

dem Abfiltrieren vom ausgefallenen Natriumchlorid 1 ccm des Produktes aus der BAEYER-VILLIGER-Reaktion in 25 ccm dieser Hydroxylaminlösung eingetragen. Die Mischung blieb einige Min. stehen, wurde dann 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen mit 0.008 ccm Eisessig versetzt.

*Papierchromatographische Trennung der Hydroxamsäuren:* Die Trennung der Hydroxamsäuren C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> wurde mit einem Octanol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch (3:1:3) entsprechend wie früher unter Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1 absteigend durchgeführt. Die Laufzeit betrug 10 Stdn., die Laufstrecken 30 bis 35 cm. Die Sichtbarmachung erfolgte durch Besprühen mit einer 5-proz. FeCl<sub>3</sub>-Lösung in schwach salzsaurem Äthanol.

### *Infrarotspektren*

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden im Bereich 5000 bis 700/cm in einem von Dr. GEPPERT, Leipzig, erbauten Zweistrahlgerät IR 4 (NaCl-Prisma), im Gebiet 700–400/cm mit dem UR 10 der Firma CARL ZEISS, Jena, (KBr-Prisma), durchgeführt.

Für die Aufnahmen dienten Küvetten mit KBr-Fenster, die Schichtdicke im Frequenzbereich unterhalb 700/cm betrug in allen Fällen 47  $\mu$ .

---

## N. S. NARASIMHAN<sup>1)</sup>

### Konstitution des Nimbins, I

### Natur der funktionellen Gruppen

Aus dem Department of Chemistry, Presidency College, Madras, Indien  
(Eingegangen am 27. Oktober 1958)

Nimbin besitzt die Summenformel C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub> und ist pentacyclisch. Es enthält einen Furanring sowie eine Acetoxy-, eine Methoxy-, zwei Methylester- und eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylgruppe. Eine der Methylestergruppen ist konjugiert zu einer Doppelbindung. Aus Nimbin entsteht nach Reduktion mit Platindioxyd durch Dehydrierung mit Pd/Tierkohle ein Trimethyl-naphthalin.

Nimbin<sup>2,3)</sup>, der Hauptbitterstoff von *Melia indica*, konnte aus verschiedenen Teilen dieser Pflanze isoliert werden. Von C. MITRA<sup>4)</sup> wurde kürzlich die Struktur des Nimbins eingehend untersucht und die Konstitution I vorgeschlagen (s. nächste Seite).

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns ebenfalls mit der Struktur des Nimbins<sup>5)</sup>. Unsere Untersuchungen über die funktionellen Gruppen, die Ringstruktur sowie andere

---

1) Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, University of Poona, Poona, Indien.

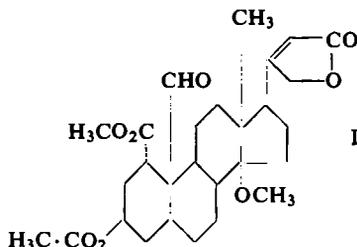
2) S. SIDDIQUI, *Current Sci.* **11**, 278 [1942]; *C. A.* **37**, 723 [1943].

3) C. MITRA, *J. sci. industr. Res.* **15 B**, 425 [1956]; *C. A.* **51**, 3932 [1957].

4) C. MITRA, *J. sci. industr. Res.* **16 B**, 477 [1957]; *C. A.* **52**, 7340 [1958].

5) N. S. NARASIMHAN, *Chem. and Ind.* **1957**, 661.

Eigenschaften des Nimbinmoleküls widersprechen in vieler Hinsicht grundlegend den Ergebnissen der früheren Autoren. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

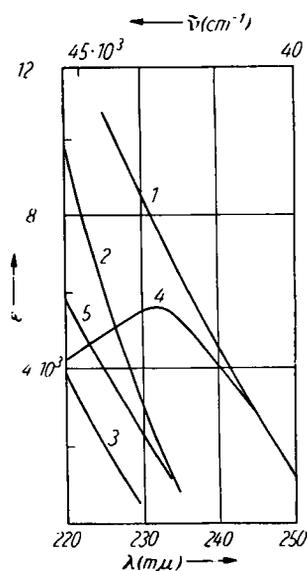


Für Nimbin, Schmp. 205°, wurde auf Grund der Mol.-Gew.-Bestimmung nach RAST die Summenformel  $C_{28}H_{38}O_8 (\pm CH_2)$  ermittelt<sup>3)</sup>. Wir bestimmten das Mol.-Gew. mittels der genaueren Methode der Röntgenstrahlstreuung und kamen so zu der Summenformel  $C_{30}H_{36}O_9$ .

