

Diese langgestreckten Fadenmoleküle besitzen dieselbe Starrheit, wie wir sie bei allen organischen Molekülen annehmen müssen; ohne dieselbe wären kompliziert gebaute organische Verbindungen nicht möglich. Auf diese starre Form der Moleküle weisen heute eine ganze Reihe anderer Untersuchungen hin<sup>48)</sup>.

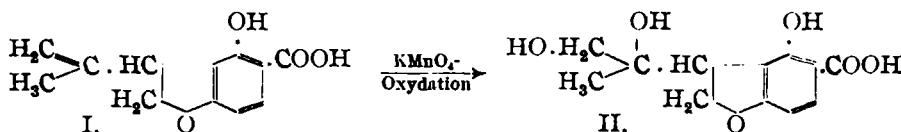
**60. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ōno:  
Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel,  
VIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Tubadiolsäure, Tetrahydro-tubasäure, Derritol und  
Rotenol. Nachtrag zur Konstitution des Rotenons.**

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]  
(Eingegangen am 23. November 1931.)

**Tubadiolsäure.**

Neuerdings haben wir aus der Tubasäure, die ein wichtiges Spaltstück des Rotenons ist, zwei bemerkenswerte Derivate gewonnen; davon ist eines ein Oxydations- und das andere ein Reduktionsprodukt der Tubasäure.

Die Tubasäure ( $C_{12}H_{14}O_4$ , I) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure  $C_{12}H_{14}O_6$ , welche bei  $201^\circ$  schmilzt und mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung gibt, wie sie auch die Tubasäure zeigt. Die Tubasäure besitzt eine katalytisch leicht hydrierbare Doppelbindung, die neue Säure enthält sie aber nicht mehr und ist im Gegensatz zur Tubasäure in Wasser sehr leicht löslich. Nach diesen Ergebnissen glauben wir, daß in der Tubasäure bei der Kaliumpermanganat-Oxydation zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung gebunden werden, wonach wir die neue Säure **Tubadiolsäure** (II) nennen wollen:



Diese Tubadiolsäure entsteht nicht nur aus der Tubasäure, sondern oft auch bei Kaliumpermanganat-Oxydation aus Derivaten des Rotenons, welche den Tubasäure-Rest besitzen: So haben wir aus Derritol<sup>1)</sup>, wie schon mitgeteilt, bei der Kaliumpermanganat-Oxydation neben Tubasäure eine bei  $199^\circ$  schmelzende Säure erhalten; diese Säure schmilzt nach einiger Reinigung bei  $201^\circ$  und stimmt mit der Tubadiolsäure überein. Dieselbe Tubadiolsäure haben wir ferner aus der Rotenononsäure<sup>1)</sup> gewonnen.

**Tetrahydro-tubasäure.**

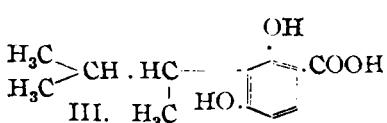
Wie schon mehrere Forscher<sup>2)</sup> auf dem Rotenon-Gebiete beobachtet haben, liefert die Tubasäure (I) bei der katalytischen Hydrierung in

<sup>48)</sup> vergl. z. B. die Arbeiten von Ingold, Journ. chem. Soc. London 1931, 2153.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: B. 64, 1000 [1931].

<sup>2)</sup> T. Kariyone u. K. Atsumi, Journ. pharmac. Soc. Japan 514, 1049 [1924]; S. Takei u. M. Koide, B. 62, 3030 [1929]; A. Butenandt u. F. Hildebrandt, A. 477, 245 [1930].

neutraler Lösung eine Dihydro-tubasäure vom Schmp. 166°. Nach unseren neuen Versuchen entsteht aus Tubasäure durch katalytische Hydrierung in alkalischer Lösung eine *iso*-Dihydro-tubasäure ( $C_{12}H_{14}O_4$ ), die ebenfalls bei 166° schmilzt, bei der weiteren katalytischen Hydrierung in neutraler Lösung noch 1 Mol. Wasserstoff aufnimmt und sich in die Tetrahydro-tubasäure ( $C_{12}H_{16}O_4$ , III) vom Schmp. 193° umwandelt. Diese Tetrahydro-säure gibt, wie die Tubasäure, mit Eisenchlorid eine violette Färbung und besitzt außer der ursprünglich in der Tubasäure vorhandenen Hydroxylgruppe noch eine neue phenolische Hydroxylgruppe. Durch Kaliumpermanganat-Oxydation haben wir aus Tetrahydro-tubasäure eine nach *iso*-Valeriansäure riechende flüssige Säure gewonnen, diese besitzt aber die Formel  $C_8H_{12}O_2$ , also ein  $CH_2$  mehr als die *iso*-Valeriansäure selbst. Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß die Sauerstoff-Brücke der Tubasäure (I) durch alkalische katalytische Hydrierung gespalten wird, und daß der Sauerstoff am Benzolkern bleibt. Es ist auch sehr merkwürdig, daß die Spaltung nur so lange vor sich geht, wie die Seitenkette am Furanring eine Lückenbindung, wie bei der Tubasäure (I), besitzt, denn bei der Dihydro-tubasäure<sup>2)</sup> und der Rotensäure<sup>2)</sup> findet eine derartige Umänderung nicht mehr statt.



Diese interessante Umwandlung der Tubasäure in Tetrahydro-tubasäure findet nicht nur bei der freien Tubasäure statt; auch im Tubasäure-Rest des Rotenons und bei dessen Derivaten, z. B. dem Methyl-derritol, spielt, wie weiter unten erwähnt ist, diese Reaktion eine wichtige Rolle.

