

7.856 mg Sbst.: 66.075 mg Molybdat (nach Pregl). — Zur Bestimmung des Calciums wurde die Substanz in wenig H_2O unter Zugabe von Essigsäure gelöst, bei Anwesenheit von Natriumacetat das Calcium als Oxalat gefällt und durch Titration mit n_{10} - $KMnO_4$ bestimmt²⁾. 40.6, 27.6 mg Ca-Salz verbrauchen 3.3, 2.2 ccm n_{10} - $KMnO_4$ -Lösung.

$C_9H_5O_6PCa + 2H_2O$ (244.1). Ber. C 14.7, H 3.68, P 12.7, Ca 16.4.

Gef. „ 15.14, 14.99, „ 3.74, 4.05, „ 12.21, „ 16.3, 15.99.

Ferner wurde die Substanz nach Willstätter und Schudel titriert³⁾: 25.6 mg Ca-Salz wurden in 100 ccm H_2O unter Zugabe von 6 ccm n_{10} -HCl gelöst, mit 6 ccm n_{10} -Jodlösung versetzt und im Verlauf von 5 Min. 13 ccm n_{10} -NaOH zugetropft. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde angesäuert und titriert; verbraucht wurden 2.02 ccm n_{10} -Jodlsg. = 96.3 % d. Th.

2.4-Dinitrophenyl-hydraxon der 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure: 22 mg Ca-Salz wurden in sehr wenig 2-n. HCl gelöst und mit einer kalten Lösung von 16 mg 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 1 ccm 2-n. HCl versetzt. Das sofort ausfallende, schön krystallisierte Hydraxon wurde 1-mal mit wenig 2-n. HCl gewaschen, abzentrifugiert und im Zentrifugenglas über P_2O_5 und KOH im Hochvakuum (0.05 mm Hg) bei Zimmer-Temperatur getrocknet.

3.029 mg Sbst.: 0.422 ccm N (25°, 756 mm).

$C_9H_{11}O_6N_4P$ (350.17). Ber. N 16.00. Gef. N 15.89.

205. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ōno: Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, IX. Mitteil.¹⁾: Nachtrag zur Konstitution der Tetrahydro-tubasäure und des Rotenons. Synthese einiger Abbauprodukte des Rotenons.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 21. Mai 1932.)

Nachtrag zur Konstitution der Tetrahydro-tubasäure.

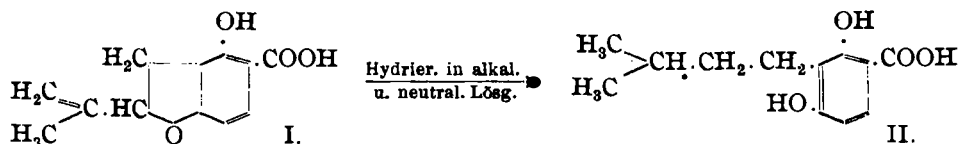
Wie wir in unserer letzten Abhandlung¹⁾ mitgeteilt haben, liefert Tetrahydro-tubasäure, $C_{12}H_{16}O_4$, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine nach Iso-valeriansäure riechende Säure $C_6H_{12}O_2$, die wir als α , β -Dimethyl-buttersäure auffaßten; die neue Säure gab einen bei 85° schmelzenden p -Jodphenacyl-ester. Später haben wir gefunden, daß unser Ester mit dem p -Jodphenacyl-ester (Schmp. 85°) der Iso-capronsäure (Isobutyl-essigsäure) identisch ist. Auf Grund dieses Ergebnisses muß die Alkyl-Seitenkette der Tetrahydro-tubasäure nicht eine 1.2-Dimethylpropyl-, sondern eine Isoamyl-Gruppe sein. Die Tetrahydro-tubasäure läßt sich durch Erhitzen decarboxylieren und gibt ein entsprechendes Phenol $C_{11}H_{16}O_2$ vom Schmp. 85°. Angesichts dessen wollen wir unsere früheren Konstitutions-

²⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. Analyt. Chem. (5. Auflage, 1911) II, S. 514.

³⁾ B. 51, 780 [1918]. Angewandt in der Abänderung des Verfahrens nach Goebel, Journ. biol. Chem. 72, 801 [1927].

¹⁾ VIII. Mitteil.: B. 65, 279 [1932].

