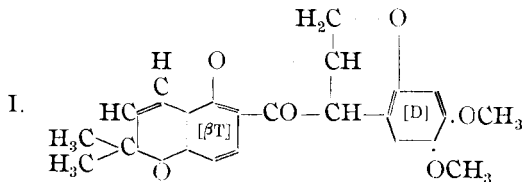


371. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ono: Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, XI. Mitteil.¹⁾: Rotenonharz. Quantitative Bestimmung des Rotenons und des Deguelins im Rotenonharz.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]
(Eingegangen am 1. November 1933.)

Die physiologische Wirkung des harzigen Begleitstoffes des krystallinischen Rotenons aus dem Derris-Extrakt, des sog. Rotenonharzes, auf die Tiere ist ungefähr die gleiche wie die des Rotenons selbst. Aus diesem Harz sind bis heute, außer Rotenon, noch mehrere krystallinische Stoffe isoliert worden: das Deguelin²⁾, Dehydro-rotenon, Dehydro-deguelin³⁾, Tephrosin⁴⁾, *iso*-Tephrosin³⁾ und Toxicarol⁵⁾. Von diesen krystallinischen Bestandteilen besitzen nur Rotenon und Deguelin eine Giftwirkung auf Tiere, während die anderen Körper in diesem Sinne fast bedeutungslos sind. Überdies gehören nach unseren neuen Beobachtungen Dehydro-rotenon, Dehydro-deguelin, Tephrosin und *iso*-Tephrosin nicht zu den eigentlichen Bestandteilen der Derriswurzel, sondern werden erst bei der Isolierung durch Alkali-Behandlung des Rohstoffs sekundär aus dem Rotenon oder Deguelin gebildet.

Nach Clark²⁾ ist Deguelin ein Isomeres des Rotenons, das dem Rotenon sehr nahe steht, es enthält nämlich an der Stelle des Tubasäure-Restes des Rotenons den β -Tubasäure-Rest ($[\beta T]$), wie Schema I zeigt.



Da in dem β -Tubasäure-Rest ($[\beta T]$) des Deguelins das asymmetrische Kohlenstoffatom, das im Tubasäure-Rest des Rotenons stark optisch aktiv wirkt, nicht mehr vorhanden ist, dreht Deguelin polarisiertes Licht nur schwach nach links ($[\alpha]_D^{20} = -23.22^0$)⁶⁾. Deguelin liefert bei der katalytischen Hydrierung leicht Dihydro-deguelin, $C_{23}H_{24}O_6$, das mit dem aus Rotenon über das *iso*-Dihydro-rotenon¹⁾ gewonnenen β -Dihydro-rotenon identisch ist. Deguelin erfährt Umwandlungen, die fast alle denen des Rotenons analog sind, man kann aber als einzige wichtige Ausnahme auf die *iso*-Dihydro-Umwandlung¹⁾ des Rotenons aufmerksam machen. β -Tubasäure, $C_{12}H_{12}O_4$, die bisher in freiem Zustand nicht bekannt war, haben wir kürzlich aus De-

¹⁾ X. Mitteil.: B. **66**, 479 [1933].

²⁾ Clark, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2461 [1930], **53**, 313 [1931].

³⁾ Clark u. Claborn, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4454 [1932].

⁴⁾ Hanriot, Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 150 [1907]; Clark, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 729 [1931].

⁵⁾ Clark, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2461 [1930].

⁶⁾ Clark konnte nur optisch inaktives Deguelin isolieren, da er stets alkohol. Alkali benutzt hat.

deguelin durch Verseifen gewonnen. Sie schmilzt bei 161° und gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Bei katalytischer Hydrierung geht β -Tubasäure in die bei 170° schmelzende Dihydro- β -tubasäure, $C_{12}H_{14}O_4$, über, welche mit der aus dem β -Dihydro-rotenon erhaltenen β -Dihydro-tubasäure identisch ist.

