

Die Hydrolyse dieses N-Benzoyl-Derivates mittels n. HCl liefert ein Phenylserin (Smp. 187°), das mit dem oben beschriebenen Allo-DL-phenylserin identisch ist.

Allo-o-Benzoyl-DL-phenylserin V: 3 g Oxazolin III wurden in 50 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl ½ Std. gekocht. Beim Erkalten fielen Kristalle aus, die zur Entfernung der sie begleitenden Benzoesäure abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Umkristallisation aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure. Smp. 178°.

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> NCl	Ber. C 59,72	H 4,97	N 4,35%
(321,5)	Gef. ,, 59,47	„ 4,82	„ 4,24%

Die freie Aminosäure fällt aus, wenn man ihre saure, wässrige Lösung mit NaOH vorsichtig neutralisiert. Umkristallisieren aus Wasser-Äthanol. Smp. 136°.

C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 67,3	H 5,2	N 4,9 %
(285)	Gef. ,, 66,2	„ 5,2	„ 4,82%

Die Hydrolyse dieses O-Benzoyl-Derivates mittels HCl liefert wiederum das Allo-DL-phenylserin, Smp. 187°.

### Zusammenfassung.

Es wurden die chemischen und strukturellen Eigenschaften des Allo-DL-phenylserins sowie seine Umwandlung in die entsprechende trans-Reihe näher untersucht und beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 84. Über die Konstitution des Pachyrrhizons

von H. Bickel und H. Schmid.

(13. III. 53.)

Die Samen von javanischen und mexikanischen Pachyrrhizus-erosus-Pflanzen (Papilionaceae), "Yam beans", sind seit längerem für ihre Giftwirkung Fischen und Insekten gegenüber bekannt<sup>1)</sup>. Erst in den letzten Jahren erfuhren die Samen eine eingehendere chemische Untersuchung durch L. B. Norton & R. Hansberry<sup>2)</sup> und durch Th. M. Meijer<sup>3)</sup>. Die amerikanischen Autoren isolierten aus mexikanischen Samen mit Hilfe der Chromatographie an Aluminiumoxyd 6 kristallisierte Verbindungen. Eine davon erwies sich als identisch mit Rotenon, andere zeigten Rotenoid-Farbreaktionen. Unter letzteren befand sich "Compound II" vom Smp. 272° und der Summenformel C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub> · OCH<sub>3</sub>; [α]<sub>D</sub> = 0 (Benzol). Etwas später gewann Meijer aus javanischen Pachyrrhizus-erosus-Samen einen als Pachyrrhizon bezeichneten Pflanzenstoff vom Smp. 248° (Zers.) und der Drehung [α]<sub>D</sub> = + 95° (Chloroform). Als empirische Formel wurde C<sub>20</sub>H<sub>11-13</sub>O<sub>6</sub> · OCH<sub>3</sub> angegeben.

<sup>1)</sup> Für Literaturangaben siehe die Arbeiten unter Anm. 2 und 3.

<sup>2)</sup> Am. Soc. 67, 1609 (1945).

<sup>3)</sup> R. 65, 835 (1946).

Pachyrrhizon gab ein Oxim und eine Eisen(III)-chlorid-Farb-reaktion. Mit Hilfe von Reaktionen, welche für Rotenoide charakteristisch sind, liess sich aus Pachyrrhizon ein Dehydrierungsprodukt, das Dehydropachyrrhizon, und ein Oxydationsprodukt, das Pachyrrhizonon, bereiten. Diese Umsetzungen machten das Vorliegen eines Rotenoid-Gerüsts in Pachyrrhizon sehr wahrscheinlich. Gegenüber allen anderen bisher bekannten Rotenoiden, welche 2 Methoxylgruppen besitzen, zeichnet sich Pachyrrhizon durch den Gehalt nur einer  $\text{OCH}_3$ -Gruppe aus. Die bisher ausgeführten Experimente erlaubten aber noch nicht, für Pachyrrhizon eine gesicherte Strukturformel aufzustellen.

Durch das Entgegenkommen von Herrn Ir. *J. A. Nijholt*, Bogor (Java), kamen wir in den Besitz javanischer Pachyrrhizosamen. Aus ihrem Acetonextrakt isolierten wir in Anlehnung an *Meijer's* Vorschriften in etwa 0,8% Ausbeute eine krist. Verbindung, die offensichtlich identisch ist mit *Meijer's* Pachyrrhizon. Der Stoff wurde durch Umlösen aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln, durch Chromatographie und durch Hochvakuumsublimation gereinigt. Das reine, farblose Pachyrrhizon (I) zersetzt sich beim Erhitzen in der Pyrexkapillare bei etwa  $250^\circ$ , während nach der Methode von *L. B. Norton & R. Hansberry* ein Smp. von  $272 \pm 2^\circ$ <sup>1)</sup> gefunden wird. Die spez. Drehung beträgt  $+98^\circ$  (Chloroform). I gibt Rotenoid-Farbtaste, mit Eisen(III)-chlorid jedoch keine Farbreaktion. Auf Grund zahlreicher Analysen verschiedener Präparationen besitzt Pachyrrhizon (I) die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$ . Anwesend ist eine Methoxylgruppe (*Zeisel*); aktive H-Atome (*Zerewitinoff*) und C-Methylgruppen (*Kuhn-Roth*) fehlen.

Trotz gewisser Unstimmigkeiten kann an der Identität unseres Pflanzenstoffes mit *Meijer's* Pachyrrhizon und *Norton & Hansberry's* „Compound II“ nicht gezweifelt werden (Tab. 1).

Zunächst haben wir das Pachyrrhizon (I) solchen Reaktionen unterworfen, die, wie namentlich *A. Butenandt*<sup>2)</sup>, *F. B. La Forge*<sup>3)</sup>, *S. Takei*<sup>4)</sup> und ihre Mitarbeiter am Rotenon gezeigt haben, charakteristisch sind für das in den Rotenoiden vorliegende kondensierte Chromano-chromanon-Gerüst.

Pachyrrhizon (I) gibt, wie schon *Meijer* gefunden hat, ein Oxim III (Smp.  $279^\circ$ , Zers.) und ein Phenylhydrazon IV (Smp.  $309^\circ$ , Zers.). Die Enolisierbarkeit der Ketogruppe folgt aus der Bildung eines Enolacetates V, in dem, wie aus der im Vergleich zum Pachyrrhizon (I) längerwelligen UV.-Absorption hervorgeht, die Ringe A und D durch eine Doppelbindung verbunden sein müssen (Fig. 1).

<sup>1)</sup> Vgl. experimenteller Teil.