### Derritol.

Rotenon liefert, wie Butenandt<sup>3)</sup> zuerst beobachtete, bei der Behandlung mit alkohol. Kali und Zinkstaub das Derritol, gelbe, bei 158° schmelzende Krystalle. Derritol hat die Molekularformel  $C_{21}H_{22}O_6$ , die nur zwei Kohlenstoffatome weniger als das Rotenon ( $C_{23}H_{22}O_6$ ) selbst besitzt. Im Gegensatz zum Rotenon löst es sich sehr leicht in Alkalien auf und verhält sich viel beständiger als Rotenon gegen diese Agenzien. La Forge und Smith<sup>4)</sup> haben später die obige Formel des Derritols bestätigt. In unserer VII. Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir auf Grund unserer damals vorgeschlagenen Konstitution des Rotenons für Derritol eine neue Formel  $C_{23}H_{28}O_6$  angenommen; nach zahlreichen Versuchen über diesen interessanten Stoff müssen wir aber doch die ursprüngliche Formel  $C_{21}H_{22}O_6$  von Butenandt als richtig anerkennen. Die sechs Sauerstoffatome des Derritols sind als zwei Methoxyl-, zwei Hydroxyl-, eine Keton-Gruppe und eine Brücken-Form vorhanden; außerdem enthält es auch noch den Tubasäure-Rest (I), wie wir früher<sup>1)</sup> mitgeteilt haben. In bezug auf diesen Punkt ist die neueste Anschaugung von Haller und La Forge<sup>5)</sup> etwas verschieden von der unseren. Von den zwei Hydroxylgruppen gehört eine zum Tubasäure-Rest; sie gibt mit Eisenchlorid eine Farbenreaktion, ist aber schwer substituierbar. Die zweite ist an den Benzolkern gebunden, der noch zwei Methoxylgruppen

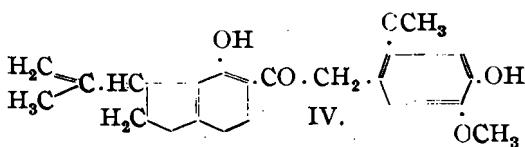
<sup>3)</sup> A. 464, 259 [1928].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2574 [1929], 52, 1088 [1930].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3426 [1931].

besitzt; sie ist leicht substituierbar, gibt aber keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Die Ketongruppe bildet zusammen mit einer benachbarten  $-\text{CH}_2$ -Gruppe eine Verbindung zwischen dem Tubasäure-Rest und dem Dimethoxy-oxy-phenyl-Rest. Der Brücken-Sauerstoff findet sich selbstverständlich im Furankern des Tubasäure-Restes. Da Derritol eine Keto-Methylen-Gruppierung  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  enthält, zeigt es Keto-Enol-Desmotropie, und zwar ist die Keto-Form gelb und die Enol-Form weiß; sie schmelzen aber beide bei  $158^\circ$ . Das weiße Derritol ist leichter löslich in Alkohol als das gelbe. Dihydro-derritol schmilzt gewöhnlich bei  $122^\circ$ ; wenn man es aber aus alkali-haltigem Methanol umkrystallisiert, so schmilzt es bei  $132^\circ$ . Diese höher schmelzende Form enthält Krystall-Methanol und geht durch langes Kochen in neutralem Methanol in die niedriger schmelzende Form über. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat wandelt sich Derritol leicht in Methyl-derritol<sup>4)</sup> um. Wir haben aus diesem durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Homo-asaronsäure ( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$  = [2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-essigsäure) gewonnen, welche durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat in Asaronsäure ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$  = 2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure) übergeht. Asaronsäure entsteht auch unmittelbar aus Methyl-derritol bei der Kaliumpermanganat-Oxydation; durch Behandlung mit verd. Salpetersäure wandelt sie sich in 1-Nitro-2.4.5-trimethoxy-benzol um.

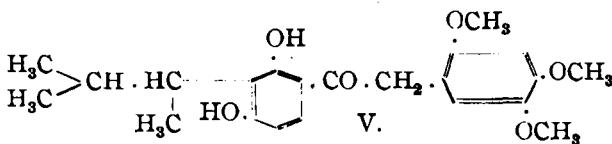
Von den drei Methoxylgruppen des Methyl-derritols, sowie der daraus gewonnenen Asaronsäure sind zwei ursprünglich im Rotenon vorhanden, und eine ist erst durch Methylierung des Derritols gebildet worden. Nach unserer Ansicht müssen die beiden zueinander in *para*-Stellung stehenden Methoxylgruppen bereits im Rotenon vorhanden sein, da wir bei der Kalischmelze der Rissäure<sup>6)</sup>, die ein Abbauprodukt des Rotenons ist und seine zwei Methoxylgruppen noch enthält, Hydrochinon nachweisen konnten. Die Konstitution des Derritols ( $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$ ) entspricht demnach dem Schema IV.



Methyl-derritol wandelt sich durch katalytische Hydrierung in neutraler Lösung in das bei  $109^\circ$  schmelzende Dihydro-methyl-derritol um, das ziemlich schwer alkalilöslich ist. Wird aber Methyl-derritol in alkalischem Kali katalytisch hydriert, dann ergibt es ein *iso*-Dihydro-methyl-derritol von Schmp.  $145^\circ$ . Dieses *iso*-Derivat unterscheidet sich vom Dihydro-methyl-derritol durch leichtere Löslichkeit in Alkalien. Es nimmt bei weiterer katalytischer Hydrierung in neutraler Lösung noch 1 Mol. Wasserstoff auf und geht in Tetrahydro-methyl-derritol vom Schmp.  $160^\circ$  über. Letzteres ist sehr leicht löslich in Alkalien und besitzt eine pheno-lische Hydroxylgruppe, die mit Diazo-methan leicht methylierbar ist. Diese interessante Umwandlung kann man auf Grund der oben dargelegten Be-

<sup>6)</sup> B. 64, 248 [1931].

ziehung zwischen Tubasäure und Tetrahydro-tubasäure leicht verstehen, und demgemäß das Tetrahydro-methyl-derritol gemäß V formulieren.