Über die physiologische Wirkung des Deguelins, sowie des Rotenonharzes wurden Versuche von verschiedenen Forschern ausgeführt, deren Ergebnisse aber miteinander nicht übereinstimmen. Nach unseren neuen Untersuchungen wirkt Deguelin gegen den Schlammbeißer (*Cobitis fossilis*) bei Konzentrationen von 0.02—0.002 % ungefähr halb so stark wie das Rotenon, während es bei Konzentrationen von 0.001—0.0001 % viel schwächer als Rotenon wirkt; bei diesen Verdünnungen ist die Giftigkeit ungefähr 10 bis 15-mal schwächer als die des Rotenons. Rotenonharz zeigt bei hohen Konzentrationen ungefähr dieselbe Giftwirkung wie Rotenon selbst, beim Verdünnen verliert es aber seine Aktivität viel schneller als das Rotenon.

Quantitative Bestimmung des Rotenons und des Deguelins im Rotenonharz.

Wie bekannt⁷⁾, kann man das Rotenon ziemlich leicht aus dem Derris-Extrakt teilweise krystallinisch isolieren, aber die Bestimmung des im Rotenonharz enthaltenen Rotenons und Deguelins ist bis heute noch niemand gelungen. Wie wir in unserer X. Mittel.¹⁾ berichtet haben, wird Rotenon unter gewissen Reaktions-Bedingungen über Rotenolon I und II quantitativ zum Dehydro-rotenon oxydiert. Bei derselben Behandlung erleidet Deguelin eine ganz analoge Oxydation wie das Rotenon und wandelt sich über Deguelinol I und II in das Dehydro-deguelin um. Dehydro-rotenon und Dehydro-deguelin sind äußerst leicht krystallisierbar und in verschiedenen Mitteln sehr schwer löslich. Wir haben diese eigenartige Oxydations-Reaktion des Rotenons und des Deguelins auf Rotenonharz angewendet und durch wiederholte Versuche brauchbare Bedingungen für die Bestimmung der beiden Stoffe im Rotenonharz ermittelt. Bei diesem Oxydations-Verfahren werden Rotenon und Deguelin aus Rotenonharz quantitativ als ein Gemisch ihrer Dehydro-Derivate gewonnen. Zur Trennung dieser beiden Komponenten aus dem Dehydro-Gemisch haben wir das *iso*-Dihydro-Verfahren¹⁾ benutzt. Dabei erfährt nur das Dehydro-rotenon diese *iso*-Dihydro-Reaktion und wandelt sich quantitativ in das alkali-lösliche *iso*-Dihydro-dehydro-rotenon um, wobei Dehydro-deguelin unverändert bleibt. Aus diesem Reaktionsprodukt konnten wir durch Alkali-Behandlung das *iso*-Dihydro-dehydro-rotenon und das Dehydro-deguelin ohne Mühe getrennt gewinnen.

Unter Benutzung dieser zwei neuen, eigentümlichen Reaktionen von Rotenon und Deguelin in einer geeigneten Kombination, konnten wir den Gehalt dieser beiden wichtigen Bestandteile des Rotenonharzes quantitativ bestimmen. In dieser Weise haben wir Rotenon und Deguelin in sieben verschiedenen Proben von Derriswurzeln analysiert:

⁷⁾ I. Mittel.: Biochem. Ztschr. **157**, 1 [1925]; vergl. auch G. Klein, Handbuch d. Pflanzen-Analyse, Bd. IV, 831 [1933].

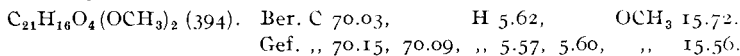
Tabelle I.

Nummer d. Proben	1	2	3	4	5	6	7
Gesamt-Äther-Extrakt	% 24.22	22.26	22.86	22.43	21.70	13.67	15.14
Krystall. Rotenon	% 6.58	6.38	4.55	0.56	0.40	0.25	0
Rotenonharz	% 17.64	15.88	18.31	21.87	21.30	13.42	15.14
Rotenolon u. Deguelinol in Rotenonharz.....	% 0.58	0.39	0.47	0	0.21	0	0
Rotenon in Rotenonharz	% 1.17	0.52	2.13	4.74	3.04	1.05	0.97
Deguelin in Rotenonharz	% 8.64	8.25	7.56	8.44	9.63	3.70	3.90
Gesamt-Rotenon	% 7.75	6.90	6.68	5.30	3.44	1.30	0.97
Gesamt-Deguelin	% 8.64	8.25	7.56	8.44	9.63	3.70	3.90

Beschreibung der Versuche.

