

aus heißem Alkohol erhält man 2.4 g oder 24% d. Th. an Krystallen vom Schmp. 209° und folgenden Eigenschaften:

0.2046 g Subst.: 0.5 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.00158 g Glykose = 0.7% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{19} = + 2.17^{\circ} \times 10/0.3570 = + 60.8^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Die früher mit Quecksilberacetat gewonnene Substanz zeigt ein Reduktionsvermögen von 0.47% und $[\alpha]_D = + 59.54^{\circ}$ in Chloroform.

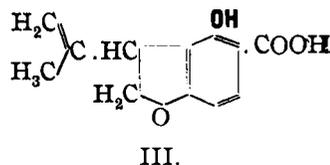
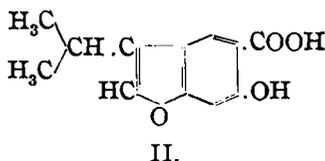
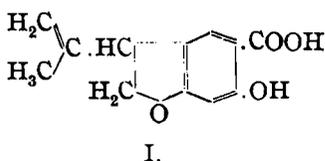
Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der „Rockefeller Foundation“, der „Széchenyi Gesellschaft“ und der „Ungar. Akademie der Wissenschaften“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

151. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ōno: Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, VII. Mittel.¹⁾: Die Konstitution des Rotenons.

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

(Eingegangen am 17. Februar 1931.)

Für die aus Rotenon bzw. Iso-rotenon durch Verseifung gewonnene Tubasäure resp. Rotensäure haben wir in unserer V. Mittel.²⁾ die Konstitutionsformel I bzw. II gegeben.



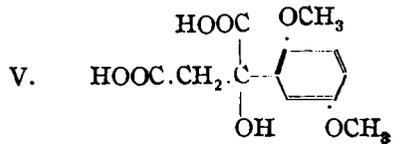
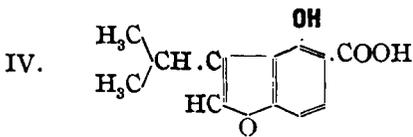
Inzwischen haben wir aber Gelegenheit gehabt, die Stellung des Hydroxyls in beiden Säuren aus nachstehenden Gründen an einer anderen *meta*-Position zum Brücken-Sauerstoff des Furanrings zu revidieren: 1) Wie damals²⁾ erwähnt wurde, haben die Eigenschaften des Hydroxyls eine sehr nahe Beziehung zu der Doppelbindung im Furankern der Rotensäure (II). Rotensäure besitzt zwar die Eigenschaften einer *o*-Oxy-benzol-carbonsäure, dagegen verhält sich die Tubasäure (I), in der die Doppelbindung im Furankern fehlt, ganz anders. Auf Grund dieser Tatsache möchten wir glauben, daß das Hydroxyl der beiden Säuren an der anderen *meta*-Stellung sitzt, wie die Formeln III und IV zeigen. 2) Das Hydroxyl der Tubasäure, sowie der Rotensäure wurde mit Diazo-methan methyliert, wobei die Reaktion sehr lange dauerte, und zwar waren bis zu einer völligen Methylierung 2–3 Wochen nötig. Aus diesem Befund geht hervor, daß die beiden *ortho*-Stellungen des Hydroxyls, wie in Formel III und IV, substituiert werden.

¹⁾ VI. Mittel.: B. 64, 248 [1931].

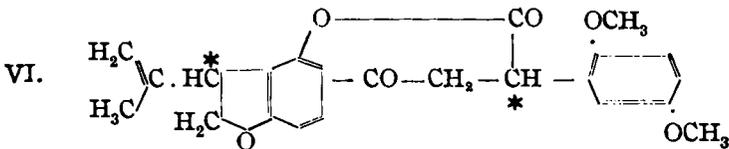
²⁾ B. 63, 1370 [1930].

3) Da wir aus decarboxylierter Rotensäure („Roteol“³⁾), ebenso wie Kariyone und seine Mitarbeiter⁴⁾ aus Tubasäure und Dihydro-tubasäure durch Kali-Schmelze Resorcin gewonnen haben, ist sicher, daß das Hydroxyl und der Brücken-Sauerstoff in den Säuren zueinander in *meta*-Stellung stehen.