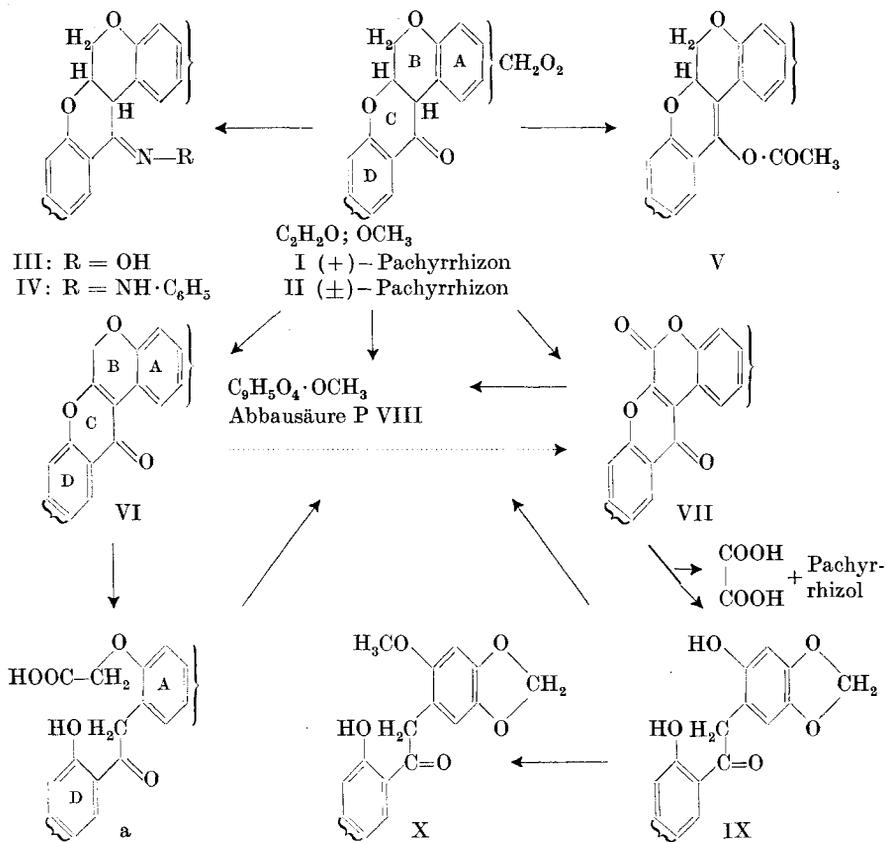
<sup>2)</sup> Zusammenfassung: A. **494**, 17 (1932); A. **477**, 245 (1930); A. **464**, 253 (1928).

<sup>3)</sup> 1. Mitteilung Am. Soc. **51**, 2574 (1929); 19. Mitteilung Am. Soc. **54**, 810 (1932).

<sup>4)</sup> B. **65**, 279 (1932), 8. Mitteilung.

Tabelle 1.

	Aussehen	Smp.	$[\alpha]_D$
Compound II ( <i>N &amp; H</i> ) . . .	farblose Nadeln	272°	0 (Benzol) <sup>1)</sup>
Pachyrrhizon ( <i>M</i> ) . . . . .	farblose Nadeln	248—250°	+ 95° (Chloroform)
Pachyrrhizon (diese Arbeit)	farblose Nadeln	272° (250°) <sup>2)</sup>	+ 98° (Chloroform)
	Meijer's Test	FeCl <sub>3</sub> -Reaktion	Bruttoformel
Compound II ( <i>N &amp; H</i> ) . . .	+	nil	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> ·OCH <sub>3</sub>
Pachyrrhizon ( <i>M</i> ) . . . . .	+	braunrot	C <sub>20</sub> H <sub>11-13</sub> O <sub>6</sub> ·OCH <sub>3</sub>
Pachyrrhizon (diese Arbeit)	+	nil	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> ·OCH <sub>3</sub>



<sup>1)</sup> Die von Norton & Hansberry festgestellte optische Inaktivität von "Compound II" spricht nicht gegen die Identität mit Pachyrrhizon, da die Drehungen von Rotenoiden in Benzol gegenüber den in Chloroform oder Aceton gemessenen stark nach links verschoben sein können, z. B. für Ellipton:  $[\alpha]_D^{20} = -18^\circ$  (Benzol);  $[\alpha]_D^{20} = +53^\circ$  (Aceton): S. H. Harper, Soc. 1939, 1099; Malaccol  $[\alpha]_D^{18} = +67^\circ$  (Benzol);  $[\alpha]_D^{18} = +190^\circ$  (Chloroform): S. H. Harper, Soc. 1940, 309.

<sup>2)</sup> Vgl. experimenteller Teil.

Das Spektrum von V besitzt sehr grosse Ähnlichkeit mit den Kurven der Enolacetate von Rotenon (XXVII)<sup>1)</sup> und Toxicarol (XXVIII), während sich die Absorptionsspektren der drei Rotenoide selbst deutlich unterscheiden. Offenbar ist in den Enolacetaten das diesen Verbindungen gemeinsam zugrunde liegende Stilbengerüst das dominante Chromophor. Die Enolacetate eignen sich daher besonders gut zum spektroskopischen Nachweis des Rotenoidgerüsts. Im Vergleich zu den bisher bekannten Rotenoiden<sup>2)</sup> zeichnet sich Pachyrrhizon (I) durch längerwellige Absorption aus.

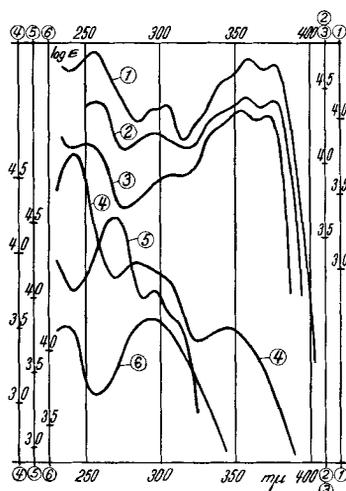


Fig. 1.

- log  $\epsilon$ -Werte rechts: 1 Pachyrrhizon-acetat (V) in Alkohol.  
 2 Diacetyl-toxicarol in Alkohol<sup>3)</sup>.  
 3 Acetyl-rotenon in Alkohol<sup>3)</sup>.  
 log  $\epsilon$ -Werte links: 4 Pachyrrhizon (I) in Alkohol.  
 5 Toxicarol in Alkohol<sup>3)</sup>.  
 6 Rotenon in Alkohol<sup>3)</sup>.

Wie bei den anderen Rotenoiden<sup>4)</sup>, lassen sich in I die die Verknüpfungsstellen der Ringe B und C bildenden Asymmetriezentren mit Natriumacetat in Cellosolve racemisieren. Das erhaltene ( $\pm$ )-Pachyrrhizon (II; Smp. 265°) ist optisch inaktiv, was darauf hindeutet, dass im Pachyrrhizon (I) ausser den erwähnten optisch aktiven C-Atomen keine weiteren Asymmetriezentren enthalten sind.

Durch Dehydrierung mittels Kaliumferriocyanid oder Jod erhielt man aus I das gelbe Dehydro-pachyrrhizon C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> (VI), in dem ein

<sup>1)</sup> Strukturformeln siehe Seite 675.

<sup>2)</sup> R. S. Cahn, R. F. Phipers & J. J. Boam, Soc. **1938**, 513; Th. M. Meijer, Chem. Abstr. **35**, 4680 g (1941).

