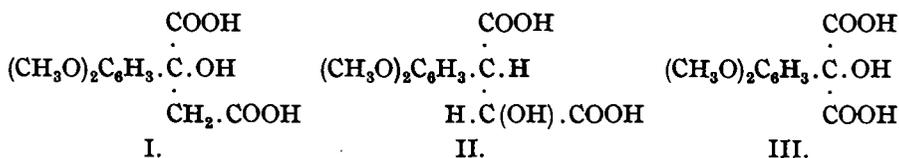


**36. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ōno:  
Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel,  
VI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Konstitution der Derrssäure und Rissäure.**

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

(Eingegangen am 8. Dezember 1930.)

Die Konstitution des Tubasäure-Restes ( $C_{12}H_{12}O_4$ ) im Rotenon ( $C_{23}H_{22}O_6$ ) bzw. des Rotensäure-Restes ( $C_{12}H_{12}O_4$ ) im Iso-rotenon ( $C_{23}H_{22}O_6$ ) konnten wir in der 5. Abhandlung nahezu vollständig aufklären. Bezüglich der anderen Molekülhälfte des Rotenons ist aber, außer 2 Methoxygruppen, bisher kaum etwas bekannt gewesen. Erst neuerdings haben F. B. La Forge und L. E. Smith<sup>2)</sup> einen sehr wichtigen Befund auf diesem Gebiete der Rotenon-Chemie gemacht. Takei<sup>3)</sup> hat früher durch gelinde Oxydation des Rotenons einen gelb gefärbten Stoff erhalten; über diesen hat später A. Butenandt<sup>4)</sup> gearbeitet und ihm die richtige Formel  $C_{23}H_{20}O_8$  gegeben. Dieses Dehydro-rotenon geht nach Butenandt durch Verseifung mit alkohol. Kali unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in eine Oxy-carbonsäure  $C_{23}H_{24}O_8$  über, die Derrissäure<sup>5)</sup> genannt wurde. Die oben erwähnten beiden amerikanischen Autoren haben aus dieser Derrissäure durch Oxydation mit  $H_2O_2$  in alkalischer Lösung eine zweibasische Säure  $C_{12}H_{14}O_7$  gewonnen und sie Derrssäure (derric acid) genannt. Die Derrssäure besitzt noch die beiden  $OCH_3$ -Gruppen, die im Rotenon vorhanden sind, und geht durch weitere Oxydation mit  $KMnO_4$  in eine um  $CH_2$  ärmere Säure  $C_{11}H_{12}O_7$  über. Diese Dimethoxydicarbonsäure spaltet beim Erhitzen  $CO_2$  ab und gibt eine Monocarbonsäure  $C_{10}H_{12}O_6$ . Auf Grund dieser wichtigen Ergebnisse vermuten die Autoren, daß die Derrssäure eine  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[dimethoxy-phenyl]-bernsteinsäure (I) oder  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -[dimethoxy-phenyl]-bernsteinsäure (II) ist, die durch Oxydation in eine [Dimethoxy-phenyl]-oxy-malonsäure (III) übergeführt werden kann.



Die Stellung der Substituenten im Benzolkern ist noch ungeklärt. Außerdem halten La Forge und Smith die obigen Formeln I und II noch nicht für ausreichend bewiesen; weil die Derrssäure bei der Behandlung mit alkohol. Schwefelsäure keine Wasser-Abspaltung (wie Äpfelsäure) erleidet.

Die für unsere Versuche benötigte Derrissäure haben wir nach Butenandt aus Rotenon über das Dehydro-rotenon hergestellt. Durch eine Änderung der Vorschrift erhielten wir größere Ausbeuten, und zwar aus 100 g Rotenon 91 g Dehydro-rotenon und aus letzterem 68 g Derrissäure. Aus der Derrissäure haben wir durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung eine bei  $256^\circ$  schmelzende Dicarbonsäure  $C_{11}H_{12}O_7$  gewonnen, die 2  $OCH_3$ -Gruppen und eine vielleicht tertiäre OH-Gruppe besitzt. Diese Säure nennen

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: B. **63**, 1369 [1930].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1091, 2878, 3603 [1930].