Nach Smith und La Forge<sup>7)</sup> entsteht aus Methyl-derritol durch katalytische Hydrierung mit Platinoxyd ein sehr leicht alkali-lösliches Dihydro-methyl-derritol vom Schmp. 156°, daß sie als „Methyl-derritolic acid“ bezeichnet haben. Wir glauben, daß diese Methyl-derritolsäure unserem Tetrahydro-methyl-derritol (V) entspricht und keine Säure ist.

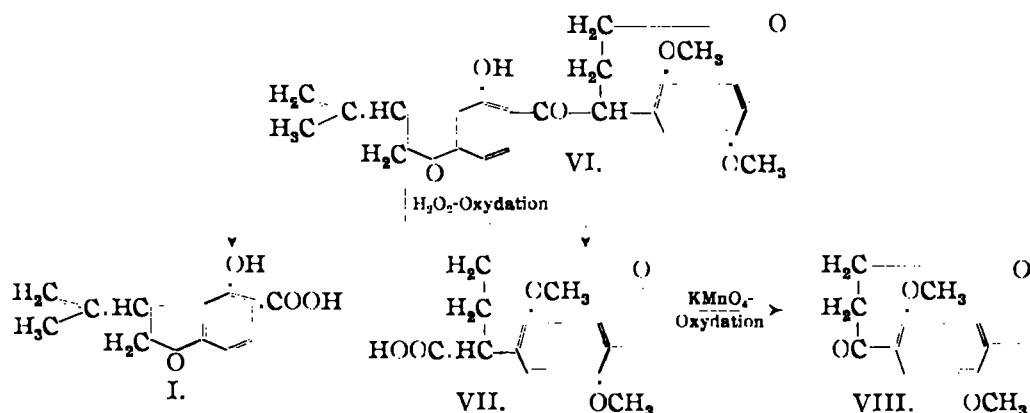
### Rotenol.

Rotenon liefert bei der reduktiven Alkali-Spaltung neben Derritol einen farblosen Stoff vom Schmp. 119°, den Butenandt<sup>8)</sup> als Rotenol ( $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6$ ) bezeichnete. Da Rotenol mit Methyl-magnesiumjodid 1 Mol. Methan entwickelt und keine nachweisbare Ketongruppe mehr besitzt, glaubte Butenandt, daß Rotenol ein dem Rotenon entsprechender sekundärer Alkohol ist. Später haben Smith und La Forge<sup>8)</sup> aus der „Dihydro-rotenolic acid“, die sie durch katalytische Hydrierung aus Rotenol herstellten, bei der Wasserstoffperoxyd-Oxydation eine Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  gewonnen, die sie „Netoric acid“ nannten. Nach ihnen besitzt diese Netorsäure zwei Methoxylgruppen und schmilzt bei 91–92°.

Vor kurzem haben wir aus Rotenol ein Oxim vom Schmp. 184° hergestellt und aus diesem Rotenol-oxim ein Acetyl-derivat von Schmp. 88° gewonnen. Rotenol, sowie Rotenol-oxim gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung, Acetyl-rotenol-oxim aber nicht. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß das Rotenol eine Ketongruppe und eine freie Hydroxylgruppe enthält, die an den Tubasäure-Rest gebunden ist. Wir haben aus Rotenol durch Wasserstoffperoxyd-Oxydation, neben einer kleinen Menge Tubasäure, eine neue Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  gewonnen. Diese schmilzt meist bei 90°, nach gründlichem Trocknen aber viel höher, und zwar scharf bei 131–132°. Aus diesen Ergebnissen schließen wir, daß die neue Säure mit der Netorsäure der amerikanischen Autoren identisch ist. Netorsäure besitzt eine Carboxylgruppe, zwei Methoxylgruppen und ein nicht substituierbares Sauerstoffatom. Durch Kaliumpermanganat-Oxydation liefert Netorsäure ein Keton  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , das um  $\text{CH}_2\text{O}$  ärmer als die Säure selbst ist. Es enthält zwei Methoxylgruppen, eine Carbonylgruppe und ein nicht nachweisbares Sauerstoffatom. Netorsäure und das Keton geben bei stärkerer Kaliumpermanganat-Oxydation kein faßbares Abbauprodukt und auch keine Essigsäure. Die Konstitution des Rotenols (VI), der Netorsäure (VII) und des Ketons (VIII) können wir nunmehr durch nachstehendes Schema ausdrücken:

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1088 [1930].