<sup>3)</sup> Vgl. R. S. Cahn, R. F. Phipers & J. J. Boam, Soc. **1938**, 513.

<sup>4)</sup> R. S. Cahn, R. F. Phipers & J. J. Boam, Soc. **1938**, 513; S. H. Harper, Soc. **1939**, 1029.

Chromeno-chromon-Skelett vorliegt (UV.-Spektrum, Fig. 2). Mit Isoamylnitrit-Salzsäure in Eisessig-Chloroform wurde gleichzeitig die im Ring B des Dehydro-pachyrrhizons (VI) liegende aktivierte Methylen-Gruppe unter Bildung des tief gelb gefärbten Chromonocumarin-Derivates Pachyrrhizonon (VII) oxydiert (Spektrum, Fig. 2).

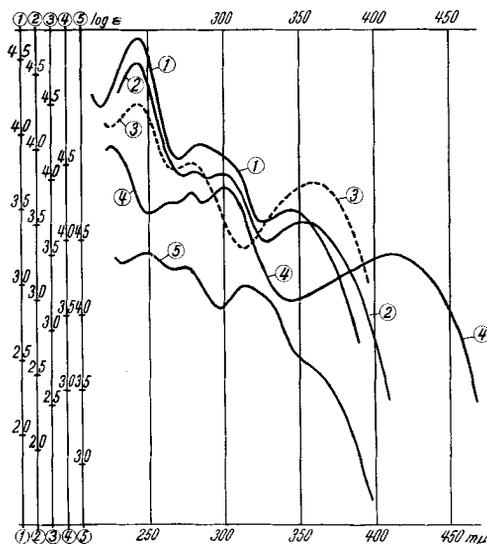


Fig. 2.

- 1 Pachyrrhizon (I) in Alkohol.
- 2 Pachyrrhol (IX) in Methylcellosolve.
- 3 Pachyrrhizol in Alkohol.
- 4 Pachyrrhizonon (VII) in Methylcellosolve.
- 5 Dehydro-pachyrrhizon (VI) in Methylcellosolve.

Die erwähnten Stoffe sind alle heissen Alkalien gegenüber sehr empfindlich. Aus Pachyrrhizon (I) isolierte man dabei neben viel Harzen die Abbausäure P ( $C_{10}H_8O_5$ , Smp.  $196^\circ$ ; VIII), welche die in I nachgewiesene Methoxylgruppe enthält. Die Säure VIII repräsentiert als o-Oxycarbonsäure die untere Hälfte der Pachyrrhizon-Molekel. Auf ihre Strukturermittlung wird unten eingegangen. Bei der Alkalisplaltung von Pachyrrhizonon (VII) entstand neben der Abbausäure P (VIII) in geringer Ausbeute ein als Pachyrrhol (IX) bezeichnetes Phenol  $C_{18}H_{14}O_7$  vom Smp.  $194-197^\circ$ . Mit starker Lauge bildete sich aus VII neben Oxalsäure und VIII an Stelle von Pachyrrhol (IX) ein gelber Stoff, das Pachyrrhizol ( $C_{18}H_{14}O_8$ ?, Smp.  $212-213^\circ$ ; UV.-Spektrum, Fig. 2), das der kleinen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Im Pachyrrhol (IX) liegt, wie aus dem Spektrum (Fig. 2) hervorgeht, dasselbe Chromophor vor wie im Pachyrrhizon (I). Es enthält 2 OH-Gruppen (Zerewitinoff) und eine Ketogruppe (Oxim vom Smp.

215–217° Zers.). Auf Grund des positiven *Zimmermann*-Testes steht letztere wahrscheinlich neben einer  $>\text{CH}_2$ -Gruppe. Der von IX gezeigte positive *Weygand*-Test auf Keto-Enole und die blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion lassen auf das Vorhandensein eines o-Oxyacetophenonrestes in IX schliessen. In Übereinstimmung damit liess sich IX mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd in die Säure VIII überführen, die eine blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion gibt und, wie schon erwähnt, einen o-Oxybenzoesäure-Abkömmling darstellt. Pachyrrhol (IX) ist demnach aus den Ringen A und D aufgebaut, die durch eine  $-\text{CO}-\text{CH}_2$ -Gruppe verbunden sind. Die für die Farbreaktionen verantwortliche OH-Gruppe steht im Ring D, die zweite saure Hydroxylgruppe im Ring A. Aus IX liess sich nämlich ein Monomethyläther X bereiten (Smp. 173–174°), der dieselben Farbreaktionen zeigt wie IX. Man kann daraus folgern, dass Ring A ein Benzolring ist, der die Gruppe  $\text{CH}_2\text{O}_2$  trägt. Bei diesem Rest kann es sich seiner inerten Natur wegen nur um eine Methylendioxygruppe handeln. Pachyrrhol stellt das Analagon des Derritols<sup>1)</sup> aus Rotenon dar, so dass man für diese Verbindung die Formel IX schreiben kann.

Der Ring A ist, nicht ganz unerwartet, recht alkalilabil. Jedenfalls konnten wir bei Abbaubersuchen mit Alkali diesen Ring bisher nie in einem kleineren Bruchstück fassen. Aus Materialmangel konnten wir X auch nicht oxydativ abbauen, und aus demselben Grunde scheiterten auch andere diesbezügliche Versuche.

Die oben gegebene Formulierung erfährt eine Stütze durch IR.-Absorptionsspektren, die wir Herrn Prof. *H. Günthard* (Zürich) verdanken (Fig. 3). Die ringgeschlossene Gruppierung  $\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$  zeigt nach *H. Tschamler & R. Leutner*<sup>2)</sup> zwei Banden im Gebiet von 1136–1190 bzw. 1040–1110  $\text{cm}^{-1}$ . Die Spektren von Pachyrrhizon (I), Dehydro-pachyrrhizon (VI) und Pachyrrhizonon (VII) weisen solche ausgeprägte Banden für die Methylendioxy-Gruppe bei 1160–1171  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1036–1043  $\text{cm}^{-1}$  auf, sie fehlen im Spektrum von Rotenon (XXVII)<sup>3)</sup>; im Ayapin (6,7-Methylendioxycumarin)<sup>4)</sup> finden sie sich bei 1130  $\text{cm}^{-1}$  und 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden bei ca. 865–882  $\text{cm}^{-1}$  in den Spektren von Rotenon, Pachyrrhizon und seinen Abkömmlingen können einem 1,2,4,5-tetrasubstituierten Benzolkern zugeschrieben werden.

*Th. M. Meijer*<sup>5)</sup> erhielt beim Alkaliabbau von Dehydro-pachyrrhizon (VI) eine als Pachyrrhizon-Säure benannte Dicarbonsäure (Smp. 200–201°; blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion), die der

1) *A. Butenandt & W. McCartney*, *A.* **494**, 17 (1932).

2) *M.* **83**, 1502 (1952).

3) Vgl. *H. L. Cupples & I. Hornstein*, *Am. Soc.* **73**, 4023 (1951).