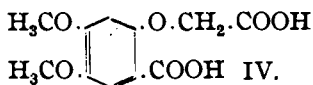
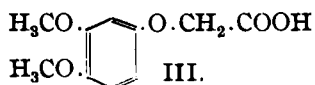
formeln der Tubasäure (I)²⁾, sowie der Tetrahydro-tubasäure (II)¹⁾ im Sinne nachstehender Schemata umändern:



Synthese einiger Abbauprodukte des Rotenons.

In bezug auf die gegenseitige Stellung der beiden Methoxylgruppen des Rotenons haben wir in unseren früheren Mitteilungen^{2) 3)} angenommen, daß diese in einem Oxy-phenyl-Rest in *para*-Stellung zueinander stehen müssen. Später haben E. P. Clark⁴⁾ und L. E. Smith und F. B. La Forge^{5) 6)} aus Dehydro-rotenon, sowie aus Derritol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine bei 211–212° schmelzende Oxy-dimethoxy-benzoesäure gewonnen, die bei der Decarboxylierung ein Oxy-dimethoxy-benzol vom Schmp. 79–80° lieferte, das mit 4-Oxy-veratrol identifiziert werden konnte. Ferner hat La Forge⁶⁾ aus diesem 4-Oxy-veratrol die 3,4-Dimethoxy-phenoxy-essigsäure (III, Schmp. 116°) synthetisch hergestellt und ermittelt, daß diese Säure mit der Decarboxy-rissäure³⁾ identisch ist. Auf Grund dieser sehr bemerkenswerten, synthetischen Resultate haben die amerikanischen Autoren die Stellung der beiden Methoxylgruppen des Rotenons bestimmt.

Wir haben kurz nach den amerikanischen Autoren das 4-Oxy-veratrol mit guter Ausbeute synthetisiert, daraus durch Einführung einer Carboxylgruppe die 2-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure⁷⁾ vom Schmp. 202° hergestellt und sie mit der aus Dehydro-rotenon nach Clarks Vorschrift⁴⁾ gewonnenen Säure vom Schmp. 202° identifiziert.



Ferner haben wir in die OH-Gruppe der 2-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure einen Essigsäure-Rest eingeführt und so die 4,5-Dimethoxy-phenoxy-essigsäure-2-carbonsäure (IV, Schmp. 256°) gewonnen. Diese Dicarbonsäure bzw. ihr Dimethylester (Schmp. 86°) waren mit der Rissäure (Schmp. 255°)³⁾, bzw. ihrem Dimethylester (Schmp. 86°)³⁾, identisch. Da wir früher³⁾ aus der Rissäure (IV) durch Kalischmelze Hydrochinon gewonnen haben, interessierte es uns sehr, ob auch andere Oxy-hydrochinon-Derivate, z. B. das Oxy-hydrochinon-triacetat, bei der Kalischmelze Hydrochinon liefern würden. Wir haben deshalb unter verschiedenen Bedingungen reines Oxy-hydrochinon-triacetat mit Kali verschmolzen und tatsächlich fast immer mehr oder weniger Hydrochinon gewonnen.

²⁾ VII. Mitteil.: B. 64, 1000 [1931]. ³⁾ VI. Mitteil.: B. 64, 248 [1931].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2007, 3431 [1931].

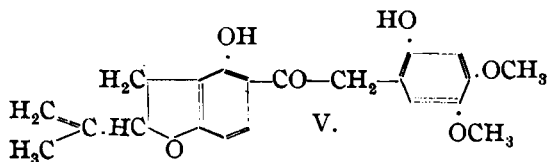
⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3072 [1931].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3896 [1931].