MITRA<sup>3)</sup> nahm für Nimbin die Anwesenheit einer Aldehydgruppe an. Uns gelang jedoch kein in irgendeiner Weise charakteristischer Nachweis einer Aldehydfunktion im Nimbin. Außerdem zeigt das IR-Spektrum des Nimbins in dem für Aldehydgruppen charakteristischen Bereich<sup>6)</sup> um 2700/cm keine Bande. Nimbin gibt jedoch ein Oxim, nicht aber ein Semi-carbazon oder 2.4-Dinitro-phenylhydrazon. Es muß somit die Carbonylfunktion des Nimbins als Ketogruppe vorliegen.

Nimbin kann stufenweise zum Dihydrnimbin ( $C_{30}H_{38}O_9$ , Schmp. 218°) und zum Tetrahydrnimbin ( $C_{30}H_{40}O_9$ , Schmp. 207°) hydriert werden. Aus der Lage der R-Banden im UV-Spektrum des Nimbins ( $\lambda_{max}$  335 m $\mu$ ,  $\epsilon = 54$ ;  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Carbonyl) und des Dihydrnimbins ( $\lambda_{max}$  295 m $\mu$ ,  $\epsilon = 40$ ; unkonjugiertes Carbonyl) geht hervor, daß in der ersten Reduktionsstufe eine zur Ketogruppe konjugierte Doppelbindung hydriert wird.

Die Abbild. zeigt die K-Banden des Nimbins (1), Dihydrnimbins (2) und Tetrahydrnimbins (3) sowie die Subtraktionskurven für Nimbin – Dihydrnimbin (4) und für Dihydrnimbin – Tetrahydrnimbin (5) in Äthanol



UV-Spektren von Nimbin (1), Dihydrnimbin (2), Tetrahydrnimbin (3), ferner Subtraktionskurven für Nimbin – Dihydrnimbin (4) und für Dihydrnimbin – Tetrahydrnimbin (5) in Äthanol

Ketogruppe konjugierte Doppelbindung hydriert wird. Kurve 5 ( $\lambda_{Endabs.}$  220 m $\mu$ ,  $\epsilon = 5763$ ;  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester) steht im Einklang mit der Reduktion

<sup>6)</sup> R. S. RASMUSSEN, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 5, 367 [1948].

einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estergruppe bei der Aufnahme des zweiten Mol. Wasserstoff. Schließlich stimmt das UV-Spektrum des Tetrahydronimbins ( $\lambda_{\text{Endabs.}} 220\text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 3387$ ) überein mit den für andere furanoide Verbindungen, wie Columbin<sup>7)</sup> (205 m $\mu$ , 6200), Vinhaticosäure-methylester<sup>8)</sup> (220 m $\mu$ , 5888) und Vouacapensäure-methylester<sup>8)</sup> (220 m $\mu$ , 5705), beschriebenen Absorptionsdaten.