4) *E. Späth, P. K. Bose & J. Schläger*, *B.* **70**, 702 (1937). Wir danken Herrn Prof. *F. Wessely* (Wien) für die Zusendung einer Probe.

5) *R.* **65**, 835 (1946).

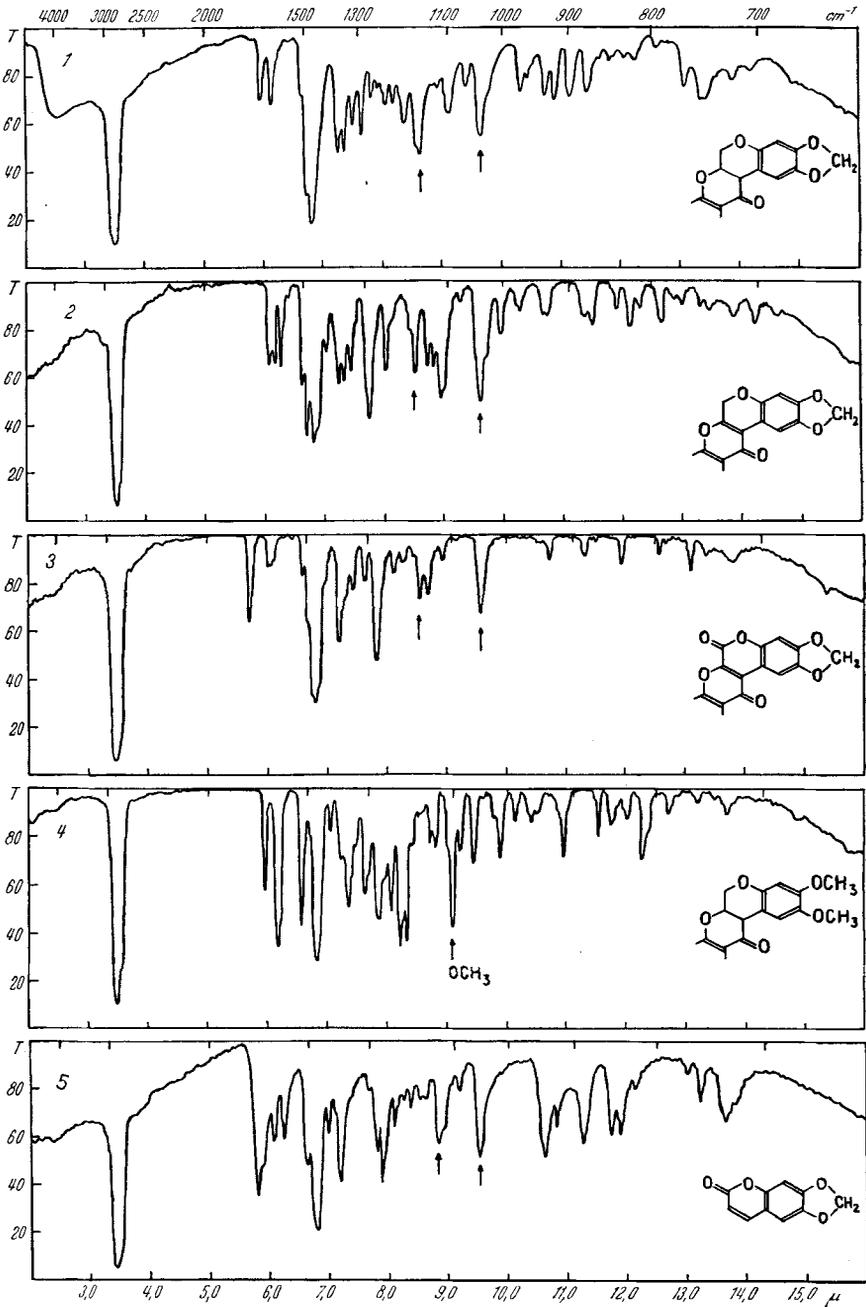


Fig. 3.

1 Pachyrrhizon (I)    2 Dehydro-pachyrrhizon (VI)    3 Pachyrrhizonon (VII).  
 4 Rotenon (XXVII).    5 Ayapin.    (I.R.-Spektren in Nujol)

Derrissäure<sup>1)</sup> aus Rotenon entspricht und daher entsprechend a zu formulieren ist. Mit Permanganat entstand daraus eine methoxylhaltige monobasische Säure (violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion) vom Smp. 183–184°, die nicht, wie *Meijer* annahm, aus den Ringen A und B stammt, sondern höchst wahrscheinlich mit unserer Abbausäure P (VIII) identisch ist.

Zur Aufstellung einer vollständigen Strukturformel für Pachyrhizon (I) musste noch der Bau der Säure P (VIII) abgeklärt werden. Diese Säure (Spektrum, Fig. 4) enthält ausser der Methoxylgruppe einen in o-Stellung zur Carboxylgruppe haftenden OH-Rest (Eisenchlorid-Reaktion!) und eine leicht hydrierbare Doppelbindung. Man erhielt nämlich aus ihr den Methyläther XI ( $C_9H_4O_3(OCH_3)_2$ ) und daraus mit  $PtO_2$  in Eisessig den Dihydro-methyläther  $C_9H_6O_3(OCH_3)_2$  XII vom Smp. 135°. Mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd entstand aus VIII Furan-2,3-dicarbonensäure, die als Dimethylester identifiziert wurde. Da VIII eine blaue *Gibbs*'sche Farbreaktion gibt, was auf das Vorliegen einer zur phenolischen Hydroxylgruppe freien p-Stellung hinweist, und alle bisher strukturell aufgeklärten Rotenoide mit 3 Sauerstoff-Funktionen im Ring D sich vom Phloroglucin ableiten, konnte für die Abbausäure P die Struktur A in Betracht gezogen werden. Sie wurde deshalb decarboxyliert und das resultierende Phenol XIII als öliges Acetat XIV und als Methyläther XV (Spektrum, Fig. 4) vom Smp. 49° charakterisiert. Das Pikrat von XV schmilzt bei 62,5–63,5°. Falls A zutrifft, sollte XV mit 4,6-Dimethoxycumaron (XVIb) identisch sein.

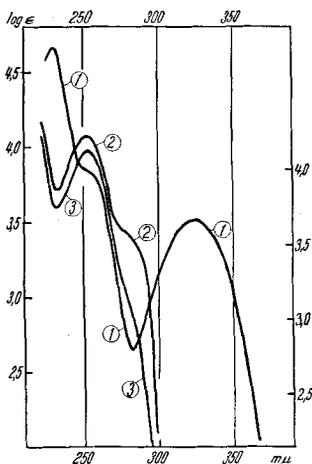
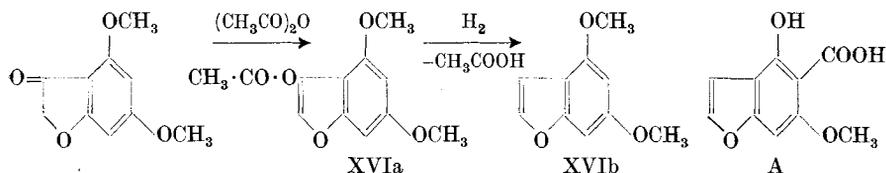


Fig. 4.