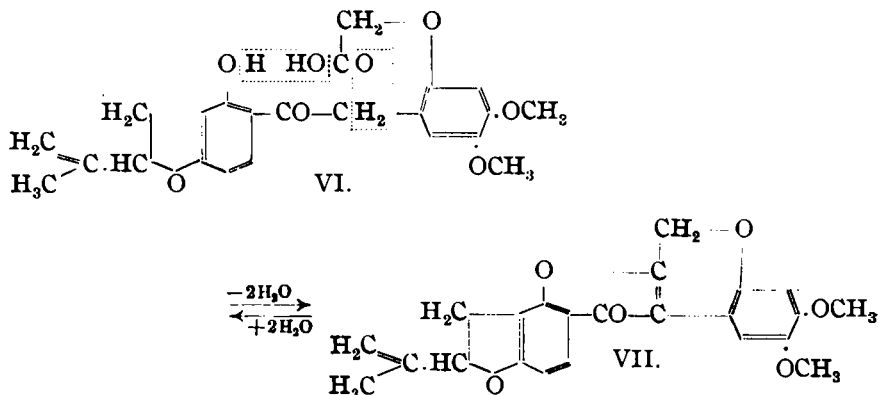
⁷⁾ Diese 2-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure wurde auch von F. H. Head u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1931, 2432, jedoch auf einem anderen Wege hergestellt.

Teilweise Synthese der Derrissäure und des Dehydro-rotenons aus Derritol⁸⁾.

In der früheren Konstitutionsformel¹⁾ des Derritols mußten wir aus den oben erwähnten Gründen für die Alkyl-Seitenkette im Tubasäure-Rest und für eine der Methoxylgruppen im Oxy-dimethoxy-phenyl-Rest eine andere Stellung annehmen; richtig ist das Derritol, $C_{21}H_{22}O_6$, jedoch nunmehr gemäß V zu formulieren.



Wenn man nun in die freie OH-Gruppe des Oxy-dimethoxy-phenyl-Restes im Derritol (V) einen Essigsäure-Rest einführen würde, müßte man die Derrissäure (VI) gewinnen, weil wir aus letzterer Säure³⁾ durch Oxydation die oben synthetisch hergestellte Rissäure (IV) erhalten haben. Tatsächlich konnten wir auf diese Weise aus Derritol die Derrissäure aufbauen. Bei diesem Vorgang wurde immer etwas Dehydro-rotenon (VII) als Nebenprodukt gebildet. Die reine Derrissäure (VI) liefert auch bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat⁹⁾ unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Dehydro-rotenon (VII):



Synthese der Homo-asaronsäure¹⁾; Darstellung des Tetrahydro-methyl-derritols¹⁾ aus dieser und aus Tetrahydro-tubanol.

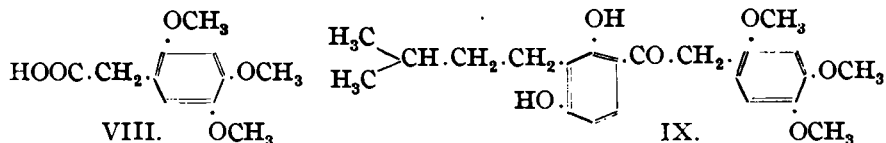
Aus Methyl-derritol haben wir früher¹⁾ durch H_2O_2 -Oxydation eine Trimethoxy-phenyl-essigsäure vom Schmp. 87° gewonnen, die wir als Homo-asaronsäure auffaßten. Nunmehr haben wir aus Asaryl-

⁸⁾ Als unsere diesbezügliche Arbeit in „The Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research (11, 304 [1932]), Tokyo“ (in japanischer Sprache) im Druck war, haben die amerikanischen Autoren, F. B. La Forge, H. L. Haller und L. E. Smith, im Journal Amer. chem. Soc. (53, 4000 [1931]) dasselbe Resultat, das wir hier mitteilen, veröffentlicht.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 313 [1931].

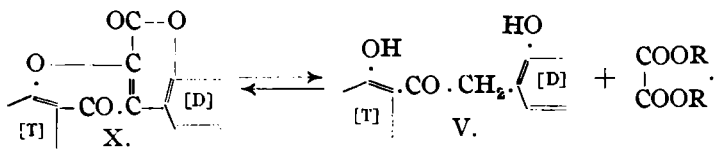
aldehyd¹⁰⁾ über dessen Azlacton¹¹⁾ die Homo-asaronsäure (VIII, Schmp. 87°) synthetisch hergestellt und ihre Konstitution bestimmt.

Nach unserer früheren Anschauung sollte das Tetrahydro-methyl-derritol¹⁾ („Methyl-derritolic acid“ von La Forge¹²⁾) das Homo-asaronyl-tetrahydro-tubanol (IX) sein. Wir haben nunmehr die synthetisch erhaltene Homo-asaronsäure (VIII) mit Tetrahydro-tubanol mit Hilfe von Zinkchlorid kondensiert und so tatsächlich das Tetrahydro-methyl-derritol (Schmp. 160°) gewinnen können.