4) Nach unseren früheren Beobachtungen⁵⁾ geben die Säuren beim Erhitzen leicht das Carboxyl ab und liefern je ein entsprechendes Phenol; dieses geht durch Einführung von CO₂ in die ursprünglichen Säuren zurück. Daraus kann man schließen, daß das Carboxyl zum Hydroxyl der Säure in *ortho*-Stellung steht. Aus den oben erwähnten vier Gründen möchten wir die frühere Konstitutionsformel der Tubasäure (I) und der Rotensäure (II) nunmehr im Sinne der Formeln III und IV abändern.



Für die Derrssäure (C₁₂H₁₄O₇), welche die andere Molekülhälfte des Rotenons bildet, haben wir in unserer letzten Mitteilung⁶⁾ die Konstitutionsformel V vorgeschlagen. Auf Grund der Formel III für die Tubasäure und V für die Derrssäure möchten wir nunmehr die Konstitution des Rotenons (C₂₃H₂₂O₆) durch Schema VI zum Ausdruck bringen, das fast alle Eigenschaften des Rotenons und seiner bis heute bekannt gewordenen Derivate erklärt. Als einzige Ausnahme ist nur das Derritol (C₂₁H₂₂O₆) anzusehen, das Butenandt⁷⁾ aus Rotenon durch Reduktion mit Alkali und Zink hergestellt hat.



Die optische Aktivität des Rotenons⁸⁾: Rotenon besitzt, wie Formel VI zeigt, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome; eines davon befindet sich im Tubasäure-Rest⁹⁾; dieses verliert sein Drehungs-Vermögen durch Umlagerung des Rotenons in das Iso-rotenon (VII)¹⁰⁾, wobei sich der Tuba-

³⁾ Früher haben wir die decarboxylierte Rotensäure „Rotenol“ genannt; wir wollen sie aber von jetzt an „Roteol“ nennen, da den ersten Namen Butenandt schon einem anderen Derivat des Rotenons gegeben hat.

⁴⁾ T. Kariyone u. M. Hatano, Journ. pharmac. Soc. Japan **50**, 513 [1930].

⁵⁾ B. **62**, 3031 [1929]. ⁶⁾ B. **64**, 248 [1931]. ⁷⁾ A. **464**, 259 [1928].

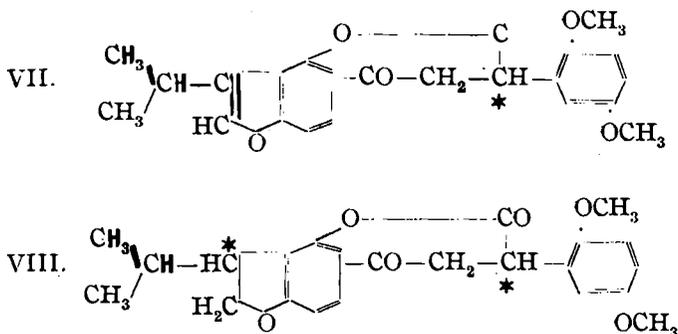
⁸⁾ T. Ishikawa, Journ. medic. Soc. Tokyo **31**, 187 [1917]; Chem. Abstracts **1917**, 2370; T. Kariyone, K. Atsumi u. M. Shimada, Journ. pharmac. Soc. Japan **43**, 743 [1923].

⁹⁾ T. Kariyone, Y. Kimura u. S. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan **44**, 1052 [1924]; B. **62**, 3030 [1929].

¹⁰⁾ Biochem. Ztschr. **157**, 4 [1925]; B. **63**, 508 [1930].

säure-Rest (III) in den Rotensäure-Rest (IV) umwandelt. Iso-rotenon (VII) zeigt noch schwache optische Aktivität¹¹⁾, da es immer noch das andere asymmetrische Kohlenstoffatom enthält.

Iso-rotenon¹⁰⁾ und Dihydro-rotenon¹²⁾: Aus Rotenon (VI) entsteht durch Behandlung mit starken Säuren das Iso-rotenon (C₂₃H₂₂O₆, VII), wobei die im Rotenon in der Seitenkette des Tubasäure-Restes vorhandene Doppelbindung in den Furankern wandert. Dihydro-rotenon (C₂₃H₂₄O₆, VIII) ist ein aus Rotenon (VI) durch katalytische Hydrierung erhaltenes Derivat, in welchem die Doppelbindung der Seitenkette infolge Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff verschwunden ist.