- log  $\epsilon$ -Werte linker Maßstab: 1 Abbausäure P (VIII) in Alkohol.  
 2 6,7-Dimethoxy-cumaron (XV) in Alkohol.  
 log  $\epsilon$ -Werte rechter Maßstab: 3 4,6-Dimethoxy-cumaron (XVIb) in Alkohol.

<sup>1)</sup> A. *Butenandt* & W. *McCartney*, A. **494**, 17 (1932).

XVIb wurde schon früher von *R. T. Foster & A. Robertson*<sup>1)</sup> synthetisiert (Öl; Smp. des Pikrates 95°). Hydrierung lieferte das 4,6-Dimethoxy-cumaran, Smp. 52°. Dieselbe Verbindung, aber vom Smp. 109°, wollen *H. F. Dean & M. Nierenstein*<sup>2)</sup> durch *Wolff-Kishner*-Reduktion von 4,6-Dimethoxycumaranon-(3) bereitet haben<sup>3)</sup>. Wir haben deshalb XVIb neu auf dem untenstehenden eindeutigen Weg hergestellt. Unser Produkt (Spektrum, Fig. 4) stimmt mit demjenigen von *Foster & Robertson* in allen Eigenschaften vollständig überein; es erwies sich aber als deutlich verschieden von XV aus „Abbausäure P“, die demnach kein Phloroglucin-Abkömmling darstellt.



Es stand uns viel zu wenig Material zur Verfügung, um die Konstitution der „Abbausäure P“ durch einen systematischen Abbau zu ermitteln. Eine kleine Menge konnten wir noch mit Pyridinium-chlorid im Hochvakuum erhitzen, wobei eine Verbindung XVII (Smp. 243–245°, Zers.), sehr wahrscheinlich die entmethylierte Abbausäure P darstellend<sup>4)</sup>, und einige Kristalle eines offenbar entmethylierten Decarboxylierungsproduktes entstanden: XVIII. Letztere gaben eine schwarzbraune Fällung mit Eisen(III)-chlorid und einen deutlichen *Weygand*'schen Endiol-Test, Eigenschaften, die für das Vorliegen von zwei benachbarten Phenolhydroxylen in XVIII sprechen. Zusammen mit biogenetischen Betrachtungen liess sich für die „Abbausäure P“ dann die Konstitutionsformel VIII postulieren, die sich denn auch, wie aus den nachstehenden Formeln hervorgeht, synthetisch beweisen liess. Carboxyl- und Hydroxylgruppe in VIII stammen aus dem Ring C des Pachyrrhizons.

Ausgehend von 6,7-Dioxycumaranon-(3) (XIX) wurde nach *E. Späth & M. Pailer*<sup>5)</sup> das 6,7-Dioxycumaran (XX) bereitet. Dessen Dimethyläther XXII gab bei der Dehydrierung mit Pd-Norit XV. Ferner haben wir XX mit Kaliumhydrogencarbonat in Glycerin zu XXIII carboxyliert<sup>6)</sup> und anschliessend die Hydroxylgruppen methy-

1) Soc. 1939, 921.      2) Am. Soc. 46, 2798 (1924).

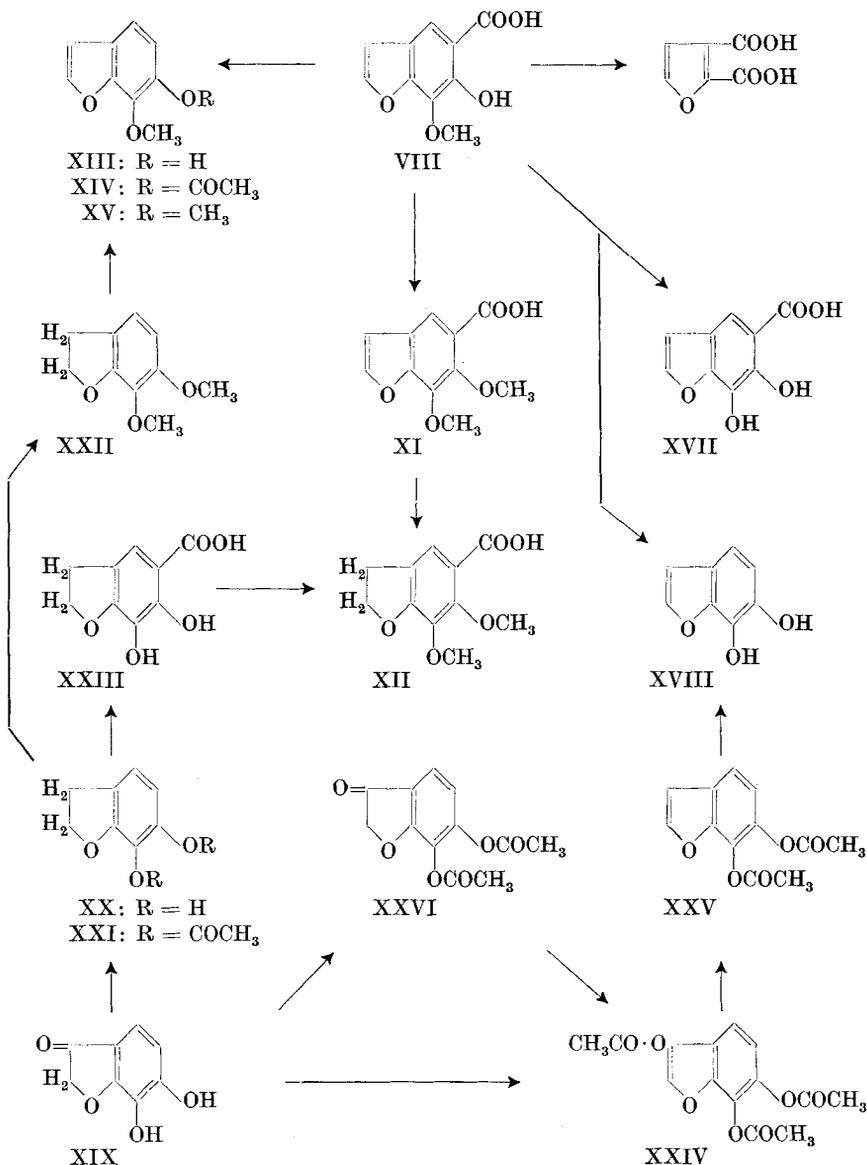
3) Auch *J. S. H. Davies & W. L. Norris* (Soc. 1950, 3195) stellten fest, dass ein von *Dean & Nierenstein* aus 4,6-Dimethoxycumaranon-(3) bereitetes, als 4,6-Dioxycumaran angesprochenes Produkt nicht mit dem von ihnen gewonnenen 4,6-Dioxycumaran übereinstimmt.

4) Vgl. die recht ähnlichen Eigenschaften von 6,7-Dioxycumaran-5-carbonsäure (XXIII).

5) B. 69, 767 (1936).

