

## Synthese von Isovisnagin.

Von

W. Gruber und K. Horváth.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 3. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

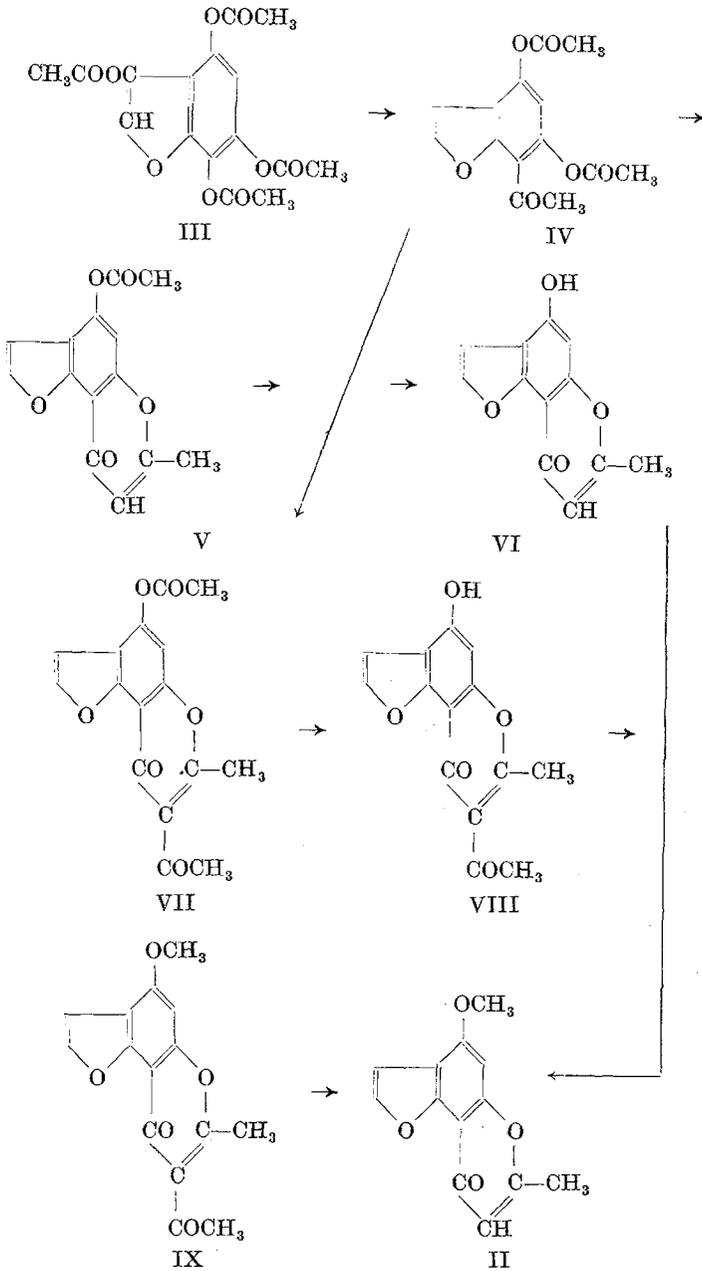
In der letzten Mitteilung über Dicarbonylverbindungen von Oxybenzolen<sup>1</sup> haben wir die Konstitution des einen aus Phloracetophenon nach Hösch erhaltenen Cumaranon vom Schmp. 214 bis 216° sicher gestellt. Durch Überführung dieser Verbindung in 4,6-Dimethoxy-7-acetylcumaron war der direkte Vergleich mit Visnaginonmethylläther möglich. Dieses Cumaranon schien uns nun für die Synthese eines Visnaginisomeren (II) geeignet und die vorliegende Arbeit befaßt sich einerseits mit der Synthese des Isovisnagins auf dem skizzierten Weg, andererseits mit einer weiteren Synthese, die wir in der vorläufigen Mitteilung<sup>2</sup> bereits angedeutet haben.