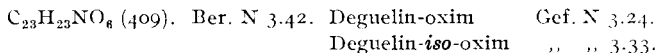
l- und *d, l*-Deguelin.

300 g Rotenonharz wurden in 1500 ccm Äther gelöst, mit 500 ccm NaOH (2-proz.) 2-mal ausgeschüttelt, dann mit verd. H₂SO₄ und Wasser ausgewaschen und über Glaubersalz aufbewahrt. Nach 1 Tage schieden sich aus diesem schwach gelb-braunen, äther. Auszug fast farblose Nadeln ab, die abfiltriert wurden. Roh-Ausbeute 50 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das rohe Deguelin von dem beigemengten Rotenon befreit, worauf es bei 166° konstant schmolz. Ausbeute 15 g. Das reine Deguelin ist fast farblos, sieht aber als Masse schwach grünlich aus. Ein Gemisch von Deguelin und Rotenon (Schmp. 163°) schmilzt bei 140–150°. *l*-Deguelin: $[\alpha]_D^{25} = -23.22^{\circ}$ (in Benzol).



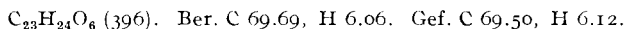
Wenn man das rohe Deguelin, das Gemisch von Deguelin und Rotenon, in alkohol. Alkali mit Pd-BaSO₄ katalytisch hydriert (*iso*-Dihydro-Reaktion) und aus dem Reaktionsprodukt den alkali-löslichen Anteil abtrennt, so kann man leichter und mit guter Ausbeute reines Deguelin vom Schmp. 166° gewinnen, das aber optisch inaktiv ist.

Deguelin-oxim⁸⁾: Schmp. 220°; Deguelin-*iso*-oxim⁸⁾: Schmp. 149°.



Deguelin-*iso*-oxim gibt mit FeCl₃ eine tief blaue Färbung, Deguelin-oxim dagegen bleibt ungefärbt.

Dihydro-deguelin: 1 g Deguelin wurde in 60 ccm Essigester gelöst, mit 2 g Pd-BaSO₄ versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Aus dem Reaktionsprodukt wurden durch Umlösen aus Methanol farblose Blättchen gewonnen. Schmp. 170°. Ausbeute 0.7 g.



Dihydro-deguelin ist mit dem aus *iso*-Dihydro-rotenon durch Behandeln mit konz. H₂SO₄ gewonnenen β-Dihydro-rotenon von Clark identisch (Mischprobe).

Als Deguelin in alkohol. Alkali mit wenig Pd-BaSO₄ katalytisch hydriert wurde, nahm es keinen Wasserstoff auf und lieferte keine alkali-löslichen Produkte; es verhielt sich also in dieser Hinsicht ganz anders als Rotenon.

⁸⁾ vergl. VII. Mitteil.: B. 64, 1000 [1931].

Deguelinol I und II (Tephrosin und *iso*-Tephrosin).

Nach unserem Verfahren zur Darstellung von Rotenolon¹⁾ aus Rotenon verarbeiteten wir nunmehr auch das Deguelin; dabei schied sich aus dem Reaktionsprodukt zuerst Deguelinol II und dann Deguelinol I ab. Die Deguelinole sind anscheinend viel leichter krystallisierbar und isolierbar als die Rotenolone. Deguelinol I schmilzt bei 197⁰, Deguelinol II bei 251⁰.

$C_{23}H_{22}O_7$ (410). Ber. C 67.31, H 5.36.

Deguelinol I. Gef. „ 67.34. „ 5.24.

Deguelinol II. „ „ 67.47. „ 5.29.

Diese beiden Deguelinole sind sicher mit dem Tephrosin (Schmp. 197⁰) bzw. *iso*-Tephrosin (Schmp. 251⁰) von Clark³⁾⁴⁾ identisch; die beiden letzteren Stoffe wurden aber bis jetzt nur aus dem Rotenonharz als Naturstoffe gewonnen.

Dehydro-deguelin und Deguelinsäure.

Die Deguelinole I und II liefern beim Behandeln mit alkohol. H_2SO_4 unter Verlust von 1 Mol. Wasser quantitativ Dehydro-deguelin vom Schmp. 227⁰. Nach Clark³⁾⁴⁾ ergeben Tephrosin und *iso*-Tephrosin dasselbe Derivat.