Katalytische Hydrierung von Nimbin in Methanol mit Platindioxyd bei 4.2 at führte nur zu amorphem Material. Aus dem Reaktionsgemisch konnte keine durch Hydrogenolyse gebildete saure Komponente isoliert werden. Hydrierung in Eisessig ergab dagegen eine Substanz der Summenformel  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_8$ , Schmp. 318–320°. Dasselbe Produkt wurde in wesentlich höheren Ausbeuten aus Tetrahydronimbin erhalten. Im IR-Spektrum zeigt diese Substanz keine einer Hydroxyl- oder Carbonylgruppe entsprechende Bande, hingegen zwei für einen offenkettigen Ester (1726/cm) und ein sechsgliedriges Lacton (1740/cm) charakteristische Banden. Es könnte also bei der Hydrierung in Eisessig die Ketogruppe des Nimbins entweder zur  $-\text{CH}_2-$ Gruppe reduziert worden sein oder aber Reduktion zu  $-\text{CHOH}-$  und anschließend – unter Eliminierung eines Mol. Methanol – Lactonringschluß mit einer benachbarten  $-\text{CO}_2\text{CH}_3-$ Gruppe stattgefunden haben. In diesem Fall müßte im Nimbin selbst die Ketogruppe durch drei C-Atome von der  $-\text{CO}_2\text{CH}_3-$ Gruppe getrennt sein.

Hydrolyse von Nimbin mit methanol. Kalilauge in der Kälte ergibt Nimbsäure,  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_8$ , Zers.-P. 160°, und Essigsäure. Wird die Hydrolyse jedoch unter Erwärmen durchgeführt, so entsteht Nimbinsäure, Zers.-P. 263°, die auch aus Nimbsäure mit heißem Alkali erhalten werden kann.

Nimbsäure gibt beim Behandeln mit Diazomethan Desacetylnimbin,  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_8$ , Schmp. 214°, das durch Acetylierung wieder in Nimbin übergeführt werden kann. Diese Reaktionsfolge bestätigt die Anwesenheit einer Acetoxygruppe im Nimbin und weist weiter darauf hin, daß eine der beiden titrierbaren Gruppen der Nimbsäure (Äquiv.-Gew. 250) eine Carboxylgruppe ist. Die andere Gruppe könnte ein titrierbares Lacton sein. Das ist aber sehr unwahrscheinlich, und aus dem Folgenden geht hervor, daß auch die zweite saure Funktion als Carboxylgruppe vorliegt.

Titrationenversuche in Äthanol/Wasser (1:1) ergaben, daß Nimbsäure zwei titrierbare Gruppen enthält, Nimbin und Desacetylnimbin dagegen keine derartigen Gruppen aufweisen. Läge nun im Nimbin eine Lactongruppe vor, so wäre nicht einzusehen, warum sich diese in der Nimbsäure, nicht aber im Nimbin oder in dem der Nimbsäure noch ähnlicheren Desacetylnimbin titrieren ließe. Die Schlußfolgerung erscheint damit gerechtfertigt, daß Nimbsäure zwei Carboxylgruppen enthält.

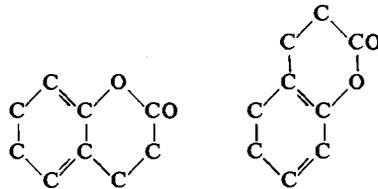
MITRA<sup>4)</sup> nahm für Nimbin das Vorliegen einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Butenolidstruktur an. Uns gelang es jedoch nicht, im Nimbin mit dem Legal-Farbstest einen Butenolidring nachzuweisen. Außerdem besitzen die IR-Spektren des Nimbins (breite Bande zwischen 1745 und 1725/cm, mehr als zwei Estergruppen; Bande bei 1687/cm, konjugiertes Keton; bei 1637/cm, konjugierte Doppelbindung), der Nimbsäure (1713/cm, Carboxyl; 1681/cm, konjugiertes Carbonyl) und des Desacetylnimbins (1733/cm,

<sup>7)</sup> D. H. R. BARTON und DOV ELAD, J. chem. Soc. [London] 1956, 2085.

<sup>8)</sup> F. E. KING, D. H. GODSON und T. J. KING, J. chem. Soc. [London] 1955, 1117.

Ester; 1718/cm, konjugierter Ester; 1690/cm, konjugiertes Carbonyl) keine für ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes fünfgliedriges Lacton charakteristische Bande.