Iso-rotenon übt im Gegensatz zu Rotenon fast gar keine Giftwirkung¹³⁾ auf Tiere aus, und mit chemischen Reagenzien, z. B. mit Hydroxylamin oder Hydrazin, reagiert es noch viel schwächer als Rotenon. Auch Dihydro-rotenon (VIII)¹⁴⁾ ist zwar für Tiere weniger giftig als Rotenon, aber doch viel giftiger als Iso-rotenon.

Diese beiden Substanzen liefern eine ganze Reihe von Derivaten¹⁵⁾, die denen des Rotenons analog sind. In diesen Derivaten erfährt das Rotenon bzw. Iso-rotenon oder Dihydro-rotenon keine Veränderung im Cumaron- bzw. Cumaron-Kern und im Benzol-Kern, sondern es findet nur in dem zwischen den beiden Kernen sitzenden Keto-Lacton-Ring irgend eine Umänderung statt.

Reduktionsfähigkeit und Carbonylderivat des Rotenons¹⁶⁾: Da das Rotenon (VI) eine Carbonylgruppe enthält, reduziert es Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Diese CO-Gruppe des Rotenons ergibt mit entsprechenden Reagenzien in essigsaurer Lösung eine Reihe der gewohnten Derivate, in alkalischer Lösung aber eine Reihe von *iso*-Derivaten¹⁷⁾, die sich von den *norm.*-Derivaten durch ihren Phenol-

¹¹⁾ A. Butenandt u. F. Hildebrandt, A. 477, 249 [1930]; B. 63, 508 [1930].

¹²⁾ T. Kariyone, Y. Kimura u. S. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan 44, 1051 [1924]. ¹³⁾ Biochem. Ztschr. 157, 7 [1925]; B. 63, 511 [1930].

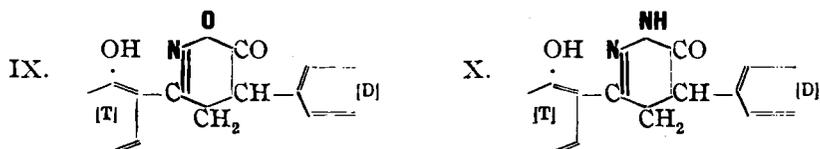
¹⁴⁾ T. Kariyone, Y. Kimura u. S. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan 44, 1060 [1924]; W. A. Gersdorff, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5051 [1930].

¹⁵⁾ A. Butenandt u. F. Hildebrandt, A. 477, 250 [1930].

¹⁶⁾ K. Nagai, Journ. chem. Soc. Tokyo 23, 744 [1902]; T. Ishikawa, Journ. medic. Soc. Tokyo 31, 817 [1917]; Chem. Abstracts 1917, 2370.

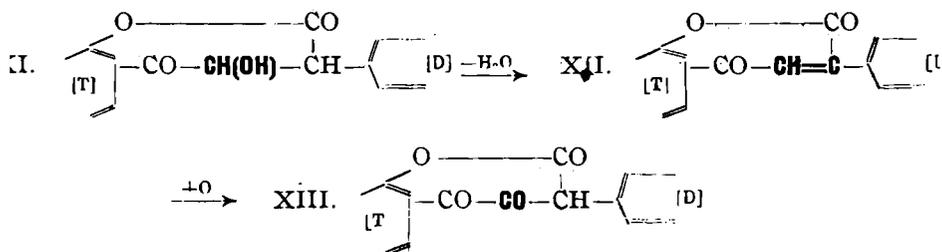
¹⁷⁾ A. Butenandt, A. 464, 257 [1928].

Charakter unterscheiden. Von diesen *iso*-Derivaten werden das Rotenon-*iso*-oxim und Rotenon-*iso*-hydrazon durch die Formeln IX und X zum Ausdruck gebracht. In diesen, sowie in den weiter unten gegebenen Schemata bedeutet [T] bzw. [D] einen Teil des Tubasäure-Restes bzw. den 2,5-Dimethoxy-phenyl-Rest des Rotenons.