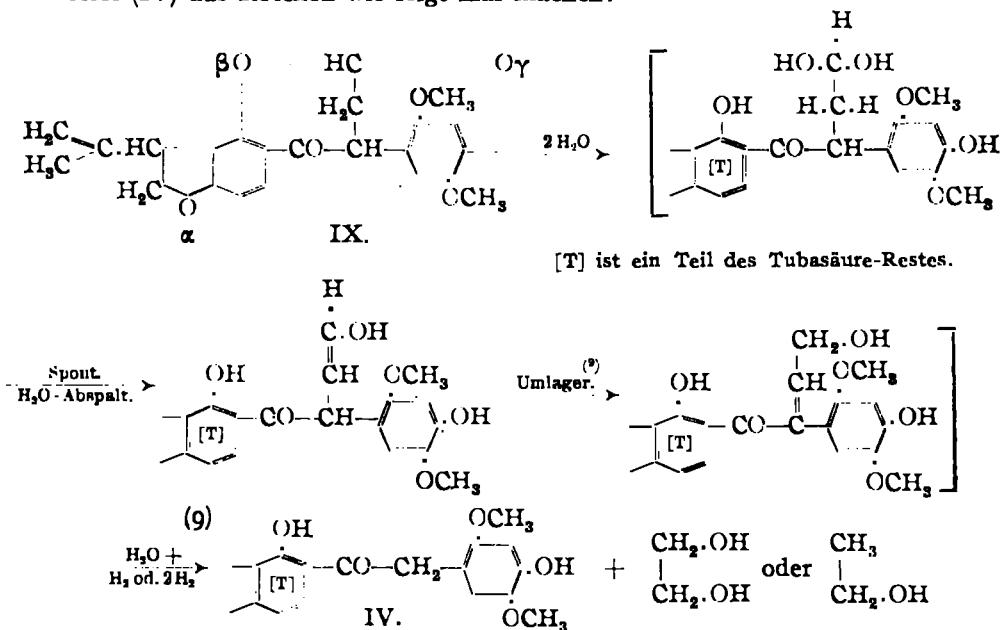
<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4595 [1930].



## Nachtrag zur Konstitution des Rotenons.

In unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir dem Rotenon eine Konstitutionsformel gegeben und auf ihr als Grundlage seine Eigenschaften und Verhältnisse diskutiert. Da wir aber diese Konstitution nur aus den bis damals gewonnenen Ergebnissen des oxydativen Abbaus erschlossen haben, finden wir einige Schwierigkeiten in der Erklärung der reduktiven Reaktionsprodukte des Rotenons mit Hilfe dieser Formel, z. B. des Derritols und Rotenols. Deshalb möchten wir unsere frühere Formel des Rotenons etwas ändern und durch IX ersetzen. Wie diese neue Formel zeigt, bildet der in der zuerst gegebenen als einfaches Lacton gebundene Sauerstoff jetzt eine neue (dritte) Brücken-Form im Rotenon; der Bequemlichkeit halber seien die drei Sauerstoff-Brücken durch  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  unterschieden.

Mit dieser neuen Formel (IX) können wir uns die Entstehung von Derritol (IV) aus Rotenon wie folgt klar machen:



<sup>9)</sup> O. Wallach, A. **365**, 240, 243 [1909].

Wie aus der Beschreibung der Versuche zu ersehen, ist für diesen Vorgang eine ziemlich hohe Konzentration der Kalilauge (etwa 20%) günstig, dagegen gibt bei der Darstellung des Rotenols (VI) eine viel niedrigere Konzentration der Kalilauge eine größere Ausbeute<sup>10)</sup>. Wenn aber bei einer alkalischen Verseifung des Rotenons kein nascierender Wasserstoff, sondern eine schwache Oxydation, wie die durch Luft-Sauerstoff, mitwirkt, so spaltet sich das Zwischenprodukt an der —CO-Bindungsstelle, wobei es als faßbares Produkt die Tubasäure und daneben ein rot gefärbtes, polymerisiertes Harz liefert.

Bei einer katalytischen Reduktion des Rotenons in alkalischer Lösung spaltet sich die  $\beta$ -Sauerstoff-Brücke nicht auf, wohl aber die  $\alpha$ -Brücke und vielleicht auch die  $\gamma$ -Brücke, und es entsteht ein sehr leicht in Alkalilöslicher Stoff, der aber mit Eisenchlorid keine Färbung gibt und — im Gegensatz zur Meinung der amerikanischen Autoren<sup>4)</sup> — auch keine Säure ist.

Die zahlreichen, bis heute bekannt gewordenen Derivate und Abbauprodukte des Rotenons glauben wir mit der oben erwähnten Formel (IX) ausnahmslos erklären zu können; wir wollen aber hier nicht weiter darauf eingehen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Tubadiolsäure (II).

Darstellung: Eine Lösung von 1 g Tubasäure (I) in 100 ccm Wasser wurde mit verd. KOH neutralisiert; dann wurde unter Umrühren und Kühlen mit Eiswasser eine Lösung von 1 g KMnO<sub>4</sub> in 100 ccm Wasser eingetropft. Nach 1½ Stdn. wurde das vom Braunstein abfiltrierte Reaktionsprodukt mit verd. HCl angesäuert, wobei sich die unveränderte Tubasäure abschied. Die von der Tubasäure abgetrennte klare Lösung wurde mit verd. KOH wieder neutralisiert und auf dem Wasserbade bis auf etwa 50 ccm eingedampft. Der wäßrige Rückstand wurde stark angesäuert und ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszug gewinnt man durch Abdampfen des Äthers eine harzige Masse, die aber nach dem Stehen über Nacht krystallisiert. Roh-Ausbeute 0.3 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther unter Zusatz von Kohle schmolz die so gereinigte Tubadiolsäure bei 201°.

2.909 mg Sbst.: 6.070 mg CO<sub>2</sub>, 1.527 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.69, H 5.61. Gef. C 56.91, H 5.87.

**Tubadiolsäure-methylester:** Die Tubadiolsäure lieferte beim Methylieren mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> einen bei 163° schmelzenden Methylester.

5.103 mg Sbst.: 4.477 mg AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>.OCH<sub>3</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 11.56. Gef. OCH<sub>3</sub> 11.59.

#### Tetrahydro-tubasäure (III).

*iso*-Dihydro-tubasäure: Als 1 g 'Tubasäure', in 30 ccm KOH (2%) gelöst, mit 0.5 g Palladium-Bariumsulfat versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt wurde, hatte sie in 7 Min. 1 Mol. Wasserstoff (etwa 110 ccm) absorbiert. Das von dem Katalysator abfiltrierte Reaktionsprodukt wurde mit verd. HCl angesäuert; dabei schied sich eine weiße, amorphe Fällung ab, die aus einem Gemisch von Methanol und Wasser (1:3) in Nadeln krystallisierte und bei 166° schmolz. Ausbeute 0.7 g. Das Gemisch von

<sup>10)</sup> F. B. La Forge u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2574 [1929].