6) *K. Brunner, A. 351, 313 (1907). A. Praxmarer, M. 27, 1199 (1906).*

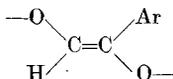
liert. Die erhaltene 6,7-Dimethoxycumaran-5-carbonsäure erwies sich identisch mit dem entsprechenden Umwandlungsprodukt XII aus VIII.



W. Feuerstein & K. Brass<sup>1)</sup> teilten dem aus XIX mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltenen Acetylierungsprodukt vom

<sup>1)</sup> B. 37, 817 (1904); die für Mono-, Di- und Triacetat berechneten CH-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Smp. 106° die Konstitution XXVI zu. Dem Präparat vom Smp. 106° beschrieben aber *J. S. H. Davies & T. Deegan*<sup>1)</sup> die Konstitution des 3,6,7-Triacetoxycumarons (XXIV) zu. Auch wir erhielten aus XIX mit Essigsäureanhydrid-Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid-Pyridin XXIV (Smp. 104–105°). Die Verbindung wurde durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid-Acetylchlorid oder mit Isopropenylacetat-Schwefelsäure nicht verändert. Im IR.-Spektrum (Fig. 5) sind nur die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der Enol- und Phenolacetat-Reste enthalten; es fehlt die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des Cumaron-3-ons, die mit 6,7-Dioxy-cumaranon-(3) (XIX) bei 5,83  $\mu$  (Dioxan), mit Oreoselon<sup>2)</sup> bei 5,82  $\mu$  (Chloroform) gefunden wird. Dagegen findet sich im Spektrum von XXIV eine deutliche  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 6,30  $\mu$ , die der Gruppierung



entstammen dürfte<sup>3)</sup>. Ferner gewann man durch Erwärmen von XIX mit Essigsäureanhydrid ein Acetat vom Smp. 137°, das auf Grund der *Zerewitinoff*-Bestimmung (Gef.  $\frac{1}{4}$  aktiv. H)<sup>4)</sup> das 6,7-Diacetoxycumaranon-(3) (XXVI) darstellen dürfte; Nachacetylierung lieferte XXIV. In kleinen Mengen wurde XXVI schon von *J. S. H. Davies & T. Deegan* bei der Acetylierung von XIX mittels Äthylacetat-Acetylchlorid erhalten.

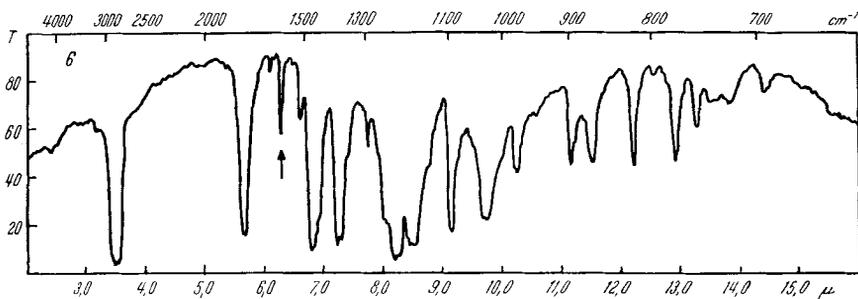


Fig. 5.

3,6,7-Triacetoxycumaron (XXIV) in Nujol.

Durch Hydrierung (1 Mol H<sub>2</sub>) von XXIV und nachfolgende Abspaltung von Essigsäure<sup>5)</sup> aus dem (nicht isolierten) 3,6,7-Triacetoxycumaron bildete sich das Diacetat XXV, welches verschieden ist vom 6,7-Diacetoxycumaron (XXI). Alkalische Verseifung im Hochvakuum führte zum 6,7-Dioxy-cumaron (XVIII), das man auch aus VIII erhalten hatte.

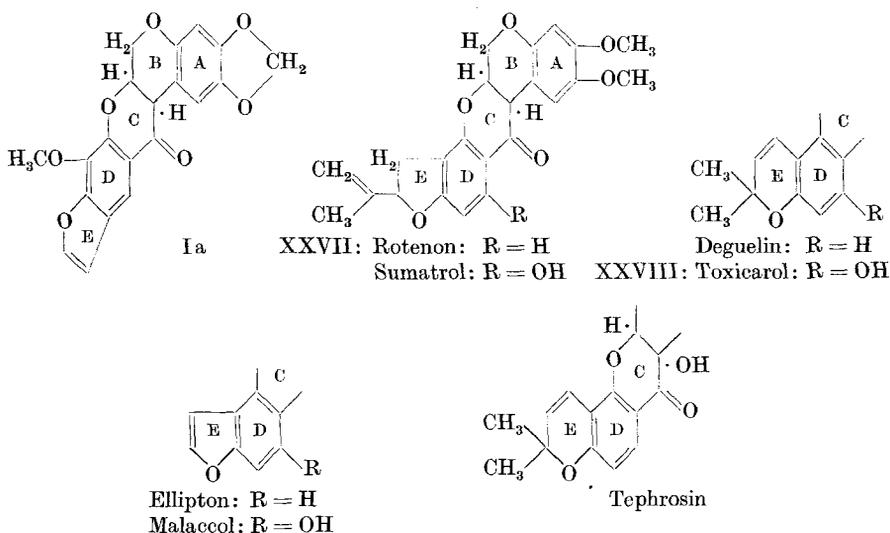
1) Soc. 1950, 3202.

2) *H. Schmid & A. Ebnöther*, *Helv.* **34**, 1982 (1951).3) Vgl. dazu *F. E. Bader*, *Helv.* **36**, 215 (1953).4) Cumaron-3-one geben bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung etwas „aktiven H“, vgl. *Helv.* **34**, 1982 (1951).5) Vgl. z. B. *W. Gruber & F. E. Hoyos*, *M.* **80**, 303 (1949).

Dem Pachyrrhizon selbst ist demnach die vollständige Strukturformel Ia zuzuweisen. Von den bisher strukturell aufgeklärten natürlichen Rotenoiden Rotenon, Sumatrol, Deguelin, Toxicarol, Ellipton, Malaccol und Tephrosin unterscheidet es sich in zwei Punkten:

1. Anstatt von 2 Methoxygruppen im Ring A haftet an derselben Stelle im Pachyrrhizon eine Methylenedioxy-Gruppe.

2. Im Pachyrrhizon sind die Ringe C, D, E linear und nicht angular wie bei den anderen natürlichen Rotenoiden verknüpft<sup>1)</sup>. Dies dürfte auch der Grund für die längerwellige Lichtabsorption sein.



Zweifellos werden in der Natur noch weitere, dem neuen Typ entsprechende Rotenoiden angetroffen werden.

Der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ und der „Jubiläumsspende für die Universität Zürich“ danken wir bestens für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil.

Isolierung des Pachyrrhizons und Abbaueversuche, Seite 676. Synthetische Experimente, Seite 683.

