th.) vom Schmp. 128–129.5°. Beim Umlösen aus der dreifachen Menge Benzol fielen 33.2 g (88% d. Th.) Ia vom Schmp. 128.5–130° an, welches mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung gab. — UV-Absorption in Methanol:  $\lambda_{\max}$  328 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.60$ );  $\lambda_{\min}$  290 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2.90$ );  $\lambda_{\max}$  258 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.20$ );  $\lambda_{\min}$  233 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.78$ ).

$C_{16}H_{12}O_3$  (252.3) Ber. C 76.17 H 4.80 Gef. C 76.30 H 4.99

<sup>17)</sup> W. H. PERKIN, I. N. RAY und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1926, 941.

<sup>18)</sup> Zur Herstellung von 7-Methoxy-chromanon wurden 16.4 g (0.1 Mol) des rohen 7-Hydroxy-chromanons<sup>19)</sup> in 100 ccm trockenem Aceton mit 30 g (0.22 Mol) trockenem Kaliumcarbonat und 6.85 ccm (0.11 Mol) Methyljodid 11 Stdn. lang unter Rühren und Rückfluß gekocht. In die abgekühlte Mischung rührte man 50 ccm 2n NaOH ein und goß den Kolbeninhalt in 1/2 l Wasser. Beim Stehenlassen kristallisierte das abgeschiedene Öl. Man erhielt 15.8 g (89% d. Th.) 7-Methoxy-chromanon-(4) vom Schmp. 54–56° (Lit.<sup>17)</sup>: 56°).

<sup>19)</sup> Das rohe 7-Hydroxy-chromanon-(4) wurde dadurch erhalten, daß man das ungereinigte Kondensationsprodukt von Resorcin und  $\beta$ -Chlor-propionsäure in technischer, wasserfreier Flußsäure unmittelbar cyclisierte (Chromane, II. Mitteil.: O. DANN, G. VOLZ und O. HUBER, Liebigs Ann. Chem. 587, 27 [1954]).

*3.α-Oxido-3-[2-methoxy-benzyl]-chromanon-(4) (IIa)*: Aus 13.3 g (0.05 Mol) *II* in 100 ccm Methanol erhielt man mit 15 ccm (0.13 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung und 15 ccm 2*n* NaOH, wie bei *Ia* beschrieben, nach Kristallisation des Reaktionsproduktes aus Benzol 11.7 g (83% d. Th.) farbloses *IIa* vom Schmp. 199–201°.

$C_{17}H_{14}O_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 4.99 Gef. C 72.69 H 5.10

*3.α-Oxido-3-[4-methoxy-benzyl]-chromanon-(4) (IIIa)*<sup>8)</sup>: Aus 5.3 g (0.02 Mol) *III* erhielt man, wie bei *Ia* beschrieben, 4.6 g (81% d. Th.) Reaktionsprodukt vom Schmp. 109.5–111°. Umlösen aus 96-proz. Äthanol ergab farbloses *IIIa* vom Schmp. 112.5–113.5°.

$C_{17}H_{14}O_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 4.99 Gef. C 72.22 H 4.95

*3.α-Oxido-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-chromanon-(4) (IVa)*<sup>8)</sup>: Aus 44.5 g (0.15 Mol) *IV* erhielt man, wie bei *Ia* beschrieben, 44.6 g (95% d. Th.) Reaktionsprodukt vom Schmp. 164–166°. Umlösen aus Benzol ergab das farblose *IVa* vom Schmp. 165–167°, welches mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung lieferte.

$C_{18}H_{16}O_5$  (312.3) Ber. C 69.22 H 5.16 Gef. C 69.45 H 5.51

*3.α-Oxido-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-7-methoxy-chromanon-(4) (Va)*<sup>8)</sup>: Aus 32.6 g (0.1 Mol) *V* in 300 ccm Methanol erhielt man mit 40 ccm (0.36 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung und 40 ccm 2*n* NaOH, wie bei *Ia* beschrieben, aus einem sich nicht erwärmenden, dicken, farblosen Reaktionsbrei 32.8 g (96% d. Th.) Reaktionsprodukt vom Schmp. 150 bis 154°. Umlösen aus der etwa fünffachen Menge Benzol lieferte *Va* vom Schmp. 154.5–155.5°, welches mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung gab. — UV-Absorption in Methanol:  $\lambda_{\max}$  320 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.13$ );  $\lambda_{\min}$  309 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.11$ );  $\lambda_{\max}$  283 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.37$ );  $\lambda_{\min}$  251 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.72$ );  $\lambda_{\max}$  234 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.40$ ).

$C_{19}H_{18}O_6$  (342.3) Ber. C 66.66 H 5.30 Gef. C 66.62 H 5.42

*3.α-Oxido-3-[3.4-dibenzoyloxy-benzyl]-7-benzoyloxy-chromanon-(4) (VIa)*: Die andauernd kräftig gerührte Suspension von 16.6 g (0.03 Mol) feinpulverisiertem *VI* in 1200 ccm Aceton wurde nacheinander mit 40 ccm (0.36 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung, 60 ccm (0.12 Mol) 2*n* NaOH und 300 ccm Methanol versetzt; nach etwa 18 Stdn. wurden 20 ccm (0.18 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung und 35 ccm (0.07 Mol) 2*n* NaOH zugesetzt; nach weiteren etwa 25–30 Stdn. wurden noch 10 ccm (0.09 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung zugesetzt. Nach insgesamt 65–75stdg. Reaktionszeit wurde das Ungelöste abgesaugt, welches aus Natriumcarbonat und nicht umgesetztem *VI* bestand, dessen Anteil von der Intensität des Rührens abhing. In das Filtrat wurden unter kräftigem Reiben der Wand mit einem Glasstab allmählich 600 ccm Wasser eingerührt, wobei sich ein krist. Niederschlag abschied. Nach zweitägigem Verweilen im Kühlschrank konnten 15.75 g (92% d. Th.) Reaktionsprodukt gewonnen werden. Durch Umlösen aus der etwa achtfachen Menge Äthanol/Essigester (1:1) erhielt man farbloses *VIa* vom Schmp. 114–115°.

$C_{37}H_{30}O_6$  (570.6) Ber. C 77.87 H 5.30 Gef. C 78.21 H 5.25

*3-[3.4-Dimethoxy-benzyliden]-4-hydroxy-7-methoxy-chroman*: Zur gerührten Suspension von 4.55 g (14 mMol) *V* in 150 ccm Methanol gab man bei Raumtemperatur im Verlauf von 2 Stdn. portionsweise 7 g (0.18 Mol) NaBH<sub>4</sub>. Danach wurde 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Beim Verdünnen mit 0.2 *l* entstand ein krist. Niederschlag, welcher, abgenutscht, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, 4.1 g (89% d. Th.) wog und bei 97–102° schmolz. Mehrfaches Umlösen aus Benzol ergab die Analysenprobe vom Schmp. 102–104°, welche sich in Schwefelsäure mit intensiver blauvioletter Farbe löste.

$C_{19}H_{20}O_5$  (328.4) Ber. C 69.50 H 6.14 Gef. C 69.12 H 6.20