*iso*-Dihydro-tubasäure und Dihydro-tubasäure (Schmp. 166°<sup>2)</sup>) verflüssigte sich bei 150—155°.

2.360 mg Sbst.: 5.607 mg CO<sub>2</sub>, 1.392 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.83, H 6.41. Gef. C 64.79, H 6.60.

Tetrahydro-tubasäure (III): *iso*-Dihydro-tubasäure nimmt bei katalytischer Hydrierung in Essigester ein weiteres Mol. Wasserstoff auf; das Produkt schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Methanol und Wasser (1:3) bei 193°. Ausbeute 80% d. Th.

3.905 mg Sbst.: 9.222 mg CO<sub>2</sub>, 2.543 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.25, H 7.19. Gef. C 64.20, H 7.28.

2-Methyläther-tetrahydro-tubasäure: Methyläther-tubasäure vom Schmp. 80°<sup>2)</sup> ergibt bei katalytischer Hydrierung in alkalischer und dann in neutraler Lösung, wie oben erwähnt wurde, ein Tetrahydro-Derivat, das bei 112° schmilzt und sich mit FeCl<sub>3</sub> nicht färbt.

2.696 mg Sbst.: 6.487 mg CO<sub>2</sub>, 1.826 mg H<sub>2</sub>O. — 3.390 mg Sbst.: 3.291 mg AgJ. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.OCH<sub>3</sub>. Ber. C 65.54, H 7.61, OCH<sub>3</sub> 13.02. Gef. C 65.61, H 7.58, OCH<sub>3</sub> 12.83.

4-Methyläther-tetrahydro-tubasäure: Entsteht aus Tetrahydro-tubasäure durch Methylieren mit Dimethylsulfat oder Diazo-methan. Gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine violette Färbung und schmilzt bei 156°.

4.009 mg Sbst.: 9.609 mg CO<sub>2</sub>, 2.744 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.OCH<sub>3</sub>. Ber. C 65.54, H 7.61. Gef. C 65.36, H 7.65.

2,4-Dimethyläther-tetrahydro-tubasäure: Aus dem Methylester, den man durch Methylieren der 2-Methyl-tetrahydro-tubasäure mit Diazo-methan hergestellt hatte, wurde durch Verseifung mit alkohol. Kali 2,4-Dimethyläther-tetrahydro-tubasäure gewonnen. Schmp. 109—110°.

3.018 mg Sbst.: 7.402 mg CO<sub>2</sub>, 2.192 mg H<sub>2</sub>O. — 3.454 mg Sbst.: 6.362 mg AgJ. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 66.62, H 7.99, OCH<sub>3</sub> 24.60. Gef. C 66.88, H 8.12, OCH<sub>3</sub> 24.33.

Oxydation der Tetrahydro-tubasäure mit KMnO<sub>4</sub>: 0.5 g Säure werden in 100 ccm verd. Kalilauge gelöst, dann wird unter Umrühren auf dem Feuer eine Lösung von 2 g KMnO<sub>4</sub> in 200 ccm Wasser eingetropft. Die Reaktion dauert etwa 1 Stde. Das Reaktionsprodukt wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, wobei das Destillat stark nach *iso*-Valeriansäure riecht. Wird das Destillat mit verd. Kalilauge neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, so bleibt das weiße Kaliumsalz der Säure zurück. Dieses Kaliumsalz wurde mit  $\omega$ -Brom-*p*-Jod-acetophenon in alkohol. Lösung 2 Stdn. gekocht und dann mit etwas Wasser versetzt; dabei schieden sich farblose Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 85°<sup>11)</sup> schmolzen. Die neue Säure besitzt, wie die Analyse zeigt, ein CH<sub>2</sub> mehr als die *iso*-Valeriansäure (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>).

3.321, 3.065 mg Sbst.: 5.666, 5.252 mg CO<sub>2</sub>, 1.365, 1.365 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.J. Ber. C 46.64, H 4.75.  
Gef. .. 46.52, 46.72, .. 4.60, 4.98.

### Derritol.

Darstellung: Wird Rotenon mit alkohol. Kali und Zinkstaub gekocht, so entsteht mehr oder weniger Derritol und Rotenol; wir haben aber nach mehreren Versuchen eine brauchbare Darstellungsweise des Derri-

<sup>11)</sup> B. 63, 1372 [1930]. Der *p*-Jod-phenacylester der *iso*-Valeriansäure schmilzt bei 81°.

tols gefunden. 10 g Rotenon wurden mit 70 ccm Alkohol, 1.5 g KOH und 1.5 ccm Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden gebracht und nach 5 Min. mit 30 g Zinkstaub und mit weiteren 20 g KOH in 30 ccm Wasser versetzt. Nach 4-stdg. Kochen filtrierte man den Zinkstaub ab. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und angesäuert, dabei schied sich eine gelbe Fällung ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Aus dieser ätherischen Lösung wurde das Derritol mit Lauge herausgezogen und wieder in Äther gelöst, wobei das Rotenol im ersten ätherischen Auszug blieb. Durch Abdampfen des Äthers erhielt man aus dem alkali-löslichen Teil das Derritol und aus dem alkali-unlöslichen Teil das Rotenol. Roh-Ausbeute an Derritol bzw. Rotenol: 7 bzw. 1 g. Trotz wiederholter Umkristallisation blieb der Schmp. des Derritols bei 158°<sup>12)</sup>.