Nimbsäure gibt bei Sublimation i. Vak. unter Verlust je eines Mol. Wasser und Kohlendioxyd eine neutrale Substanz, die Pyronimbsäure  $C_{25}H_{28}O_5$ , Schmp. 263 bis 267°. Diese leichte Decarboxylierbarkeit unter pyrolytischen Bedingungen steht mit dem Vorliegen einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuregruppe in der Nimbsäure im Einklang<sup>9)</sup>. Pyronimbsäure hat noch die Hydroxyl- (Bande bei 3550/cm), aber nicht mehr die Carbonylgruppe (keine Bande bei 1681/cm) der Nimbsäure. Eine bei 1750/cm neu auftretende Bande weist auf das Vorhandensein eines sechsgliedrigen Enol-lactons hin. Damit erfährt die eingangs gezogene Folgerung, daß im Nimbin die Carbonylgruppe durch drei C-Atome von der Methylesterfunktion getrennt ist, eine weitere Stütze. Das UV-Spektrum der Pyronimbsäure besitzt eine Bande bei 280  $m\mu$  ( $\epsilon = 9700$ ), die auf ein homoannulares Dien hinweist. Für die Säure sind damit die beiden folgenden Skelettstrukturen möglich:



Es wurde oben bereits darauf hingewiesen, daß das UV-Spektrum des Tetrahydronimbins mit der Anwesenheit eines Furanrings im Einklang steht. Das IR-Spektrum des Nimbins und aller seiner Derivate zeigt eine schwache Bande bei etwa 1500/cm, die — bei Abwesenheit anderer aromatischer oder Butadienstrukturen — dem Furanring zugeordnet werden kann. Diese Bande tritt auch bei anderen furanoiden Verbindungen auf, wie z. B. Cafestol<sup>10)</sup> (1504/cm), Vinhaticosäure-methylester (1506/cm), Nomilin und Obacunon<sup>11)</sup> (1500/cm). Daß Nimbin tatsächlich einen Furanring enthält, geht auch aus seinem chemischen Verhalten hervor. Nimbin ist sehr empfindlich gegen saure Reagenzien, die Geschwindigkeit seiner Oxydation mit Chromsäure ist analog der des Marrubins<sup>7)</sup>, und es gibt mit Ehrlichs Reagenz einen rosa Farbton. Allerdings konnte ein Addukt mit Maleinsäure-anhydrid nicht erhalten werden.

Bisher konnten nun acht der neun Sauerstoffatome des Nimbins funktionellen Gruppen zugeordnet werden. Das letzte Sauerstoffatom liegt wahrscheinlich in einer Ätherbindung vor. Der für Epoxyde charakteristische Thiosulfattest<sup>12)</sup> fällt beim Nimbin negativ aus. Die Methoxylwerte für Nimbin schwanken ( $OCH_3$  Gef. 12.64, 13.7, 12.2, 15.42). Auf Grund dieser Werte könnte Nimbin zwei oder drei Methoxygruppen enthalten. Da aber Nimbsäure ( $OCH_3$  Gef. 4.89, 6.25) und Nimbinsäure ( $OCH_3$  Gef. 3.63) offensichtlich nur eine Methoxygruppe besitzen, folgt, daß Nimbin — einschließlich der Methylestergruppen — insgesamt drei Methoxygruppen enthält.

9) D. J. CRAM und N. L. ALLINGER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5275 [1956].

10) C. DJERASSI, E. WILFRED, L. VISCO und A. J. LEMIN, J. org. Chemistry **18**, 1449 [1953].

11) F. M. DEAN und T. A. GEISSMAN, J. org. Chemistry **23**, 596 [1958].

12) J. M. ROSS, D. S. TARBELL, W. E. LOVETT und A. D. CROSS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4675 [1956].