Wir gingen also von 3,4,6-Triacetoxy-7-acetylcumaron III aus, das durch katalytische Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig in das schon früher dargestellte 4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron IV vom Schmp. 63 bis 65° übergeführt wurde. Ringschluß nach *v. Kostanecki* mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid lieferte zwei Verbindungen, die sich zufolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Chloroform-Äther gut trennen ließen. Die leichter lösliche war das als Hauptprodukt entstandene Chromon VII, die schwerer lösliche Verbindung hatte den Schmp. 210 bis 211° und für sie ergab sich späterhin Formel V. Das Chromon VII war mit HCl 1 : 2 glatt zur freien Oxyverbindung VIII zu verseifen, die wir mit Diazomethan in guter Ausbeute zum Methyläther IX methylieren konnten. Die Verbindung IX stellt also 3-Acetylisovisnagin dar.

Durch alkalische Aufspaltung mit 1%iger wäßriger KOH unter Stickstoff wurde der  $\gamma$ -Pyronring geöffnet und wir erhielten zwei Verbindungen, die durch Vakuumsublimation befriedigend getrennt wurden:

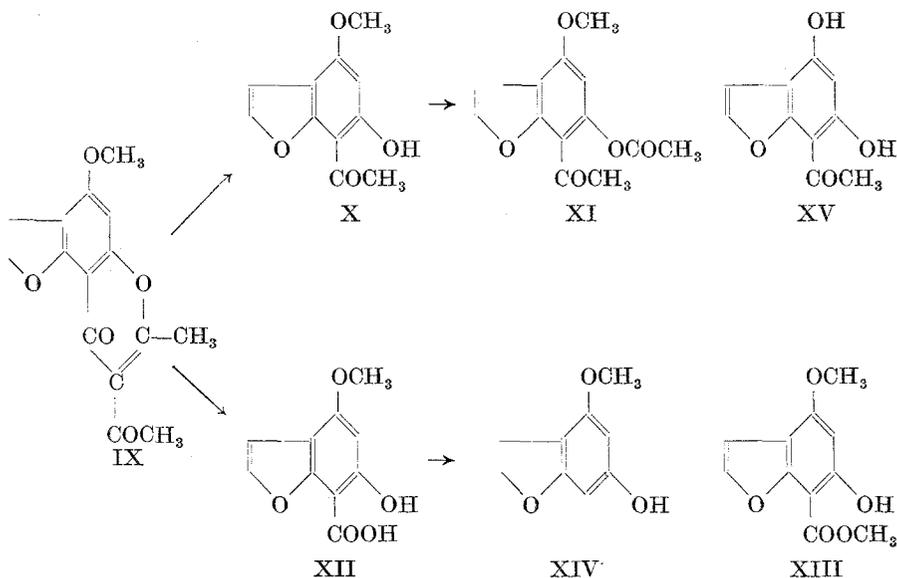
<sup>1</sup> W. Gruber und F. E. Hoyos, Mh. Chem. 80, 303 (1949).

<sup>2</sup> W. Gruber und F. E. Hoyos, Mh. Chem. 78, 417 (1948).



ein o-Oxyketon X, das Isovisnaginon vom Schmp. 135 bis 136° und die zu erwartende o-Oxysäure XII vom Schmp. 193 bis 194°, die beim Erhitzen über ihren Schmp. zum 4-Methoxy-6-oxycumaron XIV decarboxy-

liert. Unser auf diesem Wege dargestelltes Isovisnaginon X war nun mit dem Monomethylierungsprodukt des 4,6-Dioxy-7-acetylcumaron XV, dessen Schmp. wir von 126 bis 128° durch weiteres Umlösen aus Methanol und Sublimieren im Vakuum auf 134 bis 136° erhöhen konnten, ident. Unsere schon früher ausgesprochene Vermutung, daß diesem Monomethyläther die Konstitution X zukomme, ist hiermit exakt bewiesen worden.<sup>3</sup>



Zur weiteren Charakterisierung haben wir noch das Acetylderivat XI dargestellt. Schließlich gelang es uns noch, die Säure XII mit Diazomethan in guter Ausbeute in ihren Methylster XIII überzuführen. Es zeigte sich hiermit wieder einmal, daß bei der Verätherung von Verbindungen mit Chelatringen die o-ständige OH-Gruppe nur schwer in Reaktion zu bringen ist.