In alkal. Lösung wird der Lactonring des Rotenons (VI) sehr leicht verseift und liefert eine Oxy- γ -keto-carbonsäure, die mit Hydroxylamin und Hydrazin ein Oxim bzw. ein Hydrazon ergibt. Diese Derivate spalten wahrscheinlich spontan 1 Mol. Wasser ab, wobei das *iso*-Oxim bzw. *iso*-Hydrazon resultiert, wie voranstehende Formeln IX und X zeigen. Daß eine Keto-oxim- bzw. Keto-hydrazon-carbonsäure durch spontane Dehydratation einen Oxo-oxazin- (IX) bzw. einen Oxo-diazin-Ring (X) bildet, ist bei den β -Keto-carbonsäuren¹⁸⁾ nicht selten, kommt aber bei den γ -Keto-carbonsäuren¹⁹⁾ nicht oft vor. Iso-rotenon (VII) gibt auch die beiden Reihen von entsprechenden Carbonylderivaten; in diesem Fall geht aber die Reaktion viel schwerer als bei Rotenon.

Oxydationsprodukte des Rotenons: Die stufenweise durchgeführte Oxydation ergab auf jeder Stufe ein wichtiges Derivat. Wird das Rotenon (VI) mit Jod und Kaliumacetat behandelt, so liefert es das Rotenolon ($C_{23}H_{22}O_7$, XI)²⁰⁾. Dieses Rotenolon gibt leicht 1 Mol. Wasser ab, unter Bildung von Dehydro-rotenon ($C_{23}H_{20}O_6$, XII)²¹⁾, aus welchem dann durch weitere Oxydation das Rotenonon ($C_{23}H_{20}O_7$, XIII)²²⁾ entsteht:



Aus Rotenon kann man das Dehydro-rotenon²¹⁾ und Rotenonon²²⁾ auch unmittelbar darstellen. Dehydro-rotenon (XII) liefert bei der Verseifung mit alkohol. Kali unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser eine Oxy-

¹⁸⁾ W. Dollfus, B. 25, 1928 [1892].

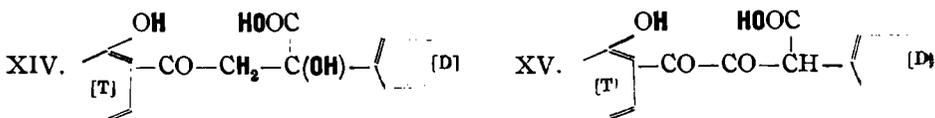
¹⁹⁾ H. Erdmann, A. 254, 184 [1889], 258, 132 [1890].

²⁰⁾ F. B. LaForge u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1093 [1930].

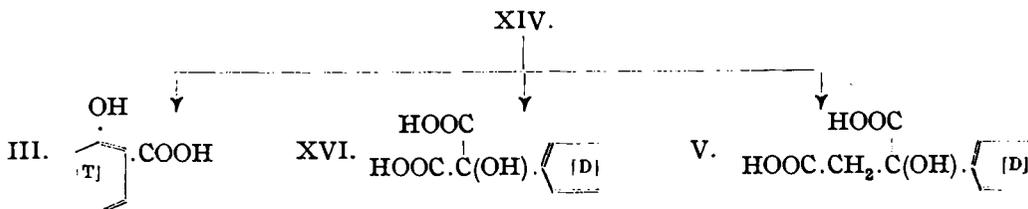
²¹⁾ A. Butenandt, A. 464, 261 [1928]; Biochem. Ztschr. 157, 6 [1925]; Takei, Miyajima, Ono, B. 64, 248 [1931].

²²⁾ A. Butenandt, A. 464, 257—258 [1928].

carbonsäure, die Derrissäure ($C_{23}H_{24}O_8$, XIV)²³; Rotenonon (XIII) nimmt bei derselben Behandlung aber nur 1 Mol. Wasser auf und liefert eine andere Oxy-carbonsäure, die Rotenononsäure ($C_{23}H_{22}O_8$, XV)²⁴.

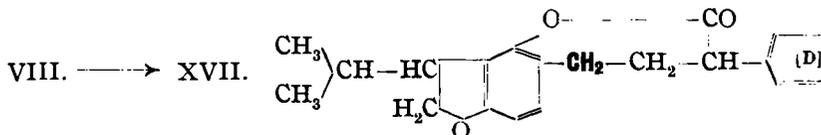


Durch Oxydation mit H_2O_2 nach La Forge²⁵ bzw. mit $KMnO_4$ nach unseren früheren Beobachtungen²⁶ entsteht aus der Derrissäure (XIV) die Derrssäure ($C_{12}H_{14}O_7$, V) bzw. die Rissäure ($C_{11}H_{12}O_7$, XVI). Kürzlich haben wir nun aus der Derrissäure (XIV) durch sehr vorsichtige Oxydation mit $KMnO_4$, neben Derrssäure (V) und Rissäure (XVI), noch die Tubasäure (III) gewonnen; die Oxydation der Derrissäure dürfte daher in verschiedenen Richtungen verlaufen:



Dehydro-rotenon (XII)²⁷, Rotenonon (XIII)²⁸, Derrissäure (XIV)²⁷ und Rotenononsäure (XV) ergeben bei der Kalischmelze sämtlich die Rotensäure (IV).