Konstitution des Rotenonons^{2) 13)} und seine Synthese aus Derritol.

Für das aus Rotenon oder Dehydro-rotenon (VIII) durch starke Oxydation entstandene Rotenonon (Schmp. 298°) haben wir früher die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7$ angenommen; nach unseren neueren Versuchen ist aber als richtige Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_7$ anzusehen. Wie bekannt, wird Rotenonon in schwachem alkohol. Kali (5-proz.) unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zur Rotenononsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_8$, hydrolysiert; nach einer neueren Beobachtung wird das Rotenonon in starkem alkohol. Kali (20-proz.) fast quantitativ in Derritol (V) und Oxalsäure gespalten. Diese Reaktion geht auch bei der Rotenononsäure vor sich. Auf Grund dieser interessanten Beobachtungen vermuteten wir, daß Rotenonon oder Rotenononsäure aus Derritol (V) und Oxalsäure durch Wasser-Abspaltung entstehen könnte. Wir haben deshalb ein Gemisch von Derritol (V), Natriumacetat und Oxalsäure-diäthyl- oder -dimethylester auf 160–170° erhitzt und hierbei unmittelbar mit guter Ausbeute (65%) das Rotenonon (X) erhalten. Dieser Vorgang läßt sich durch nachstehendes Schema ausdrücken, in welchem [T] und [D] einen Teil des Tubasäure- bzw. des Oxy-dimethoxy-phenyl-Restes bezeichnen:



Konstitution der Rotenononsäure¹⁴⁾.

Aus Rotenononsäure haben wir durch H_2O_2 -Oxydation, neben Tubasäure (I), eine bei 264° schmelzende neue Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$, gewonnen,

¹⁰⁾ L. Gattermann u. F. Eggers, B. **32**, 289 [1899].

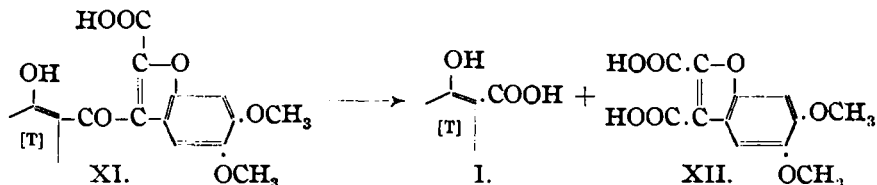
¹¹⁾ E. Erlenmeyer, A. **337**, 265 [1904]; L. E. Smith u. F. B. La Forge, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3072 [1939].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1088 [1930].

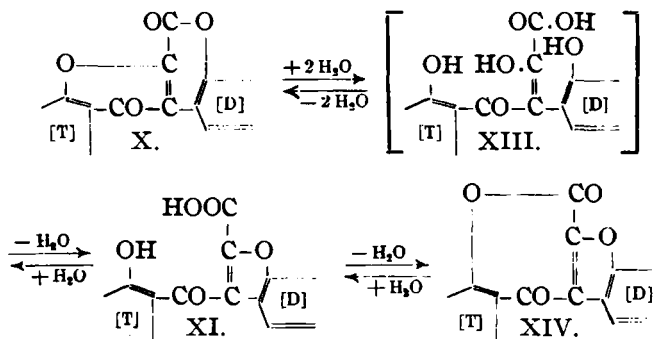
¹³⁾ Biochem. Ztschr. **157**, 1 [1925]; A. **464**, 253 [1928].

¹⁴⁾ Am 2. Mai 1932 haben wir eine Mitteilung über Rotenon von A. Butenandt und W. McCartney, A. **494**, 17 [1932], bekommen. Ihre hypothetische Konstitutionsformel der Rotenononsäure, die sie auf S. 35 angeben, stimmt nicht mit der hier mitgeteilten; sie erklärt auch nur schwer die Entstehung von Abutsäure und β -Rotenonon aus Rotenononsäure.

die wir „Abutsäure“ nennen möchten. Die Abutsäure ist zweibasisch und besitzt 2 Methoxygruppen; das siebente Sauerstoff-Atom reagiert nicht. Auf Grund dieser Ergebnisse können wir die Rotenononsäure (XI) und die Abutsäure (XII) wie folgt schematisch formulieren:

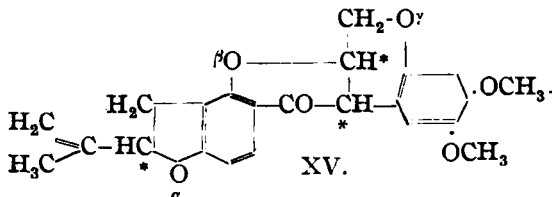


Die Rotenononsäure geht bei der Wasser-Abspaltung in saurer Lösung nicht in das Rotenonon zurück, sondern verwandelt sich hierbei in ein Isomeres desselben, das „ β -Rotenonon“, vom Schmp. 275°. Wenn man aber die Rotenononsäure (XI) mit schwachem wäßrigem Alkali behandelt, so geht sie ziemlich leicht in das echte Rotenonon (X, Schmp. 298°) zurück. Befriedigend lassen sich diese Umwandlungen, wie folgende Schemata zeigen, nur mit Hilfe eines nicht faßbaren Zwischenproduktes (XIII) erklären:



Nachtrag zur Konstitution des Rotenons.

Wie oben erwähnt, haben wir 7 Abbauprodukte des Rotenons: 2-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure, Rissäure, Derrissäure, Dehydro-rotenon, Homosaronsäure, Tetrahydro-methyl-derritol und Rotenonon ganz oder teilweise synthetisch hergestellt und ihre Konstitution festgelegt. Danach möchten wir unsere frühere Konstitutionsformel des Rotenons¹⁾ in XV abändern.



Diese Formel (XV) stimmt mit der überein, die kürzlich die amerikanischen¹⁵⁾, sowie die deutschen¹⁴⁾ Autoren aus anderen Gründen vorgeschlagen haben.

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 810 [1932].

Beschreibung der Versuche.

Isocaprönsäure- $[p\text{-jod-phenacyl}]$ -ester: 0.15 g Isocaprönsäure werden in alkohol. Lösung mit KOH neutralisiert, mit 0.4 g ω -Brom- p -jod-acetophenon versetzt und auf dem Wasserbade 2 Stdn. gekocht. Nach der Abkühlung scheiden sich farblose Krystalle ab, die bei 85° schmelzen. Ausbeute 0.35 g. Das Gemisch aus diesen Krystallen und dem p -Jod-phenacyl-ester der Säure, die wir früher aus Tetrahydro-tubasäure durch KMnO_4 -Oxydation gewonnen haben, verflüssigt sich bei 85° .

Tetrahydro-tubanol: Aus 1.8 g Tetrahydro-tubasäure entstanden durch Erhitzen auf $210\text{--}220^{\circ}$ 1.3 g rohes Tetrahydro-tubanol, das durch Destillation (7 mm, 135°) zu einem farblosen Öl gereinigt wurde, das beim Stehen erstarrte. Schmp. 85° . Ausbeute 1.1 g. Tetrahydro-tubanol färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

2.533 mg Sbst.: 6.799 mg CO_2 , 2.045 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 73.33, H 8.88. Gef. C 73.19, H 9.03.

2-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure.

5 g 4-Oxy-veratrol wurden, mit 75 g KHCO_3 und 60 ccm Glycerin innig gemischt, unter Einleiten von CO_2 12 Stdn. im Ölbad auf $160\text{--}165^{\circ}$ erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert, wobei sich ein braun gefärbtes Harz abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Aus dem ätherischen Auszug wurde die gebildete Säure mit Natriumbicarbonat-Lösung abgetrennt. Roh-Ausbeute 1 g. Schmp. 200° . Aus dem Äther-Rückstand wurden 3.3 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Diese 2-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure schmilzt nach wiederholtem Reinigen bei 202° und zeigt nie einen so hohen Schmelzpunkt, wie Robertson⁷⁾ mitteilt. Die Säure, die wir nach Clarks Vorschrift⁴⁾ aus Dehydro-rotenon gewonnen haben, schmilzt ebenfalls bei $201\text{--}202^{\circ}$ und nicht so hoch, wie er beobachtet hat. Das Gemisch dieser beiden Säuren schmilzt wiederum bei $201\text{--}202^{\circ}$.