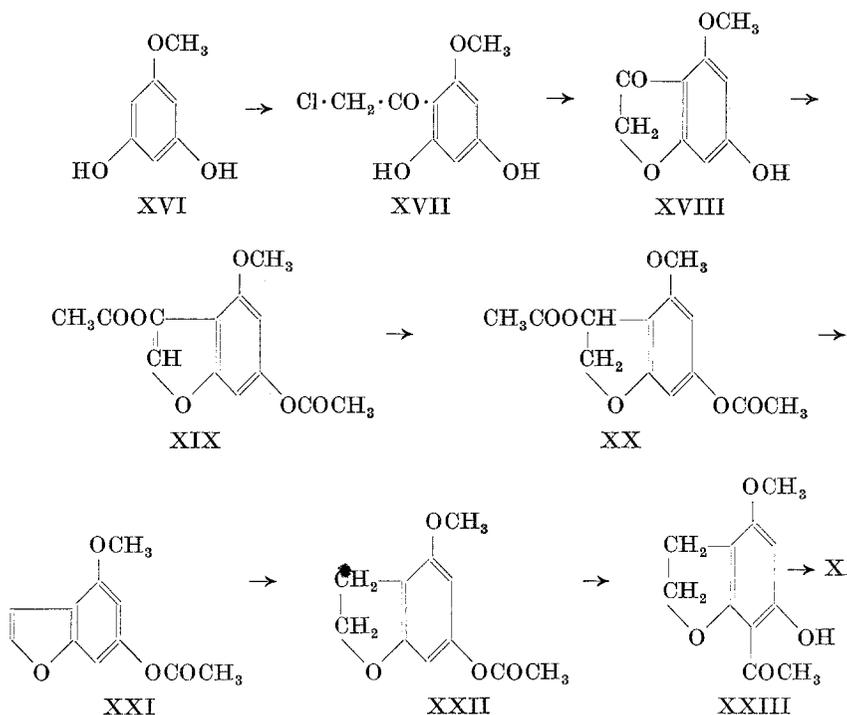
Die Abspaltung der Acetylgruppe des 3-Acetylisovisnagins IX zum Isovisnagin II ließ sich nicht so leicht wie bei 3-Acetylvisnagin<sup>2</sup> und 3-Acetylkellin bewerkstelligen. Wir müssen daher der angulären Annelierung in diesem Fall eine geringere Reaktionsfähigkeit zuschreiben. Schließlich gelang es uns, wie im Falle des 3-Acetylvisnagins, die Abspaltung mit 0,5 n Natriumäthylat durchzuführen, wobei in mäßiger Ausbeute Isovisnagin II vom Schmp. 239 bis 241° erhalten wurde.

Beim Ringschluß nach *v. Kostanecki* an dem Diacetylderivat IV haben wir, wie schon oben angegeben, ein Nebenprodukt vom Schmp. 210

<sup>3</sup> Bedauerlicherweise ist uns in der vorläufigen Mitteilung [Mh. Chem. 78, 417 (1948)] der Fehler unterlaufen, daß in der dortigen Formel VI die Methoxylgruppe an der falschen Stelle steht.

bis 211° erhalten (V). Auch hier wurde mit HCl 1:2 zur freien Oxyverbindung verseift; die sich aber nur sehr schwer reinigen ließ und auch nicht in völliger Reinheit vorlag, wie die Analysenwerte ergaben. Nach Methylierung mit Diazomethan erhielten wir einen Monomethyläther vom Schmp. 239 bis 241°, der nach Analyse, Schmp. und Mischschmp. mit Isovisnagin II identisch war.