$C_{23}H_{20}O_6$ (392). Ber. C 70.37, H 5.15. Gef. C 70.16, H 5.03.

Wird Dehydro-deguelin mit alkohol. KOH gekocht, dann geht es unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Deguelinsäure über, die ein mit der Derrissäure der Rotenon-Reihe analoges Derivat ist. Schmp. 177⁰.

$C_{23}H_{24}O_8$ (428). Ber. C 64.45, H 5.65. Gef. C 64.40, H 5.70.

 β -Tubasäure.

Nach unserer Vorschrift⁹⁾, nach der Tubasäure aus Rotenon hergestellt wurde, haben wir Deguelin verseift, wobei β -Tubasäure in einer schlechteren Ausbeute als Tubasäure entstand; 5 g Deguelin lieferten nämlich nur 0.4 g β -Tubasäure in rohem Zustand. Nach wiederholtem Umlösen aus einem Gemisch von Methanol und Wasser (1:3 Vol.) schmilzt die β -Tubasäure bei 161⁰; ihre alkohol. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv violette Färbung.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220). Ber. C 65.45, H 5.40. Gef. C 65.44, H 5.90.

Dihydro- β -tubasäure: 0.1 g β -Tubasäure wurde in 30 ccm Essigester gelöst, mit 0.2 g Pd-BaSO₄ versetzt und katalytisch hydriert. Die Dihydro- β -tubasäure krystallisiert aus einem Gemisch von Methanol und Wasser (1:3 Vol.) in farblosen Nadeln und schmilzt bei 170⁰. Ausbeute 0.08 g. Sie färbt sich in alkohol. Lösung mit $FeCl_3$ rot-violett.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222). Ber. C 64.86, H 6.30. Gef. C 64.70, H 6.55.

Aus dem oben erwähnten β -Dihydro-rotenon hatten wir durch Verseifen β -Dihydro-tubasäure vom Schmp. 170⁰ gewonnen, die sich als

9) III. Mitteil.: B. 62, 3030 [1929].

mit der soeben beschriebenen Dihydro- β -tubasäure identisch erwies (Mischprobe)¹⁰⁾.

Physiologische Wirkung von Rotenon, Deguelin und Rotenonharz auf den Schlammbeißer.

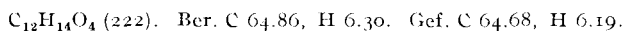
Je 0.2 g wurden in 8 g Aceton gelöst, die Aceton-Lösung zunächst unter Umrühren in 300 ccm Wasser, das 4 g Gummi arabicum enthielt, eingegossen und dann mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt; in dieser Weise wurden also 0.02-proz. kolloidale Lösungen aller drei Stoffe hergestellt. Aus diesen Stamm-Lösungen wurden Versuchs-Lösungen verschiedener Konzentration je nach Wunsch durch Verdünnen mit Leitungswasser bereitet. Die Zimmer-Temperatur während der Versuchs-Zeit (von Anfang Juli bis Anfang September) betrug 30–32°, die Wasser-Temperatur war stets 1–1.5° niedriger. Die Schlammbeißer wogen 4–6 g. Die Fische wurden einzeln in Erlenmeyer-Kolben von 300 ccm, die je 100 ccm Versuchs-Lösung enthielten, untergebracht, worauf ihre Lebensdauer in den Lösungen beobachtet wurde. Da die Lebensdauer der einzelnen Fische ziemlich verschieden war, haben wir Durchschnitts-Werte von je 10 Versuchen, die gleichzeitig ausgeführt wurden, unseren Resultaten zugrunde gelegt.

Tabelle II: Ergebnisse bei höheren Konzentrationen der Versuchs-Lösungen (Zimmer-Temperatur 30°, Wasser-Temperatur 29°).