Reduktion von Nimbin mit Lithiumaluminiumhydrid führt nur zu einem amorphen Reaktionsprodukt, das selbst nach Acetylierung oder Benzoylierung und anschließender chromatographischer Reinigung nicht in ein krist. Derivat übergeführt werden konnte. Hingegen gibt die nach Hydrierung von Nimbin mit Platindioxyd in Eisessig isolierte Substanz  $C_{29}H_{38}O_8$ , Schmp. 318–320°, nach Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid ein Produkt, aus dem sich in der Kälte leicht ein Tetraacetylderivat  $C_{34}H_{48}O_{10}$ , Schmp. 165–166°, darstellen läßt. Wenn Nimbin eine Lactongruppierung enthalten hätte, so wäre ein Pentaacetylderivat zu erwarten gewesen, falls man nicht annimmt, daß während der Reaktion Abspaltung eines Mol. Wasser oder Essigsäure erfolgte. Diese Möglichkeit wurde zwar nicht eingehend überprüft, doch zeigt das IR-Spektrum des Derivats keine für eine Doppelbindung charakteristische Bande. Das IR-Spektrum des Tetraacetylderivats besitzt aber eine Bande bei 2850/cm, welche offensichtlich auf die während der Reduktion nicht angegriffene, dritte Methoxylgruppe<sup>13)</sup> des Nimbins zurückzuführen ist.

Nimbin scheint, außer den schon erwähnten, keine weiteren Doppelbindungen zu enthalten. Es ist daher pentacyclisch.

Versuche, Nimbin direkt zu dehydrieren, führten, abgesehen von dem Nachweis von Essigsäure im Reaktionsgemisch, nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Dagegen ergibt Dehydrierung des nach Reduktion von Nimbin mit Platindioxyd erhaltenen amorphen Produktes mit Pd/Tierkohle ein Öl, das in reiner Form das UV-Spektrum eines Trimethyl-naphthalins aufweist. Trinitrobenzolat Schmp. 162–164°, Pikrat Schmp. 142–143°. Das Dehydrierungsprodukt könnte somit 1.2.5- oder 1.4.5-Trimethyl-naphthalin sein.

Herrn Prof. T. R. GOVINDACHARI und Herrn Dr. B. R. PAI danken wir herzlich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse. Der REGIERUNG VON INDIEN sind wir für eine National Research Fellowship, Herrn SELVAVINAYAKAM für die Ausführung der Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Isolierung von Nimbin:* 10 kg gepulverte Rinde von *Melia indica*<sup>14)</sup> wurden 2mal mit Petroläther (40–60°) extrahiert. Die vereinigten Extrakte ergaben nach Eindampfen und Abkühlen 7.5 g eines farblosen Niederschlags. Die Rinde wurde dann in der Kälte erschöpfend mit Aceton extrahiert, das Lösungsmittel abgedampft und der mit Sand vermischte, getrocknete und gepulverte Rückstand sorgfältig mit Benzol extrahiert. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther unter Rückfluß gekocht. Aus der Petrolätherlösung schied sich im Eisbad über Nacht ein Niederschlag ab, der in Äther aufgenommen wurde. Das nach 12stdg. Aufbewahren der äther. Lösung bei 0° ausgefallene Präzipitat wurde mit dem Niederschlag aus dem Petrolätherextrakt der Rinde vereinigt, in Benzol gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat wurden nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äther

<sup>13)</sup> H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS, B. NICHOLLS und A. A. WAGLAND, J. chem. Soc. [London] 1957, 1462.

<sup>14)</sup> Für die freundliche Überlassung des Ausgangsmaterials danken wir dem GOVERNMENT COLLEGE OF INTEGRATED MEDICINE, Madras.

22 g für Abbaueversuche genügend reines Nimbin vom Schmp. 202–205° erhalten. 8 g weiteres Nimbin konnten aus den Mutterlaugen isoliert werden. Zur Analyse wurde eine Probe 2mal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 205°.

$C_{30}H_{36}O_9$  (540.6) Ber. C 66.65 H 6.70 Gef. C 66.53 H 6.61

Mol.-Gew. (durch Röntgenstrahlstreuung bestimmt) 538

*Dihydrnimbin*: 500 mg *Nimbin*, gelöst in 25 ccm Methanol, wurden nach Zugabe von 500 mg 5-proz. Pd/Tierkohle 1 Stde. bei Atmosphärendruck mit *Wasserstoff* geschüttelt. Nach Absorption von 1 Mol. Wasserstoff erfolgte die weitere  $H_2$ -Aufnahme nur noch sehr langsam. Es wurden 500 mg *Dihydrnimbin* erhalten. Schmp. 218° (aus Äther).