Wir haben dann auch noch auf einem zweiten Weg zum Isovisnaginnon X bzw. dessen Dihydroverbindung XXIII kommen können, der seinen Ausgang vom Phloroglucinmonomethyläther XVI nahm:



Diesen haben wir mit Chloracetonitril und Zinkchlorid in absol. Äther mit HCl-Gas zur Reaktion gebracht und erhielten, wie schon an vielen Beispielen gezeigt wurde,<sup>4</sup> einen  $\omega$ -Chlor-phloracetophenon-monomethyläther XVII, der mit Kaliumacetat in Alkohol HCl abspaltet und in das Cumaranon XVIII überging. Dieses Cumaranon konnten wir mit Essigsäureanhydrid und wenig Acetylchlorid acetylieren und erhielten hierbei ein Diacetylderivat (XIX). Durch katalytische Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig wurde die enolische Doppelbindung aushydriert, wobei das Cumaran XX entsteht, das bei der Vakuumdestillation 1 Mol

<sup>4</sup> Siehe A. Sonn, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1267 (1937).

Essigsäure abspaltet und in das 4-Methoxy-6-acetoxycumaron XXI übergeht. Wir versuchten nun, dieses Cumaron durch *Friessche* Umlagerung in Isovisnaginon X überzuführen. Durch ausgedehnte Versuche konnten wir feststellen, daß unter allen Bedingungen, bei denen die erwünschte Umlagerung eintrat, Ätherspaltung der am C-Atom 4 stehenden Methoxylgruppe nicht zu vermeiden war. Es wurden zu diesem Zweck sowohl  $\text{AlCl}_3$  als auch  $\text{ZnCl}_2$  verwendet, sowie auch Lösungsmittel und Temperaturen innerhalb weitester Grenzen variiert. Wir erhielten hierbei stets in schlechter Ausbeute ein Gemenge verschiedenster Substanzen, die sich nur sehr schwer zerlegen ließen. Ungleich besser kamen wir zum Ziel, als wir das Cumaron XXI zum Cumaron XXII weiterhydrierten, das ja, wie allgemein bekannt, gegen saure Agentien wesentlich unempfindlicher ist. Dieses Cumaron XXII haben wir nach *Hösch* mit Acetonitril und Zinkchlorid in absol. Äther mit HCl-Gas in Reaktion gebracht und erhielten nach Verseifung ein Substanzgemisch, aus dem sich durch mühsame, langwierige fraktionierte Kristallisation ein Produkt vom Schmp. 129 bis 131° in schlechter Ausbeute isolieren ließ. Die gleiche Substanz bekamen wir weit besser durch *Friessche* Umlagerung von XXII mit  $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol. Die Verbindung stellt Dihydroisovisnaginon XXIII dar und läßt sich, wenn auch schlecht, mit Pd-Mohr bei 220° zu Isovisnaginon X dehydrieren. Große Schwierigkeiten bereitete uns die Aufarbeitung dieser Dehydrierung, da Isovisnaginon und Dihydroisovisnaginon Mischkristalle geben. Die Trennung gelang schließlich durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd.

### Experimenteller Teil.

*4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron (IV)*. 15,00 g 3,4,6-Triacetoxy-7-acetylcumaron (III) vom Schmp. 157 bis 158° wurden in Mengen von je 3,00 g mit je 500 mg  $\text{PtO}_2$  (nach *Adams*) katalytisch hydriert. In je zirka 40 Min. war die ber. Menge an Wasserstoff (212 ccm reduziert) aufgenommen. Filtrieren vom Katalysator und Verdampfen des Eisessigs i. V. Destillation des öligen Rückstandes bei 0,005 Torr und 130 bis 150° Luftbad. Aus Äther-Petroläther glänzende Blättchen vom Schmp. 63 bis 65°. Ausbeute 8,92 g (74%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Ber. C 60,85, H 4,38. Gef. C 60,59, H 4,62.