1.936, 3.302, 2.191, 2.076, 3.855 mg Sbst.: 4.844, 8.258, 5.463, 5.171, 9.600 mg CO<sub>2</sub>, 1.028, 1.750, 1.198, 1.080, 2.047 mg H<sub>2</sub>O. — 3.170, 5.505, 5.969, 5.228 mg Sbst.: 3.932, 6.837, 7.386, 6.437 mg AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 68.10,  
Gef., 68.22, 68.21, 67.99, 67.92, 67.90,

H 5.94, OCH<sub>3</sub> 16.75.  
.. 5.94, 5.95, 6.12, 5.83, 5.94, .. 16.60, 16.39, 16.36, 16.62.

Aus dem Filtrat vom Derritol haben wir nach dem Abdampfen des Lösungsmittels farblose Nadeln erhalten, die ebenfalls bei 158° schmolzen. Auch das Gemisch von gelbem und weißem Derritol schmilzt scharf bei 158°. Erhitzt man das gelbe Derritol bis zum Schmelzen, so erhält man daraus nach einmaliger Umkristallisation das weiße Derritol.

Derritol-Oxim: Wird Derritol mit Na-Aacetat und NH<sub>2</sub>.OH.HCl in alkohol. Lösung gekocht, so liefert es sein Oxim. Farblose Nadeln. Schmp. 187°.

6.041 mg Sbst.: 0.198 ccm N (22.0°, 758.7 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>:N.OH. Ber. N 3.68. Gef. N 3.70.

Dasselbe Oxim vom Schmp. 187° gewinnt man aus dem weißen Derritol. Wird Derritol in alkalischer Lösung mit NH<sub>2</sub>.OH.HCl behandelt, so ergibt es das gleiche Oxim wie in saurer Lösung, die Ausbeute ist aber äußerst spärlich.

Dihydro-derritol: Wird Derritol mit Palladium-Bariumsulfat in Essigester katalytisch hydriert, so liefert es ein Dihydro-Derivat. Dieses Dihydro-derritol tritt in zwei Formen auf, die sich durch ihren Schmelzpunkt 131° bzw. 122° voneinander unterscheiden. Aus neutralem Methanol kristallisiert die bei 122°, aus alkalischem Methanol die bei 131° schmelzende Form, die immer Krystall-Methanol enthält, das sie bei ca. 80° abgibt.

3.588 mg Sbst.: 8.956 mg CO<sub>2</sub>, 2.141 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.74, H 6.45. Gef. C 68.06, H 6.67

Methyl-derritol: Wird Derritol in NaOH gelöst und mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, so ergibt es in guter Ausbeute (80%) das Methyl-detritol vom Schmp. 120°. Letzteres ist in Alkali schwer löslich und gibt, wie Derritol, mit FeCl<sub>3</sub> eine braunrote Färbung.

3.029 mg Sbst.: 7.648 mg CO<sub>2</sub>, 1.726 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>.CH<sub>3</sub>. Ber. C 68.75, H 6.25. Gef. C 68.85, H 6.37.

<sup>12)</sup> Butenandt, A. 464, 275 [1928], bzw. La Forge, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2579 [1929], fanden für den Schmp. des Derritols 161° bzw. 164°; unsere Präparate schmolzen aber immer bei 158° (unkorr.).

Dihydro-methyl-derritol: Methyl-derritol, in Essigester mit Palladium-Bariumsulfat katalytisch hydriert, liefert ein Dihydro-Derivat, das bei 109° schmilzt und sich mit  $\text{FeCl}_3$  braunrot färbt.

2.355 mg Sbst.: 5.898 mg  $\text{CO}_2$ , 1.444 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\cdot\text{CH}_3$ . Ber. C 68.35, H 6.78. Gef. C 68.30, H 6.86.

Dihydro-methyl-derritol-oxim: Schmp. 171°; färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  braunrot. 6.159 mg Sbst.: 0.182 ccm N (21°, 766.3 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{N} \cdot \text{OH}$ . Ber. N 3.49. Gef. N 3.41.

Acetyl-dihydro-methyl-derritol-oxim: Aus Dihydro-methyl-derritol-oxim erhält man durch Acetylierung in Pyridin auf dem Wasserbade ein Acetyl-derivat vom Schmp. 98°. Es färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  nicht.

2.551 mg Sbst.: 6.050 mg  $\text{CO}_2$ , 1.557 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.582 mg Sbst.: 0.140 ccm N (23.5°, 755.5 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5(\text{CH}_3)(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{N} \cdot \text{OH}$ . Ber. C 65.01, H 6.77, N 3.16.

Gef., 64.68, .. 6.82, .. 3.31.

*iso*-Dihydro-methyl-derritol: Wird Methyl-derritol mit Palladium-Bariumsulfat in alkohol. Kali katalytisch hydriert, so ergibt es unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff ein in Alkali leicht lösliches Derivat vom Schmp. 145°, das sich mit  $\text{FeCl}_3$  schwach braunviolett färbt.

2.989 mg Sbst.: 7.467 mg  $\text{CO}_2$ , 1.811 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.234 mg Sbst.: 7.606 mg AgJ.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$ . Ber. C 68.35, H 6.78,  $\text{OCH}_3$  24.09. Gef. C 68.13, H 6.78,  $\text{OCH}_3$  23.73.

Tetrahydro-methyl-derritol: Behandelt man das *iso*-Dihydro-methyl-derritol in Essigester mit Palladium-Bariumsulfat in einer Wasserstoff-Atmosphäre, so wandelt es sich in sein Dihydro-Derivat um, das bei 160° schmilzt. Dieses Tetrahydro-methyl-derritol löst sich in Alkalien sehr leicht auf und scheidet sich daraus mit Säuren quantitativ wieder ab. Es färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  schwach braunviolett.