3.175 mg Sbst.: 6.365 mg CO_2 , 1.473 mg H_2O . — 4.048 mg Sbst.: 9.417 mg AgJ. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2$. Ber. C 54.54, H 5.05, OCH_3 31.31. Gef. C 54.66, H 5.19, OCH_3 30.73.

Methylester der 2-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure: Entstand mit guter Ausbeute, als die Säure mit Diazo-methan behandelt wurde; Schmp. 93° ; färbt sich, wie die freie Säure, mit Eisenchlorid tief blau.

2.659 mg Sbst.: 8.713 mg AgJ.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3$. Ber. OCH_3 43.86. Gef. OCH_3 43.29.

4,5-Dimethoxy-phenoxy-essigsäure-2-carbonsäure (IV).

0.5 g 2-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure wurden mit 2.1 g NaOH in Wasser gelöst und bis zur Trockne abgedampft. Der braune Rückstand wurde mit 2.5 g Chlor-essigsäure-äthylester im Metallbade 1 Stde. auf 140° erhitzt. Als das Reaktionsprodukt mit 5-proz. methylalkohol. Kali $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, dann angesäuert und abgekühlt wurde, schieden sich Krystalle ab, die beim Umlösen aus Methanol farblos wurden. Schmp. 255° . Ausbeute 0.2 g. Das Gemisch dieser Säure mit Rissäure schmolz ebenfalls bei 255° .

2.169 mg Sbst.: 4.086 mg CO_2 , 0.969 mg H_2O . — 2.441 mg Sbst.: 4.429 mg AgJ. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2$. Ber. C 51.56, H 4.68, OCH_3 24.21. Gef. C 51.37, H 4.99, OCH_3 23.97.

Der mit Diazo-methan in äther. Lösung hergestellte Dimethylester dieser Dicarbonsäure schmolz bei 86° (Mischprobe mit dem Rissäure-dimethylester)³⁾.

Derrissäure (VI) und Dehydro-rotenon (VII).

2 g Derritol wurden mit 0.5 g NaOH in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Das fein gepulverte und gut getrocknete Derritol-natrium wurde mit 1.5 g Chlor-essigsäure-äthylester versetzt und im Metallbade 1 Stde. auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Methanol aufgenommen; dabei schied sich eine gelbe Fällung ab, die abfiltriert und aus Äthylalkohol zu gelben Nadeln umkrystallisiert wurde. Diese schmolzen bei 218° (Mischprobe mit Dehydro-rotenon). Ausbeute 0.02 g. Die Methanol-Lösung wurde mit Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade 1/2 Stde. gekocht, die alkal. Lösung mit Wasser versetzt, angesäuert und ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszug wurde die gebildete Säure mit Bicarbonat-Lösung abgetrennt und schließlich mit Methanol gereinigt. Seidenglänzende Nadeln. Ausbeute 0.2 g. Schmp. 154° (Mischprobe mit Derrissäure).

Dehydro-rotenon (VII) aus Derrissäure (VI): 0.5 g Derrissäure wurden mit 2 g Natriumacetat und 3 ccm Essigsäure-anhydrid 10 Min. auf 150° erhitzt. Wurde das Produkt dann mit 10 ccm Methanol versetzt, so schieden sich gelbe Nadeln ab. Ausbeute 0.1 g. Schmp. 218° (Mischprobe mit Dehydro-rotenon).

Homo-asaronsäure (VIII).

Azlacton¹¹⁾ des Asarylaldehyds¹⁰⁾: Ein Gemisch von 1.2 g Asarylaldehyd, 1.5 g Hippursäure und 0.6 g Natriumacetat wurde mit 4 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und auf dem Wasserbade 2.5 Stdn. erhitzt; dabei schieden sich bald orange-rote Krystalle ab. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit 10 ccm Wasser versetzt; die in Wasser unlöslichen Krystalle wurden abfiltriert und aus Alkohol zu hellgelben Prismen vom Schmp. 204° umgelöst. Ausbeute 1.3 g.

3.079 mg Subst.: 7.553 mg CO₂, 1.360 mg H₂O. — 4.478 mg Subst.: 0.167 ccm N (13.5°, 765.6 mm).

C₁₉H₁₇O₅N. Ber. C 67.15, H 5.01, N 4.12. Gef. C 66.89, H 4.94, N 4.35.