*Chromonringschluß nach v. Kostanecki*. 6,88 g obigen Öles wurden mit 25 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 7 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 40 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß im Metallbad auf 160° erhitzt. Man gießt in 1 l Wasser, läßt 24 Stunden stehen und erschöpft mit Chloroform. Der Abdampfdruckstand wird portionenweise bei 0,005 Torr und 160 bis 180° Luftbad destilliert. Durch fraktioniertes Umlösen aus Chloroform-Äther ließen sich daraus zwei Verbindungen erhalten:

1. Schwerer lösliche Komponente. Nach weiterem Umlösen aus absol. Methanol-Chloroform erhält man derbe, glänzende Prismen. Schmp. 210 bis 211°. Ausbeute 0,45 g (V).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber. C 64,97, H 3,91. Gef. C 65,37, H 4,14.

2. Leichter lösliche Komponente. Aus Methanol seidige Nadelchen. Schmp. 164 bis 166°. Ausbeute 1,50 g (VII).

$C_{16}H_{12}O_6$ . Ber.  $COCH_3$  43,00. Gef.  $COCH_3$  41,68.

*3-Acetylisovisnagin (VIII)*. 1,25 g des Chromens vom Schmp. 164 bis 166° wurden mit 20 ccm HCl 1 : 2 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und zur Entfernung von nicht Verseiftem gut mit Chloroform durchgewaschen, in dem die Oxyverbindung unlöslich ist. Umlösen aus viel absol. Methanol und Sublimation bei 0,005 Torr und 210 bis 220° Luftbad. Prismen, Schmp. 342 bis 343° (Zers.). Ausbeute 0,85 g (80%).

$C_{14}H_{10}O_5$ . Ber. C 64,97, H 3,91. Gef. C 65,12, H 3,94.

*3-Acetylisovisnagin (IX)*. 0,64 g obiger Oxyverbindung wurden wie üblich mit Diazomethan methyliert und der Rückstand aus absol. Methanol umgelöst. Fast farblose Prismen vom Schmp. 218 bis 220° (Zers.). Ausbeute 0,0 g. Die Substanz ist im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

$C_{15}H_{12}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  11,39. Gef.  $OCH_3$  11,34.

*Alkalisplattung von 3-Acetylisovisnagin*. 200 mg 3-Acetylisovisnagin wurden mit 100 ccm 1%iger wäßriger KOH 1 Stunde unter Stickstoff durchleiten am Rückflußkühler gekocht. Nach Erkalten im Stickstoffstrom wird von einer geringen Trübung filtriert und mit 2 n HCl eben angesäuert. Nach Absaugen und Trocknen ließ sich das Reaktionsprodukt durch Destillation bei 0,005 Torr in zwei Substanzen zerlegen:

1. 90 bis 110° Luftbad: glänzende, derbe Prismen, die nach erneuter Destillation und Umlösen aus Äther unter Druck den Schmp. 135 bis 136° hatten. Grüne Rkt. mit  $FeCl_3$ . Ausbeute 30 mg. Die Substanz stellt also Isovisnaginon X dar und gibt mit dem Monomethylierungsprodukt das 4,6-Dioxy-7-acetylcumaron XV, dessen Schmp. durch weiteres Umlösen und Sublimieren auf 134 bis 136° erhöht werden konnte, im Mischschmp. keine Depression.

$C_{11}H_{10}O_4$ . Ber.  $OCH_3$  15,06. Gef.  $OCH_3$  15,13.

2. 140 bis 150° Luftbad: kleine, weiße Prismen, die nach Umlösen aus Methanol und Sublimation den konstanten Schmp. 193 bis 194° unter starkem Schäumen hatten. Grüne Rkt. mit  $FeCl_3$ . Ausbeute 65 mg.

$C_{16}H_8O_5$ . Ber. C 57,69, H 3,94. Gef. C 57,62, H 3,75.

Diese Säure XII decarboxyliert beim Erhitzen über ihren Schmp. unter Bildung des 4-Methoxy-6-oxycumaron XIV, das auch bei der Sublimation in geringer Menge als Öl gefaßt werden kann.