4.023 mg Sbst.: 10.016 mg  $\text{CO}_2$ , 2.639 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.939 mg Sbst.: 7.062 mg AgJ.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$ . Ber. C 68.00, H 7.27,  $\text{OCH}_3$  23.96. Gef. C 67.89, H 7.33,  $\text{OCH}_3$  23.68.

Methyl-tetrahydro-methyl-derritol: Tetrahydro-methyl-derritol liefert beim Methylieren mit Diazo-methan ein Methyl-Derivat, das bei 98° schmilzt und von  $\text{FeCl}_3$  schwach braunviolett gefärbt wird.

2.625 mg Sbst.: 6.641 mg  $\text{CO}_2$ , 1.814 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.740 mg Sbst.: 6.274 mg AgJ.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_4$ . Ber. C 68.95, H 7.55,  $\text{OCH}_3$  30.84. Gef. C 68.99, H 7.73,  $\text{OCH}_3$  30.25.

Tetrahydro-methyl-derritol-oxim: Schmp. 189°; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine schwache blauviolette Färbung.

4.071 mg Sbst.: 9.743 mg  $\text{CO}_2$ , 2.628 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6(\text{CH}_3)\cdot\text{N} \cdot \text{OH}$ . Ber. C 65.83, H 6.73. Gef. C 65.67, H 7.22.

Diacetyl-tetrahydro-methyl-derritol-oxim: Bei der Pyridin-Acetylierung des Tetrahydro-methyl-derritol-oxims entsteht ein Diacetyl-derivat, das bei 82° schmilzt und sich mit  $\text{FeCl}_3$  nicht färbt.

4.129 mg Sbst.: 9.672 mg  $\text{CO}_2$ , 2.527 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.864 mg Sbst.: 0.145 ccm N (23.5°, 755.2 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5(\text{CH}_3)(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{N} \cdot \text{OH}$ . Ber. C 64.06, H 6.77, N 3.15.

Gef., 63.78, .. 6.84, .. 3.26.

Iso-derritol: Aus Iso-rotenon erhält man durch Behandlung mit alkohol. Kali und Zinkstaub neben Iso-rotenol das Iso-derritol, das bei 148° schmilzt und aus schwach gelb gefärbten Blättchen besteht. Iso-derritol färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  blaugrün.

2.288 mg Sbst.: 5.704 mg  $\text{CO}_2$ , 1.273 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$ . Ber. C 68.10, H 5.94. Gef. C 67.99, H 6.23.

Oxydation des Dihydro-derritols und des Iso-derritols: Dihydro-derritol liefert durch  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation Dihydro-tubasäure<sup>2)</sup>, Iso-derritol bei derselben Behandlung Rotensäure; bei dieser Reaktion wirkt aber  $\text{H}_2\text{O}_2$  besser als  $\text{KMnO}_4$ .

Homo-asaronsäure: 5 g Methyl-derritol wurden in 100 ccm Aceton und 20 ccm Natronlauge (2-n.) gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden gebracht; dann wurden 30 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30-proz.) in 6 Stdn. eingetropft. Aus dem Reaktionsprodukt wurde das Aceton abgedampft; beim Ansäuern schied sich eine braune Fällung ab, die abfiltriert wurde. Aus dem sauren Filtrat kann man durch Ausäthern Homo-asaronsäure gewinnen. Roh-Ausbeute 1.5 g. Schmp. nach 1-maligem Umkristallieren aus Wasser unter Zusatz von Kohle 87°.

2.953 mg Sbst.: 6.323 mg  $\text{CO}_2$ , 1.640 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.293 mg Sbst.: 10.224 mg AgJ.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3$ . Ber. C 58.40, H 6.19,  $\text{OCH}_3$  41.15. Gef. C 58.40, H 6.21,  $\text{OCH}_3$  41.03.

Diese Homo-asaronsäure gewinnt man durch dieselbe Behandlung auch aus Dihydro-methyl-derritol (Schmp. 109°), sowie aus Tetrahydro-methyl-derritol (Schmp. 160°).

Asaronsäure: Oxydiert man Homo-asaronsäure mit  $\text{KMnO}_4$ , so erhält man farblose Nadeln, die bei 143° schmelzen. Ausbeute 50% d. Th.

3.643 mg Sbst.: 7.565 mg  $\text{CO}_2$ , 1.941 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.024 mg Sbst.: 13.200 mg AgJ.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3$ . Ber. C 56.61, H 5.96,  $\text{OCH}_3$  43.86. Gef. C 56.62, H 5.96,  $\text{OCH}_3$  43.35.

Oxydation der Asaronsäure mit  $\text{HNO}_3$ : Wenn 0.1 g Asaronsäure mit 2 ccm  $\text{HNO}_3$  (n.) vorsichtig erhitzt wird, tritt starkes Aufschäumen ein, und bald darauf krystallisieren gelbe Nadeln heraus. Ausbeute 0.08 g. Schmp. 129°.

3.416 mg Sbst.: 6.344 mg  $\text{CO}_2$ , 1.577 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.443 mg Sbst.: 7.786 mg AgJ.  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)_3$ . Ber. C 50.62, H 5.16,  $\text{OCH}_3$  43.66. Gef. C 50.61, H 5.16,  $\text{OCH}_3$  42.10.

Wir haben Trimethyläther-oxy-hydrochinon<sup>13)</sup> aus Hydrochinon hergestellt und daraus durch Nitrierung mit konz.  $\text{HNO}_3$  1-Nitro-2,4,5-trimethoxy-benzol<sup>13)</sup> synthetisch gewonnen. Dieser Stoff schmilzt bei 129°, und auch sein Gemisch mit dem oben genannten Nitroderivat verflüssigt sich bei 129°.