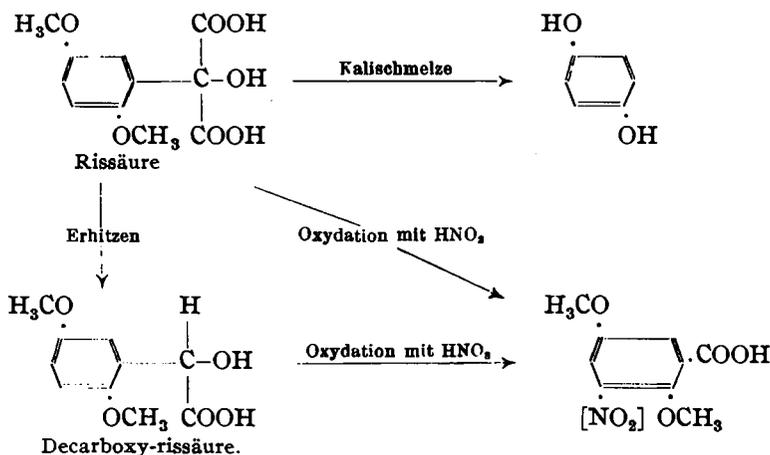
<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. **157**, 13 [1925]. <sup>4)</sup> A. **464**, 261 [1928]. <sup>5)</sup> A. **477**, 249 [1930].

wir „Rissäure“. Wir glauben, daß sie mit der Säure, die La Forge und Smith aus der Derrssäure durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  hergestellt haben, identisch ist, trotzdem der Schmelzpunkt der Rissäure um  $50^\circ$  niedriger liegt.

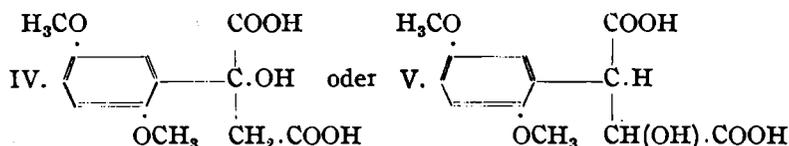
Wird die Rissäure auf  $255\text{--}260^\circ$  erhitzt, so geht sie unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in Decarboxy-rissäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5$ , über, die nach La Forge und Smith bei  $183^\circ$  schmilzt; unser Präparat zeigte aber einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, und zwar  $116^\circ$ . Auch die Decarboxy-rissäure enthält zwei  $\text{OCH}_3$ -Gruppen.

Rissäure und Decarboxy-rissäure liefern beim Kochen mit verd. Salpetersäure einen gelb gefärbten, bei  $209^\circ$  schmelzenden Stoff  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_6$ . Dieser besitzt 2  $\text{OCH}_3$ -Gruppen, eine Carboxyl- und eine Nitrogruppe, er muß also eine Dimethoxy-mononitro-benzoesäure sein. Um die Stellung der Substituenten im Benzolkern dieser Säure zu entscheiden, haben wir die Kalischmelze der Rissäure ausgeführt; hierbei konnten wir als Abbauprodukt Hydrochinon feststellen.

Nach diesen Ergebnissen können die Rissäure, die Decarboxy-rissäure und ihr Umwandlungsprodukt folgendermaßen in Formeln ausgedrückt werden:

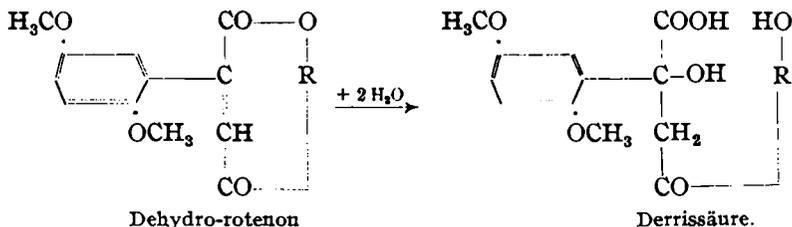


Wie La Forge und Smith schon gefunden haben, geht die Derrssäure durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Rissäure über; wir möchten daher die Konstitution der Derrssäure in nachstehender Weise ausdrücken:



Von diesen beiden Formeln sollte IV bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  Rissäure geben, doch kann V bei derselben Behandlung ebenfalls Rissäure liefern. Die OH-Gruppe der Derrssäure ist äußerst schwer zur Reaktion zu bringen. Wir glauben, daraus schließen zu können, daß sie an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Da die Derrssäure aus Dehydro-rotenon unter Aufnahme von  $2\text{H}_2\text{O}$  entsteht, scheint ein  $\text{H}_2\text{O}$  zur Aufspaltung von

einem Lactonring verbraucht und das andere an die Doppelbindung gebunden zu werden. In letzterem Falle muß die OH-Gruppe an das tertiäre Kohlenstoffatom gehen. Diese Beziehung wird durch folgendes Schema erklärt, in welchem R den Tubasäure-Rest im Rotenon bedeutet:



Aus den oben erwähnten beiden Gründen möchten wir glauben, daß die Konstitution der Derrissäure durch die Formel IV einer  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[2,5-dimethoxy-phenyl]-bernsteinsäure richtig zum Ausdruck gebracht wird.

Derrissäure und Decarboxy-rissäure besitzen je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und sollten daher optisch aktiv sein. La Forge und Smith wollten die Derrissäure mit Hilfe des Brucinsalzes in zwei optisch aktive Komponenten spalten, was ihnen aber noch nicht gelungen ist; über eigene erfolgreiche Versuche in dieser Richtung wollen wir in unserer nächsten Mitteilung berichten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dehydro-rotenon und Derrissäure.

Dehydro-rotenon: 20 g Rotenon und 50 g Natriumacetat wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden gebracht; dann wurden 16 g Jod in 130 ccm Alkohol tropfenweise im Verlaufe von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. zugesetzt. Nach weiterem 1-stdg. Kochen schieden sich beim Abkühlen feine, gelbe Nadeln ab, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurden. Schmp.  $216^\circ$ . Ausbeute 14 g. Aus dem alkohol. Filtrat krystallisierten nach dem Eindampfen noch 4.3 g Dehydro-rotenon aus. Gesamt-Ausbeute mithin 18.3 g. Da wir statt des Kaliumacetats nach Butenandts Vorschrift Natriumacetat verwendeten, konnten wir kein Acetyl-rotenolon, das Zwischenprodukt von La Forge, erhalten.

Derrissäure: 20 g Dehydro-rotenon wurden in 300 ccm Alkohol mit 7 g KOH und 7 ccm Wasser am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 50 Min. gekocht; das Produkt wurde dann bis auf 50 ccm eingedampft und nach dem Zusatz von 300 ccm Wasser mit 100 ccm  $n$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Hierbei schied sich eine amorphe Substanz aus, die abfiltriert und aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Schmp.  $153^\circ$ . Ausbeute 16 g.

4.302, 3.082 mg Sbst.: 10.137, 7.200 mg CO<sub>2</sub>, 2.242, 1.617 mg H<sub>2</sub>O. — 3.472 mg Sbst.: 3.962 mg AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 64.45, H 5.65, OCH<sub>3</sub> 14.64.  
Gef. „ 64.25, 64.33, „ 5.83, 5.87, „ 14.54.