Homo-asaronsäure: 1 g Azlacton des Asarylaldehyds wurde mit 1.6 g KOH in 10 ccm Wasser 1/2 Stde. gekocht und mit 0.8 ccm H₂O₂ (30-proz.) versetzt. Nach dem Abkühlen wurde die schwach braun gefärbte, alkalische Lösung mit HCl angesäuert; dabei schied sich eine gelbe Fällung ab, die abfiltriert wurde. Aus dem klaren Filtrat krystallisierten beim Abkühlen langsam farblose Prismen aus. Ausbeute 0.33 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 87°. Ihr Gemisch mit der Trimethoxy-phenyl-essigsäure, die wir aus Methyl-derritol durch Oxydation mit H₂O₂ gewonnen hatten, schmolz ebenfalls bei 87°.

Tetrahydro-methyl-derritol (IX): Wurden 0.63 g Homo-asaronsäure mit 0.13 g ZnCl₂ im gut getrockneten Reagensglase auf 130° erhitzt, so verflüssigte sich der Inhalt nach etwa 1/2 Stde. Es wurde dann 1/2 g Tetrahydro-tubanol portionsweise eingetragen und noch 2 Stdn. bei 130° belassen. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Äther aufgelöst und mit Bicarbonat-Lösung gewaschen, welche die nicht in Reaktion getretene Homo-

asaronsäure aufnahm. Wurde der ätherische Auszug nach dem Abdampfen mit einigen Tropfen Methanol angefeuchtet, so schieden sich glänzende Nadeln ab, die abfiltriert und mit Methanol gewaschen wurden. Ausbeute 0.07 g. Schmp. 159—160° (Mischprobe mit Tetrahydro-methyl-derriitol¹⁾). Aus dem Rückstand der Bicarbonat- bzw. Methanol-Lösung haben wir 0.3 g Homo-asaronsäure bzw. 0.2 g Tetrahydro-tubanol zurückgewonnen.

Rotenonon (X)

wurde nach unserer früheren Vorschrift¹³⁾ aus Rotenon durch Oxydation mit CrO_3 in kochendem Eisessig dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln. Schmp. 298°. Ausbeute 5 g aus 20 g Rotenon.

2.801, 2.295, 2.194 mg Sbst.: 6.970, 5.528, 5.433 mg CO_2 , 1.143, 0.963, 0.829 mg H_2O .
— 3.767 mg Sbst.: 4.341 mg AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2$. Ber. C 67.98, H 4.43, OCH_3 15.19.
Gef. „ 67.87, 67.75, 67.53, „ 4.56, 4.84, 4.43, „ 15.22.

Spaltung in Derritol und Oxalsäure: 1 g Rotenonon wurde mit 50 ccm alkohol. Kali (20 %) 5 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, dann mit 300 ccm Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die gelbe, amorphe Fällung wurde mit Äther ausgezogen; aus dem ätherischen Auszug hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die sich aus Methanol in gelben Nadeln abschied. Ausbeute 0.8 g. Schmp. 158—159° (Mischprobe mit Derritol). Aus der salzsauren wäßrigen Lösung wurde nach der Entfärbung mit Kohle Oxalsäure mit CaCl_2 in der gewöhnlichen Weise als Ca-Oxalat gefällt. Schneeweißes Pulver. Ausbeute 0.22 g.

0.0550 g Sbst.: 7.60 ccm n_{10} - KMnO_4 -Lösung. — 0.0546 g Sbst.: 0.0511 g CaSO_4 .
 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 61.64. Gef. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 62.18, 61.94.

Iso-rotenonon: Behandelt man 0.5 g Rotenonon mit konz. H_2SO_4 in der bekannten Weise, so verwandelt es sich in sein Isomeres vom Schmp. 254°.

Rotenononsäure (XI): Wird Rotenonon mit verd. alkohol. Kali (5-proz.) behandelt, so liefert es Rotenononsäure. Farblose Prismen. Schmp. 250°. Die alkohol. Lösung gibt mit FeCl_3 eine braunrote Färbung.

2.715 mg Sbst.: 6.473 mg CO_2 , 1.237 mg H_2O . — 3.253 mg Sbst.: 3.650 mg AgJ.
 $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2$. Ber. C 65.09, H 4.71, OCH_3 14.55. Gef. C 65.01, H 5.09, OCH_3 14.82.