Alle Smp. wurden, soweit nichts anderes angegeben ist, auf dem Kofler-Block bestimmt. Die Smp. des Pachyrrhizons und seiner Abkömmlinge hat man in Pyrexkapillaren in üblicher Weise oder nach dem Spezialverfahren von L. B. Norton & R. Hansberry<sup>2)</sup> ausgeführt. Bei diesem Verfahren, in der Folge als „SM“ bezeichnet, wird das mit der Substanz beschickte Smp.-Röhrchen aus Pyrexglas in den Heizblock bei solchen Temperaturen eingeworfen, dass bei einer Temperatursteigerung von 2° pro Min. die Substanz genau innerhalb 30 Sek. durchschmilzt. Die Smp., nach dieser Methode bestimmt, sind im allgemeinen auf  $\pm 2-3^\circ$  reproduzierbar.

Die Drehungen sind im 1-dm-Rohr bestimmt worden.

<sup>1)</sup> Eine lineare Anordnung liegt im  $\beta$ -Toxicarol vor, das aus Toxicarol durch Alkalibehandlung entsteht: R. S. Cahn, R. F. Phipers & J. J. Boam, Soc. 1938, 520.

<sup>2)</sup> Am. Soc. 67, 1609 (1945).

### Isolierung des Pachyrrhizons und Abbauversuche.

Isolierung des Pachyrrhizons: 16,8 kg gemahlener Samen von javanischer Pachyrrhizus erosus Urban (Papilionaceae) (Yam beans) wurden mit Petroläther perkoliert. In den Petroläther gingen 3,8 kg fettige Öle. Das extrahierte Material wurde erneut gemahlen (Mahlverlust 0,3 kg) und die 12,7 kg Samen wieder mit Petroläther perkoliert, wobei weitere 0,2 kg fettiges Öl extrahiert wurden. Die ursprünglichen Samen enthielten demnach 24% Fett. Das verbleibende Samenmaterial (12,5 kg) enthielt noch 0,8% Fett. Zur Entfettung wurden insgesamt 100 kg Petroläther verwendet. Perkulationsdauer: 12mal 24 Std.

9,23 kg entfettetes Samenmaterial hat man in vier Portionen zu 2,3 kg während 100 Std. mit Aceton kontinuierlich extrahiert. In das Aceton gingen insgesamt 750 g Material.

Die vier Extrakte (je 1,1—1,3 l rotbraune Lösung) liess man mehrere Std. bei Zimmertemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Aceton und viel Äther-Petroläther-Gemisch nachgewaschen und getrocknet. Aus den vier Extrakten gewannen wir insgesamt 38 g eines gelblich-weissen Kristallisates = *Fraktion I*. Die Mutterlaugen wurden allmählich so weit eingedampft, als sich noch krist. Fraktionen ausschieden: 15 g *Fraktion II*. Die letzten Mutterlaugen lieferten nach dem Eindampfen zur Trockene 695 g amorphe, braune Rückstände (*Fraktion III*). Auf die Untersuchung der Fraktionen II und III, die nurmehr wenig Pachyrrhizon enthalten, werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen.

*Fraktion I*. 37 g Substanz wurden zuerst erschöpfend mit tiefsiedendem Petroläther zur Entfernung von fettigen Begleitstoffen extrahiert (5 g Öl). Anschliessend haben wir das Kristallgemenge im Soxhlet 5 Std. mit Chloroform extrahiert. In das Lösungsmittel ging Fraktion IA. Dann wurde noch für 8 Std. mit Chloroform ausgezogen: Fraktion IB. Der Rückstand (8,96 g) war bis auf 130 mg in Methanol löslich und bestand zum grossen Teil aus Zucker.

Durch allmähliches Einengen der in Chloroform gelösten Fraktion IA erhielt man vier Kristall-Fraktionen. Die dritte Kristall-Fraktion wurde nochmals aus Chloroform umgelöst und die Spitze mit den beiden ersten Kristall-Fraktionen vereinigt (IA<sup>1</sup>). Diese Fraktion IA<sup>1</sup> lieferte durch fraktioniertes Umlösen aus Aceton (Soxhlet!) 10,37 g rohes Pachyrrhizon. Daneben erhielt man aus Fraktion IA 7,42 g Kristallgemenge, das später näher untersucht werden soll.

Aus Fraktion IB wurden durch fraktioniertes Einengen der Chloroform-Lösung drei Kristallfraktionen gewonnen (3,61 g; 0,68 g; 0,56 g). Die erste bestand zum grossen Teil aus „Verbindung I“<sup>1</sup>). Die anderen sind bisher noch nicht weiter untersucht worden.

Reinigung von Pachyrrhizon (I): Das Rohprodukt war noch im wesentlichen durch „Verbindung I“ und einen gelben Begleitstoff verunreinigt. Man löste das fein zeriessene Produkt in 100 Volumteilen siedendem Dichlormethan und filtrierte nach längerem Kochen ab. (Der unlösliche Rückstand bestand zum grossen Teil aus „Verbindung I“.) Die Lösung wurde nun über der 50fachen Menge neutralem, bei 100° getrocknetem Aluminiumoxyd filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Durch Einengen des Eluats erhielt man bereits recht reines Pachyrrhizon in farblosen Nadeln, die aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Aceton, Benzol und Eisessig, umkristallisiert wurden. Pachyrrhizon lässt sich auch aus Cyclohexanon, Methylcellosolve, Tetrahydro-furan und Essigester umlösen. Dagegen ist es unlöslich in Wasser, in Petroläther, Äther und den einfachen Alkoholen. Zum Umlösen dürfen nur peroxydfreie Lösungsmittel Verwendung finden. Das Analysenpräparat zeigte folgende Smp.:

Offenes Weichglasröhrchen:	232—240°	(starke Zersetzung).
Evakuiertes Pyrexröhrchen:	250—251 ± 3°	(Zersetzung).
SM:	272 ± 2°	(ohne Zersetzung).

<sup>1</sup>) "Compound I" von L. B. Norton & R. Hansberry, Am. Soc. 67, 1609 (1945), vgl. Seite 677.

Zur Analyse wurden Pachyrrhizonpräparate aus verschiedenen Aufarbeitungen entweder bei 100° während 6 Std. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet oder bei 180–200° (Luftbadtemperatur) bei 0,01 mm sublimiert.

C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> (366,11)	Ber. C 65,55 Gef. „ 65,57; 65,66 „ „ 65,43; 65,71	H 3,85 „ 3,62; 4,01 „ 3,87; 3,95	OCH <sub>3</sub> 8,47% „ 8,72; 8,75% „ 8,71; 8,62%
--	---	--	--

Die Substanz gab nach *Zerewitinoff* 0,00–0,04% aktiven Wasserstoff und nach *Kuhn-Roth* Spuren von leicht flüchtigen Säuren. Hydroxyl- und C-Methylgruppen liegen im Pachyrrhizon daher nicht vor.