## Rissäure und Decarboxy-rissäure.

Rissäure: Wurden 10 g Derrissäure in 200 ccm KOH (1-proz.) unter Kochen und Umrühren mit 75 g  $\text{KMnO}_4$  in 700 ccm Wasser oxydiert, so dauerte die Reaktion  $2\frac{1}{2}$  Stdn. Dann wurde der Braunstein abfiltriert und das schwach gefärbte, alkalische Filtrat zur Trockne abgedampft. Als der Rückstand mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert wurde, schieden sich braun gefärbte Nadeln ab, die mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert wurden. Gesamt-Ausbeute 2.6 g. Die Nadeln schmelzen unter starkem Schäumen bei  $256^\circ$  und sind sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

4.258, 4.721 mg Sbst.: 7.892, 8.925 mg  $\text{CO}_2$ , 1.813, 1.982 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.433 mg Sbst.: 6.362 mg AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2$ . Ber. C 51.56, H 4.69,  $\text{OCH}_3$  24.22.  
Gef. „ 51.56, 51.54, „ 4.76, 4.69, „ 24.46.

Rissäure-dimethylester: Die Rissäure liefert bei der Methylierung mit Diazo-methan ihren Dimethylester in quantitativer Ausbeute. Dieser krystallisiert aus Äther in Blättchen und schmilzt bei  $86^\circ$ . Er löst sich sehr leicht in Alkali, aber nicht in Bicarbonat, und wird durch Kochen in alkalischer Lösung sehr leicht in die Rissäure zurückverwandelt.

2.615 mg Sbst.: 5.220 mg  $\text{CO}_2$ , 1.350 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.186 mg Sbst.: 10.373 mg AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3(\text{OCH}_3)_4$ . Ber. C 54.93, H 5.63,  $\text{OCH}_3$  43.66.  
Gef. „ 54.63, „ 5.77, „ 43.01.

Decarboxy-rissäure: 3 g Rissäure wurden im Metallbade 7 Min. auf  $255\text{--}260^\circ$  erhitzt; das Produkt wurde aus Benzol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp.  $116^\circ$ . Ausbeute 1.3 g. Aus Wasser krystallisiert die neue Säure in Nadeln, die bei  $68\text{--}98^\circ$  unscharf schmelzen; wenn man sie im Vakuum-Exsiccator eine Nacht aufbewahrt, so verlieren sie leicht das Krystallwasser und schmelzen dann scharf bei  $116^\circ$ .

2.633 mg Sbst.: 5.446 mg  $\text{CO}_2$ , 1.409 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.029 mg Sbst.: 8.814 mg AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2$ . Ber. C 56.60, H 5.66,  $\text{OCH}_3$  29.24.  
Gef. „ 56.40, „ 5.98, „ 28.90.

## Oxydation der Rissäure und Decarboxy-rissäure mit Salpetersäure.

Wurden 0.5 g Rissäure mit 15 ccm *n*- $\text{HNO}_3$  gekocht, so verfärbten sie sich stark und schäumten auf. Nach 5–6 Min. langem Kochen wurde abgekühlt und die so entstandene Masse braun gefärbter Blättchen abfiltriert. Roh-Ausbeute 0.05 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz gingen die braunen Blättchen in hellgelbe vom Schmp.  $209^\circ$  über. Durch dieselbe Behandlung entstand das gleiche Produkt auch aus der Decarboxy-rissäure, in diesem Falle verläuft aber die Reaktion viel lebhafter und gibt eine schlechtere Ausbeute.

3.861, 3.598 mg Sbst.: 6.705, 6.255 mg  $\text{CO}_2$ , 1.492, 1.367 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.440, 2.812 mg Sbst.: 0.296 ccm N ( $20.0^\circ$ , 761.8 mm), 0.154 ccm N ( $19.5^\circ$ , 752.1 mm). — 4.906, 3.353, 4.077, 4.779 mg Sbst.: 8.998, 6.141, 7.574, 8.740 mg AgJ.