*Veresterung der Säure XII mit Diazomethan*. 30,9 mg der Oxysäure vom Schmp. 193 bis 194° wurden wie üblich mit Diazomethan methyliert und der Rückstand bei 0,005 Torr und 50 bis 70° Luftbad destilliert. Umlösen aus Methanol ergab glänzende sechsseitige Prismen vom Schmp. 147 bis 149°. Grüne Rkt. mit  $FeCl_3$ . Ausbeute 28 mg (XIII).

$C_{11}H_{10}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  27,93. Gef.  $OCH_3$  28,03.

*Acetylierung von Isovisnaginon X.* 386 mg Isovisnaginon wurden 24 Stunden mit 400 mg Natriumacetat und 1,5 g Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und nach 10 Stunden Stehen ausgeäthert. Destillation bei 0,005 Torr und 160 bis 180° Luftbad und Umlösen aus Äther unter Druck. Farblose Kristalle. Schmp. 208 bis 210°. Ausbeute 35 mg.

$C_{13}H_{12}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  12,50,  $COCH_3$  17,34. Gef.  $OCH_3$  12,28,  $COCH_3$  17,26.

*Isovisnagin (II).* 520 mg 3-Acetylisovisnagin IX wurden mit 16 ccm 0,5 n Natriumäthylat übergossen und 12 Stunden geschüttelt. Der Alkohol wird bei 30° i. V. abgedampft, mit Wasser versetzt und nach Ansäuern mit HCl mit Chloroform ausgeschüttelt. Das bei der Reaktion mitentstandene Isovisnaginon wird der Chloroformschicht mit 1%iger KOH entzogen. Der Rückstand der Chloroformlösung wird bei 0,005 Torr und 130 bis 150° Luftbad sublimiert. Nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Äther und Sublimieren war der Schmp. konstant bei 239 bis 241°. Derbe, glänzende Prismen, aus Chloroform-Äther feine, verfilzte Nadelchen. Ausbeute 80 mg.

$C_{13}H_{10}O_4$ . Ber. C 67,80, H 4,38,  $OCH_3$  13,48.

Gef. C 67,66, H 4,42,  $OCH_3$  13,37.

*Verseifung der Verbindung V vom Schmp. 210 bis 211°.* 200 mg des beim Ringschluß nach *v. Kostanecki* erhaltenen Nebenproduktes vom Schmp. 210 bis 211° wurden mit 20 ccm HCl 1 : 2 1 Stunde unter Schütteln unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten abgesaugt. Die fast in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung wird bei 0,005 Torr und 200 bis 210° Luftbad sublimiert. Mikrokristallinen Pulver. Schmp. 327 bis 330° (Zers.). Ausbeute 160 mg (97% d. Th.).

$C_{12}H_8O_4$ . Ber. C 66,65, H 3,75. Gef. C 66,16, H 3,90.

*Methylierung von VI.* 150 mg obiger Oxyverbindung wurden wie üblich mit Diazomethan methyliert. Durch Sublimation bei 0,005 Torr und 150 bis 160° Luftbad wird von Nichtmethyliertem getrennt. Nach Umlösen aus Chloroform-Äther war der Schmp. konstant bei 239 bis 241° und im Mischschmp. mit Isovisnagin vom Schmp. 239 bis 241° trat keine Depression ein. Derbe, glänzende Prismen. Ausbeute 140 mg (83%).

$C_{13}H_{10}O_4$ . Ber.  $OCH_3$  13,48. Gef.  $OCH_3$  13,36.

*$\omega$ -Chlor-phloracetophenon-monomethyläther XVII.* 14,2 g Phloroglucinmonomethyläther wurden in 120 ccm absol. Äther gelöst und nach Zugabe von 9 g Chloracetonitril und 12 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem  $ZnCl_2$  bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet. Man läßt 24 Stunden verschlossen stehen und arbeitet wie üblich auf. Aus Methanol-Wasser erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 184 bis 186° (Zers.). Ausbeute 9,02 g.