Reduktion des Rotenons: Bei der katalytischen Hydrierung entsteht aus Rotenon (VI), wie oben erwähnt wurde, das Dihydro-rotenon (VIII), welches durch weitere Hydrierung das Dihydro-desoxy-rotenon ($C_{23}H_{26}O_5$, XVII)²⁹ liefert.



²³) A. Butenandt, A. **464**, 261 [1928], **477**, 249 [1930]; F. B. La Forge u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1091 [1930]; Takei, Miyajima, Ono, B. **64**, 248 [1931].

²⁴) Biochem. Ztschr. **157**, 6 [1925]; A. Butenandt, A. **464**, 258 [1928].

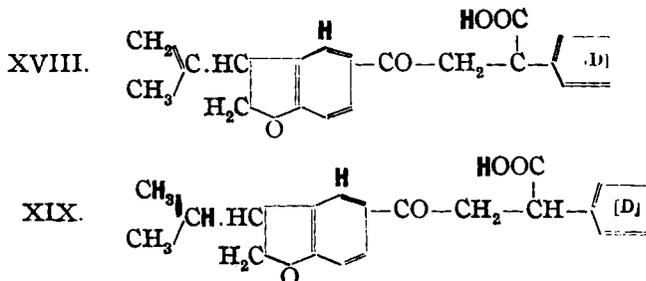
²⁵) F. B. La Forge u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1093, 2878, 3606 [1930]; B. **64**, 248 [1931].

²⁶) H. L. Haller u. F. B. La Forge, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4509 [1930].

²⁷) Biochem. Ztschr. A. **157**, 6 [1925].

²⁸) A. Butenandt, A. **464**, 256 [1928].

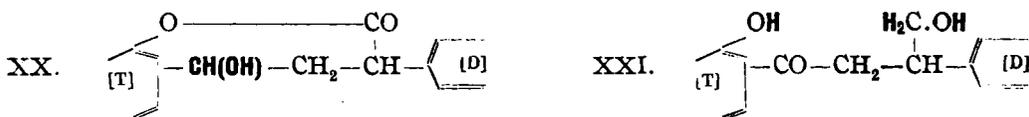
Neben dem Dihydro-rotenon (VIII) treten aber, besonders, wenn als Katalysator Platinschwarz verwendet wird, noch zwei Nebenprodukte auf, die Säure-Natur besitzen³⁰⁾. Das eine von diesen ist ein Isomeres des Dihydro-rotenons, das La Forge Rotenonsäure (C₂₃H₂₄O₆, XVIII) genannt hat, das andere ist die Dihydro-rotenonsäure (C₂₃H₂₆O₆, XIX), die auch bei einer Hydrierung des Rotenons (VI) in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung entsteht³¹⁾.



Fälle dieser Art³²⁾, in welchen durch katalytische Hydrierung ein Lactonring aufgespalten und eine Säure gebildet wird, sind nicht selten.

Da die Rotenonsäure (XVIII) keinen Tubasäure-Rest enthält, ergibt sie bei der Kali-Schmelze, wie La Forge³³⁾ beobachtet hat, keine Rotensäure (IV). Die Dihydro-rotenonsäure (XIX) soll bei der Kali-Schmelze keine Dihydro-tubasäure, sondern Desoxy-dihydro-tubasäure³⁴⁾ liefern.

Wird Rotenon (VI) mit Alkali und Zink in alkohol. Lösung behandelt, so liefert es Rotenol (C₂₃H₂₄O₆, XX)³⁵⁾, indem sein Carbonyl zu einer sekundären Alkoholgruppe reduziert wird.