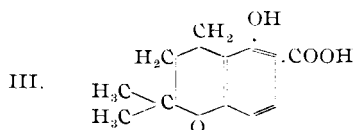
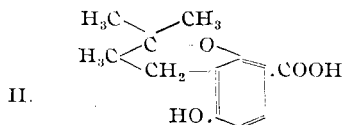
Rotenon		<i>l</i> -Deguelin		<i>d,l</i> -Deguelin	
Konzen- trat. in %	Lebensdauer Min.	Konzen- trat. in %	Lebensdauer Min.	Konzen- trat. in %	Lebensdauer Min.
0.01	43	0.02	50	0.02	48
0.005	60	0.01	56	0.01	56
0.0025	63	0.005	74	0.005	68
0.00125	65	0.0025	76	0.0025	71

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß bei den obigen Konzentrationen *l*- und *d,l*-Deguelin nur ungefähr halb so giftig sind wie Rotenon.

¹⁰⁾ Wenn man aber freie *iso*-Dihydro-tubasäure (VIII. Mitteil.: B. 65, 280 1932) mit konz. H₂SO₄ behandelt, entsteht die erwartete β -Dihydro-tubasäure nicht, sondern ein bei 193° schmelzendes Isomeres, die *iso*- β -Dihydro-tubasäure.



Da diese *iso*- β -Dihydro-tubasäure mit FeCl₃ keine Farbenreaktion gibt, kann ihre Konstitution im Vergleich zur β -Dihydro-tubasäure (oder Dihydro- β -tubasäure) mittels der Schemata II bzw. III erklärt werden.



Eine ganz analoge Reaktion geht auch beim Behandeln der *iso*-Dihydro-derrissäure mit konz. H₂SO₄ vor sich, wobei nicht β -Dihydro-derrissäure (Schmp. 148°), sondern ihr Isomeres, die *iso*- β -Dihydro-derrissäure, vom Schmp. 189° entsteht, die sich mit FeCl₃ ebenfalls kaum färbt.

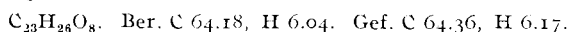


Tabelle III: Gift-Wirkung von Rotenon-Deguelin-Gemischen. Da die Wirkung des Deguelins nur halb so stark ist wie die des Rotenons, wurde im Gemisch an Stelle von Rotenon die doppelte Menge Deguelin genommen (Zimmer-Temperatur 30°, Wasser-Temperatur 29°).

Rotenon (Stammlösung: 0.2 g im l)		Gemisch (Stammlösung: 0.1 g Rotenon u. 0.2 g Deguelin in 1 l)	
Konzentration	Lebensdauer	Konzentration	Lebensdauer
trat. in %	Min.	trat. in % (als Rotenon)	Min.
0.005	60	0.005	60
0.0025	71	0.0025	70
0.00125	79	0.00125	78

Diese Versuche zeigen, daß Deguelin auch im Gemisch mit Rotenon nur ungefähr halb so giftig ist wie letzteres.

Tabelle IV: Ergebnisse bei niedrigen Konzentrationen der Versuchs-Lösungen (Zimmer-Temperatur 31°, Wasser-Temperatur 30°).

Rotenon		<i>l</i> -Deguelin		<i>d,l</i> -Deguelin	
Konzentration	Lebensdauer	Konzentration	Lebensdauer	Konzentration	Lebensdauer
trat. in %	Min.	trat. in %	Min.	trat. in %	Min.
0.0008	59	0.008	65	0.008	67
0.0004	74	0.004	81	0.004	75
0.0002	70	0.002	82	0.002	93
0.0001	82	0.001	99	0.001	103

Hiernach zeigen *l*-, wie auch *d,l*-Deguelin bei diesen niedrigen Konzentrationen nur ungefähr $\frac{1}{10}$ (oder noch weniger) der Toxizität des Rotenons.

Tabelle V: Toxizität von Rotenon, Rotenonharz und künstlichem Rotenonharz. Da unser Rotenonharz nach der neuen Bestimmungsmethode aus 17.3% Rotenon, 40.5% Deguelin und 42.2% nicht krystallisierbarem Harz bestand, haben wir durch Mischen von 17.3% Rotenon, 40.5% Deguelin und 42.2% käuflichem Kolophonium ein künstliches Rotenonharz hergestellt und seine Toxizität mit der von natürlichem Harz verglichen (Zimmer-Temperatur 29°, Wasser-Temperatur 28°).