$C_9H_9O_4Cl$ . Ber.  $OCH_3$  14,32. Gef.  $OCH_3$  14,49.

*4-Methoxy-6-oxycumaranon XVIII.* 9,00 g obigen  $\omega$ -Chlorketons wurden in 100 ccm Äthanol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von 8 g Kaliumacetat versetzt. Man erwärmt so lange am Wasserbad, als sich noch KCl ausscheidet. Nach Verdampfen des Alkohols wird das Cumaranon mit Wasser ausgefällt

und aus viel Äthanol umgelöst. Perlmutterglänzende Kristalle. Schmp. 267 bis 269° (Zers.). Ausbeute: 7,08 g (94%).

$C_8H_{10}O_4$ . Ber.  $OCH_3$  17,21. Gef.  $OCH_3$  16,89.

*3,6-Diacetoxy-4-methoxycumaron XIX.* 7,00 g des Cumaranon XVIII wurden mit 90 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 5 ccm Acetylchlorid 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß am siedenden Wasserbad erhitzt. Die Acetylierungsmittel werden i. V. vertrieben und der Rückstand bei 0,005 Torr und 120 bis 130° Luftbad destilliert. Aus Äther-Petroläther erhält man große, schiefe Platten vom Schmp. 84 bis 86°. Ausbeute 8,95 g (87%).

$C_{13}H_{12}O_6$ . Ber.  $OCH_3$  11,74,  $COCH_3$  32,58. Gef.  $OCH_3$  11,72,  $COCH_3$  32,41.

*4-Methoxy-6-acetoxycumaron XXI.* 7,83 g Diacetylderivat werden in 160 ccm Eisessig mit Pt aus 1,4884 g  $PtO_2$  (nach Adams) katalytisch hydriert. In 22 Min. ist die ber. Menge an Wasserstoff aufgenommen, ohne daß die Hydrierung zum Stillstand kommt (ber. 698 ccm red., aufgenommen 762 ccm). Man filtriert vom Katalysator, vertreibt den Eisessig i. V. und destilliert den öligen Rückstand bei 0,005 Torr und 80 bis 100° Luftbad. Aus Äther-Petroläther erhält man Kristalle vom Schmp. 67 bis 69°. Ausbeute an reiner Substanz: 5,58 g (91%).

$C_{11}H_{10}O_4$ . Ber.  $OCH_3$  15,06,  $COCH_3$  20,87. Gef.  $OCH_3$  14,77,  $COCH_3$  20,78.

*4-Methoxy-6-acetoxycumaron XXII.* 3,00 g XXI wurden in 130 ccm Eisessig mit Pt aus 271,7 mg  $PtO_2$  (nach Adams) katalytisch hydriert. Nach 10 Stunden war die ber. Menge an Wasserstoff aufgenommen (ber. 326 ccm red., aufgenommen 333 ccm). Es wird vom Katalysator filtriert, der Eisessig i. V. vertrieben und der ölige Rückstand bei 0,01 Torr und 80 bis 100° Luftbad destilliert. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther erhält man cm-lange, farblose Prismen vom Schmp. 54 bis 56°. Ausbeute 2,93 g (97%). Das Cumaron gibt mit obigem Cumaron vom Schmp. 67 bis 69° im Mischschmp. keine wesentliche Depression. Schmp. 52 bis 65°.

$C_{11}H_{12}O_4$ . Ber. C 63,46, H 5,77,  $COCH_3$  20,69.

Gef. C 63,63, H 5,64,  $COCH_3$  20,60.