### Rotenol (VI).

Rotenon liefert, wie oben erwähnt, bei reduktiver Alkali-Spaltung neben Derritol einen weißen Stoff, das Rotenol vom Schmp. 119°, das mit  $\text{FeCl}_3$  eine braunrote Färbung gibt.

2.759 mg Sbst.: 7.043 mg  $\text{CO}_2$ , 1.519 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.599 mg Sbst.: 5.416 mg AgJ.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$ . Ber. C 69.67, H 6.10,  $\text{OCH}_3$  15.65. Gef. C 69.61, H 6.16,  $\text{OCH}_3$  15.56.

Rotenol-oxim: Wurde Rotenol mit  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}, \text{HCl}$  und Na-Aacetat oder NaOH in alkohol. Lösung 30 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, so bekamen wir bei beiden Reaktionen dasselbe Oxim vom Schmp. 184°, das mit  $\text{FeCl}_3$  eine braunrote Färbung gibt.

2.082 mg Sbst.: 5.122 mg  $\text{CO}_2$ , 1.174 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.643 mg Sbst.: 0.218 ccm N (22.5°, 755 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ . Ber. C 67.15, H 6.08, N 3.40. Gef. C 67.10, H 6.31, N 3.63.

<sup>13)</sup> A. Schüler, Arch. Pharmaz. 245, 263 [1907].

Acetyl-rotenol-oxim gewinnt man aus Rotenol-oxim durch Pyridin-Acetylierung bei 60°. Blättchen. Schmp. 85—86°. Acetyl-rotenol-oxim färbt sich nicht mit FeCl<sub>3</sub>.

2.335 mg Sbst.: 5.685 mg CO<sub>2</sub>, 1.311 mg H<sub>2</sub>O. — 6.010 mg Sbst.: 0.184 ccm N (24°, 757.8 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:N.OH. Ber. C 66.19, H 6.00, N 3.09. Gef. C 66.08, H 6.28, N 3.35.

Netorsäure (VII): Aus Rotenol erhält man diese Säure durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30-proz.) in Aceton-Alkali neben einer kleinen Menge Tubasäure (I). Ausbeute 40% des Rotenols. Die Netorsäure schmilzt gegen 90°, nach dem Trocknen über Nacht im Vakuum-Exsiccator über CaCl<sub>2</sub> aber bei 131—132°.

3.294 mg Sbst.: 7.293 mg CO<sub>2</sub>, 1.786 mg H<sub>2</sub>O. — 3.308 mg Sbst.: 6.548 mg AgJ. — 0.0916, 0.0532 g Sbst.: 18.80, 10.96 ccm NaOH (n/50).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.COOH. Ber. C 60.47, H 5.92, Mol.-Gew. 238.  
Gef. , 60.37, , 6.06, , 243, 242.

Netorsäure-methylester: Nadeln; Schmp. 60°.

2.670 mg Sbst.: 6.050 mg CO<sub>2</sub>, 1.591 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>.CH<sub>3</sub>. Ber. C 61.87, H 6.39. Gef. C 61.76, H 6.66.

Oxydation der Netorsäure: Als die Säure mit KMnO<sub>4</sub> in alkalischer Lösung in der Wärme oxydiert wurde, lieferte sie ein neutrales Produkt in schlechter Ausbeute (10—20%). Dieses krystallisierte aus Wasser in farblosen Nadeln und schmolz bei 121°.

2.329 mg Sbst.: 5.424 mg CO<sub>2</sub>, 1.240 mg H<sub>2</sub>O. — 3.527 mg Sbst.: 7.968 mg AgJ. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 63.43, H 5.81, OCH<sub>3</sub> 29.82. Gef. C 63.50, H 5.95, OCH<sub>3</sub> 29.84.

Als dieses neutrale Produkt mit p-Nitrophenyl-hydrazin in alkohol. Lösung 15 Stdn. gekocht wurde, lieferte es ein p-Nitrophenyl-hydrazon in guter Ausbeute (80%) in Form gelbroter Nadeln vom Schmp. 223°.

2.868 mg Sbst.: 0.300 ccm N (14.5°, 760.6 mm). — 3.505 mg Sbst.: 4.750 mg AgJ. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>. Ber. N 12.24, OCH<sub>3</sub> 18.08. Gef. N 12.02, OCH<sub>3</sub> 17.90.

## 61. Alexander Schönberg, S. Nickel und D. Černík: Über die Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Thion- ester und über neuartige Äthan-Derivate. (3. Mitteil.<sup>1)</sup> über aliphatische Diazoverbindungen.)

[Aus d. Organ. Laborat. der Techn. Hochschule Charlottenburg.]  
(Eingegangen am 18. September 1931.)

Es ist bisher niemals gelungen, aliphatische Diazoverbindungen auf Ester so zur Einwirkung zu bringen, daß diese auf die Gruppe —COOR(Ar) erfolgte. Solches galt bis vor kurzem auch für die Thio-ester hinsichtlich der Gruppe —C(:S)(O.R)(Ar) resp. —C(:S)(S.R)(Ar) resp. —C(:O)(S.R)(Ar).

Vor einigen Monaten ist jedoch durch die Untersuchungen von A. Schönberg und L. v. Vargha<sup>2)</sup> festgestellt worden, daß sich Diphenyl-trithio-kohlensäure-ester (V) mit Diphenyl-diazomethan umsetzt (Schema C). Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und wollen unsere Beobachtungen über die Einwirkung von Verbindungen der Diazo-methan-Reihe

<sup>1)</sup> 2. Mitteil.: B. 63, 3102 [1930].

<sup>2)</sup> A. 488, 176 [1930].