Bei dieser Reaktion hat Butenandt³⁶⁾ als Nebenprodukt einen gelb gefärbten, Derritol genannten Stoff gewonnen. Nach ihm und auch nach La Forge³⁷⁾ besitzt Derritol die Formel C₂₁H₂₂O, enthält mithin 2 C-Atome weniger als Rotenon (C₂₃H₂₂O₆) selbst. Nach unserer oben gegebenen Konstitutionsformel für das Rotenon (VI) ist ein Derivat wie das Derritol von Butenandt und La Forge schwer anzunehmen. Derritol liefert bei der

³⁰⁾ F. B. La Forge u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2575—2576 [1929].

³¹⁾ A. Butenandt, A. **464**, 256 [1928].

³²⁾ W. Borsche u. W. Peitzsch, B. **62**, 368 [1929]; C. Mannich u. A. Butz, B. **62**, 461 [1929].

³³⁾ H. L. Haller u. F. B. La Forge, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4509 [1930].

³⁴⁾ T. Kariyone, S. Kondo u. K. Makabe, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 675 [1928].

³⁵⁾ A. Butenandt, A. **464**, 258 [1928].

³⁶⁾ A. Butenandt, A. **464**, 259 [1928].

³⁷⁾ F. B. La Forge u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1088 [1930].

Kali-Schmelze, wie La Forge³⁸⁾ mitgeteilt hat, die Rotensäure. Wir haben dieselbe Erfahrung gemacht und außerdem aus Derritol durch vorsichtige Oxydation mit KMnO_4 die Tubasäure gewonnen. Auf Grund dieser Tatsachen möchten wir glauben, daß Derritol den Tubasäure-Rest enthält und sich angesichts seiner Entstehungsweise aus Rotenon durch die Formel XXI ($\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6$) ausdrücken läßt. Da wir zur Zeit über Derritol arbeiten, hoffen wir, in der nächsten Mitteilung nähere Aufklärung über diese Substanz, ihre Derivate und Abbauprodukte geben zu können.

Die α - und β -Hydroxy-rotenonsäure von La Forge: In jüngster Zeit haben La Forge und Smith³⁹⁾ viele interessante Derivate des Dehydro-rotenons (XII) und der Rotensäure (XVIII) dargestellt. Unserer Anschauung nach besitzt die α -Reihe der Hydroxy-säure eine dem Carbonyl benachbarte sekundäre OH-Gruppe, wie das Rotenolon (XI), die β -Reihe aber enthält eine tertiäre OH-Gruppe, wie die Derrissäure; daher geht die Abspaltung von Wasser, wie die betr. Versuche zeigten, bei den Hydroxy-säuren der α -Reihe sehr leicht vor sich, bei der β -Reihe dagegen nicht. Auf Grund ihrer neuesten Arbeit⁴⁰⁾ glauben La Forge und Haller, daß die Tubasäure ein sekundäres Abbauprodukt des Rotenons bei der Verseifung sei und vielleicht im Derritol und auch im Rotenon der Tubasäure-Rest (the nucleus of tubaic acid) nicht vorhanden sei. In diesem Punkt unterscheidet sich ihre Anschauung ziemlich weitgehend von der unseren.

Beschreibung der Versuche.

Iso-rotenon-iso-oxim: 1 g Iso-rotenon (VII) wurde in 50 ccm Alkohol mit 0.9 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 1 g NaOH in 1 ccm Wasser am Rückflußkühler 4 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure schwach angesäuert und bis auf 20 ccm eingedampft, das abgeschiedene Kochsalz abfiltriert und das Filtrat in Eiswasser aufbewahrt. Nach einigen Stdn. krystallisierten seidenglänzende Schuppen aus, die, aus Alkohol umgelöst, bei 192° schmolzen. Ausbeute 0.2 g. Die alkohol. Lösung dieser Substanz gibt mit FeCl_3 , ebenso wie Rotensäure (IV), eine tief blauviolette Färbung.

9.895 5.587 mg Sbst.: 0.293 ccm N (12.5°, 764.7 mm), 0.154 ccm N (12.0° 764.5 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$. Ber. N 3.42. Gef. N 3.45, 3.49.

Das Iso-rotenon-oxim⁴¹⁾, das aus Iso-rotenon in essigsaurer Lösung hergestellt wird, schmilzt bei 230° und gibt mit FeCl_3 keine Farbenreaktion.

Oxydation des Dehydro-rotenons (XII): Als das Dehydro-rotenon (2 g mit CrO_3 in kochendem Eisessig, wie das Rotenon (VI)²²⁾, behandelt wurde, ergab es Rotenonon (XIII). Ausbeute 0.2 g. Schmp. 298° (Mischprobe).