$C_{30}H_{38}O_9$  (542.6) Ber. C 66.40 H 7.06 Gef. C 66.76 H 6.83

*Tetrahydrnimbin*: Durch Hydrierung von 200 mg *Nimbin* oder *Dihydrnimbin* über 200 mg 5-proz. Pd/Tierkohle bei 1.4 at. Rohausb. 200 mg. Schmp. 207° (aus Äther), Misch-Schmp. mit Nimbin 180°.

$C_{30}H_{40}O_9$  (544.6) Ber. C 66.16 H 7.40 Gef. C 66.28 H 7.58

*Hydrierung von Nimbin mit Platindioxyd*: 7.4 g *Nimbin*, gelöst in 50 ccm Eisessig, wurden über 300 mg  $PtO_2$  bei 4.2 at hydriert. Nach 8 Stdn. war die *Wasserstoff*-Aufnahme (3 Moll.) beendet. Entfernen des Eisessigs, Behandeln des Rückstandes mit Äther und Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol ergab 2 g der Verbindung  $C_{29}H_{38}O_8$ . Schmp. 318–320° (vorerhitztes Bad).

$C_{29}H_{38}O_8$  (514.6) Ber. C 67.69 H 7.44 Gef. C 67.60 H 7.31

Aus der Mutterlauge konnte kein krist. Produkt erhalten werden.

Hydrierung von 7.4 g *Tetrahydrnimbin* unter ähnlichen Bedingungen ergab 5.2 g der gleichen Verbindung  $C_{29}H_{38}O_8$ .

*Reduktion der Verbindung  $C_{29}H_{38}O_8$  mit Lithiumaluminiumhydrid*: Eine Lösung von 540 mg der Verbindung  $C_{29}H_{38}O_8$  in 10 ccm Tetrahydrofuran wurde unter Rühren zu einer äther. Suspension von 500 mg  $LiAlH_4$  gegeben. Die übliche Aufarbeitung ergab 450 mg eines nichtkristallisierenden Öls.

Das Öl wurde 2 Tage in der Kälte mit 2 ccm *Acetanhydrid* und 1 ccm Pyridin behandelt, das rohe Acetylderivat in Benzol gelöst und über Aluminiumoxyd gereinigt. Ausb. 250 mg *Tetraacetylderivat*. Schmp. 165–166° (aus Äther).

$C_{34}H_{48}O_{10}$  (616.8) Ber. C 66.21 H 7.84 Gef. C 66.40 H 8.27

*Nimbsäure*: 500 mg *Nimbin* wurden in der Kälte mit 5 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge behandelt. Nach 2 Stdn. hatte sich die Substanz völlig gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert (Kongorot). Die ausgefallene Säure wurde aus viel Wasser enthaltendem Methanol umkristallisiert. Ausb. 350 mg *Nimbsäure*. Zers.-P. 160°.

$C_{26}H_{30}O_8$  (470.5) Ber. C 66.37 H 6.43 Gef. C 65.75 H 6.39

*Nimbinsäure*: Durch Kochen von *Nimbin* oder *Nimbsäure* mit methanol. Kalilauge unter Rückfluß. Zers.-P. 263°.

Gef. C 68.52, 67.87 H 7.41, 7.23  $OCH_3$  3.63; Äquiv.-Gew. 420

*Desacetylnimbin*: In quantitat. Ausb. aus 500 mg *Nimbsäure*, gelöst in 10 ccm Methanol, mit überschüss. *Diazomethan*-Lösung (aus 2 g Nitrosomethylharnstoff). Schmp. 214° (aus Methanol).

$C_{28}H_{34}O_8$  (498.6) Ber. C 67.45 H 6.87 Gef. C 67.23 H 6.80

*Überführung von Desacetylnimbin in Nimbin:* Ein Gemisch aus 200 mg *Desacetylnimbin*, 0,5 ccm *Acetanhydrid* und 1 ccm *Pyridin* wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung ergab 120 mg *Nimbin*. Schmp. und Misch-Schmp. 205°.

*Pyronimbsäure:* Durch Sublimation von 200 mg *Nimbsäure* bei 170° i. Vak. und Umkristallisieren des Sublimats aus *Methanol*. Ausb. 40 mg, Schmp. 263–267°.