$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N}(\text{OCH}_3)_2$ . Ber. C 47.57, H 3.96, N 6.16.  
Gef. „ 47.36, 47.32, „ 4.21, 4.25, „ 6.14, 6.21.  
Ber.  $\text{OCH}_3$  27.31. Gef.  $\text{OCH}_3$  24.23, 24.32, 24.39, 24.24<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> Die gefundenen Methoxyl-Zahlen der Nitroderivate sind viel niedriger, als die Theorie verlangt; aber dies kommt nicht selten bei Nitroverbindungen vor, vergl. H. Meyer, Lehrb. d. organ.-chem. Methodik (4. Aufl.), S. 898.

Methylester dieser Dimethoxy-mononitro-benzoesäure: Die Säure liefert mit Diazo-methan quantitativ ihren Methylester. Gelbe Nadeln, Schmp. 146°.

2.809 mg Sbst.: 5.105 mg CO<sub>2</sub>, 1.189 mg H<sub>2</sub>O. — 3.392 mg Sbst.: 0.174 ccm N (20.5°, 757.8 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 49.79, H 4.56, N 5.70. Gef. C 49.54, H 4.73, N 5.80.

Aus diesem Ester wurde die Dimethoxy-mononitro-benzoesäure durch Kochen mit verd. alkohol. Kali sehr leicht zurückgewonnen.

Kalischmelze der Rissäure: Als wir diese Reaktion mit kleinen Mengen der Rissäure (1 g) ausführten, konnten wir kein faßbares Produkt gewinnen. Erst als wir 5 g Rissäure mit 20 g KOH innig mischten und 3 Stdn. bei 270–300° verschmolzen, ließ sich aus dem Benzol-Auszug vom angesäuerten Reaktionsprodukt eine kleine Menge Blättchen erhalten, die aus Benzol umkrystallisiert wurden und dann bei 168° schmolzen. Ausbeute 0.01 g. Mit Hydrochinon (Schmp. 169°) gemischt, schmolz die Substanz bei 168–169°; sie reduzierte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung sehr stark.

3.186 mg Sbst.: 7.601 mg CO<sub>2</sub>, 1.684 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.45, H 5.45. Gef. C 65.11, H 5.78.

#### Derrssäure.

Darstellung: Wenn man 1 g Derrssäure mit 7.5 g KMnO<sub>4</sub> wie oben erwähnt oxydiert, so entsteht fast einheitliche Rissäure; nimmt man aber kleinere Mengen KMnO<sub>4</sub> (1 g Derrssäure : 5 g KMnO<sub>4</sub>), dann gewinnt man neben Rissäure auch etwas Derrssäure. Da die Derrssäure sich viel leichter in Methanol löst, kann man sie von der Rissäure durch dieses Lösungsmittel abtrennen. Ausbeute 0.1 g. Die Derrssäure schmilzt, ohne wie die Rissäure aufzuschäumen, bei 171°. Wie schon La Forge beobachtet hat, geht sie durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in die Rissäure über.

2.717, 2.946 mg Sbst.: 5.321, 5.683 mg CO<sub>2</sub>, 1.327, 1.449 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 53.33, H 5.18. Gef. C 53.39, 53.60, H 5.46, 5.50.

### 37. I. A. Atanasiu: Elektrochemische Oxydation von Paraffin (II. Mitteil.).

(Eingegangen am 11. Dezember 1930.)

Die chemische Oxydation von Paraffin zwecks Erzeugung von Fettsäuren war bis vor einigen Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen; trotzdem hat, soviel wir wissen, niemand die Einwirkung nascierenden elektrolytischen Sauerstoffs auf Paraffin zu obengenannten Zwecken verwendet, obwohl dies vom theoretischen Standpunkt recht interessant erscheint.

Tatsächlich ist der Verlauf einer elektrolytischen Oxydation theoretisch ein noch ungelöstes Problem, weil die Richtlinien für die Oxydation in eine Reihe von allgemeinen Gesetzen nicht einbezogen sind und jeder Fall besondere Arbeits-Bedingungen erfordert. Der Verlauf einer elektrolytischen Oxydation ist also im voraus ganz unbestimmbar; deshalb müssen alle Arbeits-Bedingungen genau festgestellt werden.