Rotenononsäure-methyläther-methylester: Wird Rotenononsäure mit Diazo-methan methyliert, dann dauert es 4—5 Wochen, bis ihre alkohol. Lösung sich mit FeCl_3 nicht mehr färbt. Farblose Prismen. Schmp. 139—140°.

3.432 mg Sbst.: 6.949 mg AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_4$. Ber. OCH_3 27.43. Gef. OCH_3 26.77.

Iso-rotenononsäure: Entsteht, wenn Iso-rotenonon (Schmp. 254°) mit verd. alkohol. Kali (5-proz.) gekocht wird. Gibt mit FeCl_3 eine dunkelgrüne Färbung (während Rotenononsäure braunrot gefärbt wird). Schmp. 250° (das Gemisch mit Rotenononsäure verflüssigt sich bei 230—240°).

Zurückverwandlung der Rotenononsäure in Rotenonon: Die Rotenononsäure geht in saurer Lösung nicht wieder in Rotenonon über; läßt man sie aber in verd., wäßrigem Alkali stehen, so scheidet sich langsam eine feine, gelbe Fällung ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 298° schmilzt (Mischprobe mit Rotenonon). Beim Erwärmen geht diese Reaktion schneller vor sich.

β -Rotenonon.

Werden 0.3 g Rotenononsäure mit 1.5 g Na-Acetat und 5 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. im Metallbade auf 130—135° erhitzt, so krystallisieren auf Zusatz von Wasser gelbe Nadeln (0.2 g) aus, deren Schmp. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 275—276° konstant bleibt.

2.740 mg Sbst.: 6.816 mg CO₂, 1.104 mg H₂O.

C₂₃H₁₈O₇. Ber. C 67.98, H 4.43. Gef. C 67.83, H 4.50.

Dieses β -Rotenonon geht durch Verseifen mit verd. alkohol. Kali (5-proz.) in Rotenononsäure zurück.

Abutsäure (XII).

Darstellung: 1 g Rotenononsäure wurde in einem Gemisch von 20 ccm Aceton und 10 ccm Natronlauge (5-proz.) gelöst und auf dem Wasserbade mit H₂O₂ (30-proz.) oxydiert. Die Reaktion dauert 6 Stdn. Beim Abtreiben des Acetons scheidet sich Rotenonon aus, das abfiltriert wird. Ausbeute 0.1 g. Wird das Filtrat angesäuert, dann scheidet sich Tubasäure ab. Ausbeute 0.05 g. Das von der Tubasäure getrennte Filtrat wurde mit konz. H₂SO₄ stark angesäuert und vielfach ausgeäthert. Aus diesen ätherischen Auszügen gewinnt man nach dem Abdampfen des Äthers eine gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Roh-Ausbeute 0.41 g. Aus verd. Salzsäure (2-proz.) umkrystallisiert, bildet die Säure gelbe Prismen und schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 264°. Ausbeute 0.1 g.

2.672, 2.854 mg Sbst.: 5.304, 5.673 mg CO₂, 0.908, 1.006 mg H₂O. — 2.891 mg Sbst.: 5.081 mg AgJ.

C₁₀H₄O₈(OCH₃)₂. Ber. C 54.13, H 3.75, OCH₃ 23.30.

Gef. „ 54.13, 54.20, „ 3.79, 3.94, „ 23.22.

Abutsäure-dimethylester, aus der Säure und Diazo-methan hergestellt. Farblose Nadeln. Schmp. 156°.

2.842, 2.240 mg Sbst.: 5.987, 4.703 mg CO₂, 1.296, 1.004 mg H₂O. — 2.905 mg Sbst.: 9.209 mg AgJ.

C₁₀H₂O₃(OCH₃)₄. Ber. C 57.14, H 4.76, OCH₃ 42.17.

Gef. „ 57.44, 57.25, „ 5.10, 5.01, „ 41.87.

Synthese des Rotenonons aus Derritol.

1 g Derritol wurde mit 1 g Oxalsäure-diäthylester und 0.5 g Na-Acetat in einem Reagensglase gemischt, das man dann im Metallbade auf 170—175° erhitzte; hierbei schieden sich bald gelbe Nadeln aus. Nach 1 Stde. wurde das entstandene Rotenonon mit Methanol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0.7 g. Schmp. 298° (Mischprobe mit Rotenonon).