Konzentration	Lebensdauer, Min.		
	Rotenon natürl.	Rotenonharz künstl.	Rotenonharz
0.005	60	64	60
0.0025	79	98	91
0.00125	86	113	95

Aus diesen Resultaten läßt sich schließen, daß bei höheren Konzentrationen natürliches und künstliches Rotenonharz ungefähr dieselbe Giftwirkung wie Rotenon selbst ausüben. Ihre Toxizität nimmt aber beim Verdünnen viel schneller ab als die des Rotenons; ferner übt der nicht krystallisierbare Bestandteil des Rotenonharzes keine stärkere physiologische Wirkung aus als gewöhnliches Kolophonium. Nach unseren Kontrollversuchen war Kolophonium für Schlammbeißer nicht besonders giftig.

Bei der praktischen Verwendung als Insektizid benutzt man den Derris-Extrakt meistens in einer Konzentration von rund 0.005% Rotenon und auch rund 0.005% Deguelin; bei dieser hohen Konzentration ist also die giftige Wirkung des Deguelins ungefähr halb so stark wie die des Rotenons.

Quantitative Bestimmung des Rotenons und Deguelins im
Rotenonharz.

Oxydations-Verfahren: 5 g Rotenonharz wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 3 g alkohol. NaOH (5-proz.) versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. ein Sauerstoff-Strom (150 ccm pro Min.) eingelassen; nimmt man statt Sauerstoff Luft, so dauert die Oxydation 1.5–2 Stdn. Das Reaktionsprodukt wurde mit 15 g alkohol. H_2SO_4 (50-proz.) stark angesäuert; dann wurden etwa 130 ccm Alkohol gleich auf dem Wasserbade abdestilliert. Dabei schieden sich manchmal gelbe, feine Krystalle ab; dies dauerte etwa $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler noch 1 Stde. gekocht, wonach die Reaktion abgeschlossen war. Das Gemisch wurde mit 500 ccm Wasser versetzt und mit 200 ccm Äther im Scheidetrichter stark geschüttelt, wobei die aus dem Rotenon und Deguelin gebildeten Dehydro-Derivate sich weder im Äther, noch im Wasser lösten, sondern als feine, gelbe Nadeln in der Äther-Schicht schwebten. Die anderen Begleitstoffe lösten sich zum großen Teil in Äther und teilweise auch in Wasser. Dies Gemisch von Äther, Krystallen und Wasser wurde mittels einer Nutsche abfiltriert. Die braungelben Krystalle wurden mit 10 ccm Methanol nachgewaschen, wonach sie wie glänzende, hellgelbe Nadeln aussahen; sie wurden bei 100^0 getrocknet und dann gewogen. Die Ausbeute an diesem Gemisch der beiden Dehydro-Derivate war fast immer die gleiche, trotzdem die Reaktions-Bedingungen etwas verändert wurden. Der Schmp. des Gemisches lag bei $200-215^0$. Aus dem ätherischen Filtrat wurde noch eine kleine Menge des Dehydro-Gemisches gewonnen.

Tabelle VI enthält die Ergebnisse des Dehydro-Verfahrens bei einigen Versuchen.

Versuch Nr.	Rotenonharz	Dehydro-Gemisch
1	5.00 g	2.47 g
2	5.00 g	2.44 g
3	5.00 g	2.45 g
4	5.00 g	2.33 g
5	5.00 g	0.09 g

Bei Versuch 5 war das Rotenonharz ohne Oxydation mit Sauerstoff gleich mit alkohol. H_2SO_4 gekocht und dann das so gebildete Dehydro-Gemisch gewogen worden; daher gibt dieser Versuch die Menge der Dehydro-Derivate an, die aus den Rotenolenen und Deguelinolen im Rotenonharz gebildet wurden.

Tabelle VII bringt ähnliche Resultate wie Tabelle VI; bei diesen Versuchen wurden aber dem Rotenonharz bekannte Mengen Rotenon oder Deguelin zugefügt.