*Friessche Umlagerung des 4-Methoxy-6-acetoxycumaron XXII.* 500 mg des Cumarons vom Schmp. 54 bis 56° wurden mit 1 g sublimiertem  $AlCl_3$  feinst verrieben, mit 2 ccm reinstem Nitrobenzol durchgemischt und unter Feuchtigkeitsausschluß 24 Stunden bei Raumtemp. stehen gelassen. Man zersetzt unter guter Kühlung mit 1 n HCl und zieht erschöpfend mit Äther aus. Der ätherischen Schicht wird die umgelagerte Verbindung durch Ausschütteln mit 1 n KOH entzogen. Nach Ansäuern mit 2 n HCl erschöpft man wieder mit Äther und destilliert den Abdampfückstand bei 1 Torr und 110 bis 120° Luftbad. Man erhält 150 mg eines hellgelben, kristallisierenden Öles. Umlösen aus Methanol-Wasser und Destillation ergab gelbliche Prismen vom Schmp. 129 bis 131°. Olivgrüne Rkt. mit  $FeCl_3$  (XXIII).

$C_{11}H_{12}O_4$ . Ber. C 63,46, H 5,77. Gef. C 63,52, H 5,63.

*Höhsche Reaktion an XXII.* 1,00 g XXII wurden mit 2 g fein gepulvertem, frisch geschmolzenem  $ZnCl_2$  und 2 g Acetonitril in 50 ccm absol. Äther gelöst und 4 Stunden HCl-Gas eingeleitet. Nach 24 Stunden Stehen versetzt man mit 200 ccm reinem Äther, gießt von dem ausgeschiedenen Öl ab, löst in 50 ccm Wasser und verseift während 1 Stunde am siedenden Wasser-

bad, wobei auch gleichzeitig die O-Acetylgruppe verseift wird. Nach Ausäthern ergab der Abdampfrückstand, bei 0,005 Torr und 110 bis 130° Luftbad destilliert, 240 mg eines schwach gelben, kristallisierenden Öles. Ein Schmp. von 70 bis 120° zeigte das Vorliegen eines Gemisches an. Es wird in Äther aufgenommen und so lange mit 1 n NaOH ausgeschüttelt, als sich die Lauge noch anfärbt. Nach Ansäuern mit HCl wird wieder mit Äther erschöpft und im Vak. destilliert. Durch wiederholtes fraktioniertes Umlösen aus Äther-Petroläther konnte schließlich der Hauptteil der schwerer löslichen Verbindung rein erhalten werden. Umlösen aus Methanol-Wasser und Destillation ergab gelbliche Prismen vom Schmp. 127 bis 130°. Ausbeute 85 mg. Olivgrüne Rkt. mit FeCl<sub>3</sub>. Im Mischschmp. mit obigem Dihydroisovisnaginon XXIII vom Schmp. 129 bis 131° trat keine Depression ein.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63,46, H 5,77. Gef. C 63,48, H 5,58.

Die vereinigten Mutterlaugen hatten nach Destillation den Schmp. 75 bis 109°. Durch weitere fraktionierte Kristallisation ließ sich daraus keine reine Substanz mehr erhalten.

*Dehydrierung zu Isovisnaginon X.* 69,8 mg XXIII wurden mit 77,5 mg Pd-Mohr 20 Min. im Metallbad auf 220° erhitzt. Durch Destillation bei 1 Torr und 120 bis 130° Luftbad wird vom Edelmetall getrennt. Schmp. 112 bis 116°. Der Mischschmp. mit Isovisnaginon X liegt bei 112 bis 125°. Durch fraktionierte Kristallisation ist keine Trennung zu erreichen. Das Destillat wurde daher in 50 ccm reinstem Benzol gelöst und an einer mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (stand. nach Brockmann) gefüllten Säule von 12 × 100 mm chromatographiert. Nach Durchwaschen mit 2 × 50 ccm Benzol war alle Dihydroverbindung im Filtrat. Die Säule wurde dann im Soxleth mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand ergab nach Vakuumdestillation geringe Mengen an glänzenden Prismen. Nach Umlösen aus Methanol, erneuter Destillation und Umlösen aus Äther unter Druck war der Schmp. bei 132 bis 135°. Im Mischschmp. mit Isovisnaginon vom Schmp. 135 bis 136° trat keine Depression ein. Ausbeute 6 mg.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 15,06. Gef. OCH<sub>3</sub> 14,81.