$C_{25}H_{28}O_5$  (408.5) Ber. C 73.50 H 6.91 Gef. C 73.41 H 6.81  
Mol.-Gew. (durch Röntgenstrahlstreuung bestimmt) 409

*Vergleich der Geschwindigkeit der Chromsäureoxydation von Nimbin und Marrubin:* 47.2 mg *Nimbin* und 32.4 mg *Marrubin* wurden getrennt mit einem bekannten Überschuß von *Chromsäure* in *Eisessig* behandelt<sup>7)</sup>. In bestimmten Intervallen wurden aliquote Teile der Reaktionsmischung (1 ccm) entnommen, in eine angesäuerte Kaliumjodidlösung gegeben und die nicht verbrauchte Chromsäure durch Titration des freigesetzten Jods mit Thiosulfatlösung bestimmt. Es ergaben sich dabei folgende Werte für den Verbrauch von „Sauerstoff“:

	6 Min.	1 Stde.	2 Stdn.	5 Stdn.
Nimbin	3.03	4.45	5.51	5.94
Marrubin	3.51	4.52	4.95	5.53

*Versuch zur Oxydation von Nimbin nach Sarett:* Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und dabei in 45-proz. Ausb. nicht umgesetztes *Nimbin* zurückgewonnen.

*Pd/Tierkohle-Dehydrierung des PtO<sub>2</sub>-Reduktionsproduktes von Nimbin:* *Nimbin* wurde in *methanol*. Lösung über *PtO<sub>2</sub>* bei 4.2 at hydriert und das amorphe Reduktionsprodukt (22 g) in mehreren Anteilen dehydriert. Dazu wurden jeweils 3 g 20 Min. auf 260° erhitzt, wobei die Substanz zunächst schmolz und dann wieder erstarrte. Das gepulverte Produkt wurde hierauf mit 6 g 5-proz. *Pd/Tierkohle* vermischt und so lange im *CO<sub>2</sub>*-Strom erhitzt, bis die Wasserstoff-Entwicklung nachließ (1½–2 Stdn.). Dabei destillierte etwas Flüssigkeit über, die in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt mit dem Destillat vereinigt. Die gesamten, vereinigten äther. Lösungen (aus 22 g) wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus dem Waschwasser konnte *Essigsäure* als *p*-Brom-phenacyl-ester isoliert werden. Nach Entfernen des Äthers blieben 1.5 g eines braunen Öls zurück, das in *Petroläther* gelöst und über *Aluminiumoxyd* chromatographiert wurde. Erschöpfende Elution mit *Petroläther* ergab 800 mg eines gelbgefärbten Öls, das mit 800 mg *Trinitrobenzol* vermischt und in *methanol*. Lösung unter Rückfluß erhitzt wurde. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde i. Vak. getrocknet, mit möglichst wenig kaltem *Petroläther* gewaschen und aus *Methanol* umkristallisiert. Ausb. 500 mg, Schmp. 156–160°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus *Methanol* schmolz das *Trinitrobenzolat des Trimethyl-naphthalins* bei 162–164°.

$C_{13}H_{14} \cdot C_6H_3N_3O_6$  (383.4) Ber. C 59.51 H 4.47 Gef. C 60.70 H 4.71

Das freie *Trimethyl-naphthalin* wurde durch Waschen der äther. Lösung des Komplexes mit verd. *Natronlauge* und anschließende Chromatographie des in *Petroläther* gelösten *Kohlenwasserstoffs* über *Aluminiumoxyd* erhalten.

*Pikrat:* Schmp. 142–143°.

$C_{13}H_{14} \cdot C_6H_3N_3O_7$  (399.4) Ber. C 57.14 H 4.29 Gef. C 57.40 H 4.31

Sdp.<sub>2</sub> des aus dem *Pikrat* gewonnenen *Trimethyl-naphthalins* 140°.

$C_{13}H_{14}$  (170.2) Ber. C 91.73 H 8.29 Gef. C 91.81 H 8.38

UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 287 (3.75), 325 (2.9) m $\mu$ .