Versuch Nr.	Rotenonharz	Rotenon od. Deguelin zugefügt	Dehydro-Gemisch	
			Ber.	Gef.
1	5.00 g	0.00 g	2.47 g	2.47 g
6	5.00 g	0.50 g Rotenon	2.97 g	2.89 g
7	5.00 g	0.50 g Deguelin	2.97 g	2.79 g
8	5.00 g	je 0.25 g Rotenon u. Deguelin	2.97 g	2.79 g

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man annehmen, daß bei diesem Verfahren Rotenon und Deguelin im Rotenonharz fast quantitativ zu den entsprechenden Dehydro-Derivaten oxydiert und ohne Verlust abgewogen worden sind.

iso-Dihydro-Verfahren.

Gemische von verschiedenen, bekannten Mengen des Dehydro-rotenons und Dehydro-deguelins wurden, 0,5 g pro Gemisch, zusammen mit 0,5 g Pd-BaSO₄ in 100 ccm Alkohol eingebracht, mit 3 ccm alkohol. NaOH (3-proz.) versetzt und dann in einer Wasserstoff-Atmosphäre 2 Stdn. geschüttelt, wobei eine gewisse Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Bei diesem Verfahren erfährt nur Dehydro-rotenon die *iso*-Dihydro-Umwandlung und geht in Lösung, dagegen bleibt Dehydro-deguelin unverändert und unlöslich. Wenn man daher das Reaktionsgemisch auf einer Nutsche abfiltriert, bleiben das Dehydro-deguelin und Pd-BaSO₄ zurück; das aus dem Dehydro-rotenon entstandene *iso*-Dihydro-dehydro-rotenon löst sich aber im alkalischen Filtrat. Das Dehydro-deguelin wurde durch Extraktion mit Aceton leicht vom Pd-BaSO₄ getrennt und als gelbe Nadeln abgewogen. Das alkalische Filtrat wurde nach dem Abdampfen eines großen Teiles des Alkohols mit H₂SO₄ angesäuert und ausgeäthert, wobei das *iso*-Dihydro-dehydro-rotenon vom Äther leicht gelöst wurde. Aus diesem ätherischen Auszug kann man durch Abdestillieren des Lösungsmittels das *iso*-Dihydro-dehydro-rotenon gewinnen.

Tabelle VIII enthält einige Resultate dieses *iso*-Dihydro-Verfahrens.

Versuch Nr.	Gemisch		Ausbeute	
	Dehydro-rotenon	Dehydro-deguelin	<i>iso</i> -Dihydro-dehydro-rotenon	Dehydro-deguelin
9	0,50 g	0,00 g	0,48 g	0,01 g
10	0,40 g	0,10 g	0,39 g	0,09 g
11	0,30 g	0,20 g	0,29 g	0,20 g
12	0,20 g	0,30 g	0,20 g	0,29 g
13	0,10 g	0,40 g	0,10 g	0,38 g
14	0,00 g	0,50 g	0,04 g	0,46 g

Verwendung der beiden neuen Verfahren zur Analyse der Derriswurzel.

Von jeder Probe wurden 50 g zerkleinerte Wurzeln abgewogen und im Soxhlet-Apparat 8–10 Stdn. mit Äther extrahiert, wobei rotenonreiche Derriswurzeln krystallinisches Rotenon schon im Äther-Behälter ausschieden. Dieser Äther-Auszug wurde auf 100 ccm eingedampft und im Eisschrank 2 Tage aufbewahrt, wobei das ganze Rotenon auskrystallisierte. Dieses krystallinische Rotenon wurde abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und der Rückstand, das Rotenonharz, im Vakuum-Exsiccator vollkommen ätherfrei getrocknet und abgewogen. Aus dem Gesamtbetrag von krystallinischem Rotenon und nicht-krystallinischem Rotenonharz errechneten wir das Gewicht des gesamten Äther-Extraktes in Prozenten, die in Tabelle I zusammengestellt sind. Das Rotenonharz verarbeiteten wir weiter nach den oben näher beschriebenen Bestimmungs-Methoden, und so konnten wir die in Tabelle I gegebenen Analysen-Resultate finden. Es sei hier noch erwähnt, daß wir bei der Berechnung dieser Analysen-Resultate die Molekulargewichte von Rotenon (394), Deguelin (394), Dehydro-Derivaten (392) und *iso*-Dihydro-dehydro-rotenon (394) als gleich eingesetzt haben, da die diesen Zahlen anhaftenden Rechnungsfehler nicht größer sind als die experimentellen Unsicherheiten.