Oxydation der Derrissäure (XIV): 5 g der Säure wurden in 100 ccm 1-proz. KOH gelöst und unter mechanischem Umrühren gekocht; in diese Lösung wurden 15 g KMnO_4 in 800 ccm Wasser innerhalb 2 Stdn. eingetropft. Die vom Braunstein abfiltrierte alkalische Lösung wurde auf dem Wasserbade bis auf etwa 300 ccm eingedampft, abgekühlt und mit verd. H_2SO_4

³⁸⁾ F. B. La Forge u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2482 [1930].

³⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3609 [1930].

⁴⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4509 [1930].

⁴¹⁾ B. 61, 1005 [1928].

angesäuert, worauf sich eine braune, amorphe Fällung abschied, die in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Petroläther extrahiert. Aus diesem Auszug schieden sich feine Nadeln ab, die bei 128° schmolzen (Mischprobe mit der Tubasäure, III).

Das von der Tubasäure-Fraktion abgetrennte saure Filtrat wurde mit verd. Kalilauge neutralisiert und bis auf etwa 10 ccm eingedampft. Als der Rückstand stark angesäuert wurde, schied sich wieder eine amorphe Fällung ab, aus der durch Umkrystallisation aus Methanol zuerst Rissäure (XVI) und dann Derrsäure (V) gewonnen wurde. Ausbeute an Rissäure 0.2 g, an Derrsäure 0.1 g. Schmp. 255° bzw. 171° (Mischprobe)¹⁾.

Kali-Schmelze der Rotenononsäure (XV): Wie früher mitgeteilt wurde^{2b)}, liefert Rotenonon (XIII) bei der Kali-Schmelze die Rotensäure (IV). Wir haben nun beobachtet, daß die Rotenononsäure bei der gleichen Behandlung dasselbe Resultat ergibt.

Oxydation des Derritols (XXI): 2 g Derritol wurden in 100 ccm 1-proz. KOH gelöst und unter stetem Umrühren gekocht; diese Lösung wurde mit 4 g KMnO_4 in 300 ccm Wasser innerhalb 2 Stdn. tropfenweise versetzt. Wenn dann das vom Braunstein abgetrennte Filtrat angesäuert wurde, schied sich eine amorphe Fällung ab, die in Äther aufgenommen und aus Petroläther in Nadeln krystallisiert erhalten wurde. Ausbeute 0.02 g. Schmp. 128° (Mischprobe mit Tubasäure). Die von der Tubasäure-Fraktion abfiltrierte saure Lösung wurde mit verd. Kalilauge neutralisiert und auf dem Wasserbade bis auf etwa 20 ccm eingengt. Der Rückstand wurde wieder stark angesäuert und abfiltriert. Wurde das so gewonnene klare Filtrat nunmehr mit Äther extrahiert und der Äther abgedampft, so blieben einige Krystalle zurück. Diese schmolzen bei 199° und gaben in wäßriger Lösung mit FeCl_3 eine violette Färbung. Über diese neue Säure werden wir in der nächsten Mitteilung ausführlicher berichten.

152. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Über den Abbau des Brucidins zum Dioxo-nucidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$, und Apo-nucidin, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. (Über Strychnos-Alkaloide, LIX. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. März 1931.)

Es war zu erwarten, daß das Brucidin, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$, durch Chromsäure ebenso wie das Strychnidin zu 2.3-Dioxo-nucidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$, oxydiert werden würde. Bei der festgelegten Beziehung¹⁾ von Strychnin und Brucin war dieser Nachweis nicht weiter wichtig, und wenn wir den Versuch trotzdem ausführten, dann deshalb, weil der aromatische Kern des Brucins leichter angegriffen wird und so eine bessere Ausbeute an Dioxo-nucidin zu erhoffen war. In der Tat gewann man 38–48% d. Th. an dieser Base, also 3–4-mal so viel als aus Strychnidin²⁾. Bei Verwendung des rohen Brucidins war allerdings das Produkt (38%) dunkelrot und mußte als Perchlorat mit Tierkohle entfärbt werden; auch beim weiteren Abbau verschwand die Farbe. Die umkrystallisierte Base lieferte hingegen wie sonst ein gelbliches Dioxo-nucidin (48%).

¹⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. **62**, 2176 [1929].

²⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. **62**, 1045 [1929].