$[\alpha]_D^{20} = +100^{\circ} \pm 5^{\circ}$  ( $c = 0,39$ ; Chloroform);  $[\alpha]_D^{16} = +96^{\circ} \pm 6^{\circ}$  ( $c = 0,27$ ; Chloroform)

*Farbteste*: Eisen(III)-chlorid-Reaktion: nil; *Durham-Test*<sup>1)</sup>: Die hellrote Lösung von Pachyrrhizon in konz. Salpetersäure schlägt auf Zusatz von konz. Ammoniak nach braunrot um (nicht typisch). Qualitativer *Durham-Test* in der Ausführungsform von *H. A. Jones & Ch. M. Smith*<sup>1)</sup>: nil, wie mit Tephrosin und Toxicarol. Qualitativer *Rogers-Calamari-Test*<sup>2)</sup>: intensiv blau. Die hellrote Lösung von Pachyrrhizon in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Nitrit braunrot. Pachyrrhizon ist in wässriger Lauge, selbst beim Erwärmen, unlöslich. Zusatz von Alkohol bewirkt Lösung unter Rotfärbung.

UV.-Absorptionsspektrum von Pachyrrhizon siehe theoretischer Teil.

„Verbindung I“: Die Kristalle aus der ersten Fraktion aus Fraktion IB sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Ein Teil der Substanz wurde aus Isophoron, o-Dichlorbenzol und Methylcellosolve umgelöst. Zur Analyse wurde 2mal bei 200–210° (Luftbad) unter 0,005 mm als fast farblose Kristalle sublimiert. Im Weichglasröhrchen zersetzte sich die Substanz bei etwa 330°. Smp. nach SM: 355°.

Gef. C 67,45; 67,82; H 3,50; 2,79%; kein Methoxyl.

Die Lösung in Methylcellosolve fluoresziert im UV. intensiv blau.

Pachyrrhizon-oxim<sup>3)</sup> (III): 100 mg Pachyrrhizon, 150 mg wasserfreie Soda, 200 mg Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ml absolutem Pyridin wurden 3 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschliessend goss man in Wasser, schüttelte mit Äther aus und dampfte den gründlich mit Wasser gewaschenen Ätherextrakt nach dem Trocknen ein. Den Rückstand hat man mehrmals aus Essigester-Alkohol umgelöst. Smp. 267 bis 268° (Zersetzung)<sup>a)</sup> bzw. 279 ± 3° (Zersetzung) SM. Zur Analyse wurde 4 Std. bei 120° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> N (381,13)	Ber. C 62,97 Gef. „ 62,46; 63,14 „ 62,99	H 3,97 „ 4,03; 4,02 „ 4,05	N 3,68 „ 3,45; 3,27	OCH <sub>3</sub> 8,14% „ 8,69; 8,24%
--	--	----------------------------------	------------------------	---

Pachyrrhizon-phenylhydrazon (IV): 100 mg Pachyrrhizon hat man mit 15 ml Alkohol, 1 ml frisch destilliertem Phenylhydrazin und 1 ml Eisessig 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die rote Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und anschliessend mit Wasser verrieben. Das nach dem Umlösen aus Essigester-Alkohol anfallende Produkt enthielt aber noch etwas Ausgangsmaterial und wurde deshalb in 5 ml Essigester, 5 ml Alkohol und 0,3 ml Eisessig nochmals mit 0,5 ml Phenylhydrazin umgesetzt. Nach dem Umlösen aus Essigester-Alkohol schmolzen die gelben Nadelchen bei 270° (Zers.)<sup>b)</sup> bzw. 309 ± 3° (Zers. SM). Zur Analyse wurde mehrere Std. bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (456,18)	Ber. C 68,39 Gef. „ 68,39	H 4,42 „ 4,52	N 6,14 „ 5,68; 6,16	OCH <sub>3</sub> 6,80% „ 6,92%
---	------------------------------	------------------	------------------------	-----------------------------------

Pachyrrhizon-acetat (V): 100 mg Pachyrrhizon wurden mit 2 ml reinem Essigsäureanhydrid und 300 mg wasserfreiem Natriumacetat 5 Std. unter Feuchtigkeitsaus-

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **5**, 75 (1933); vgl. *S. H. Harper*, Soc. **1939**, 110.

<sup>2)</sup> *H. D. Rogers & J. A. Calamari*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **8**, 135 (1936).

<sup>3)</sup> Vgl. *Th. M. Meijer*, R. **65**, 835 (1946).

<sup>a)</sup> Pyrexkapillare, Einwurf bei 260°, Heizgeschwindigkeit 2°/Min.

<sup>b)</sup> Offene Pyrexkapillare, Einwurf 250°.

schluss zum Sieden erwärmt. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, mit Wasser versetzt und das Rohprodukt aus Alkohol-Wasser (Norit), Benzol-Petroläther und noch 2mal aus Methanol umgelöst. Hellgelbe Nadelchen vom Smp. 147—148°. Das Präparat ist im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar. Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{22}H_{16}O_8$	Ber. C 64,68	H 3,95	$OCH_3$ 7,60%
(408,13)	Gef. ,, 64,68	,, 4,03	,, 7,71%

UV.-Spektrum siehe theoretischer Teil.

(±)-Pachyrrhizon (II): 200 mg (+)-Pachyrrhizon hat man in 10 ml Methylcellosolve mit 600 mg wasserfreiem Natriumacetat 1 Std. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die tiefrote Lösung wurde nach dem Versetzen mit Wasser gründlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Das aus der Chloroformlösung erhaltene Rohprodukt wurde in Dichlormethan über 7 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) filtriert und aus Aceton-Äther umgelöst. Smp. 250° (Zers. Sintern ab 245°<sup>a</sup>) bzw. 265 ± 2° (SM). Zur Analyse wurden die farblosen Nadeln 5 Std. bei 130—150° im Hochvakuum über  $P_2O_5$  getrocknet.

$C_{20}H_{14}O_7$ (366,11)	Ber. C 65,57	H 3,83%	Gef. C 65,34	H 4,19%
	$[\alpha]_D^{16} = 0,0^{\circ} \pm 5^{\circ}$	(c = 0,4; Chloroform)		

Dehydropachyrrhizon (VI): a) Dehydrierung mit Jod: Eine siedende Lösung von 100 mg Pachyrrhizon und 200 mg wasserfreiem Natriumacetat in 4 ml Methylcellosolve wurde tropfenweise mit einer 10-proz. alkoholischen Jodlösung bis zum Auftreten einer permanenten Gelbrotfärbung (0,9 ml) versetzt. Man hielt noch 15 Min. im Sieden, kühlte ab, versetzte mit Wasser und filtrierte das Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung wurde aus Methylcellosolve, Cyclopentanon (Norit) und Chloroform umgelöst. Hellgelbe Würfel, die unter vorhergehendem Sintern und Zers. bei 259—261° (trübe, sich z. T. wieder verfestigende Schmelze) schmolzen<sup>b</sup>).

$C_{20}H_{12}O_7$	Ber. C 65,92	H 3,32	$OCH_3$ 8,51%
(364,10)	Gef. ,, 65,75	,, 3,35	,, 7,02%

b) Dehydrierung mit Kaliumferrieyanid: 200 mg Pachyrrhizon wurden in 20 ml Methylcellosolve-Wasser 10:3-Gemisch homogenisiert und dann in der Siedehitze mit einer heissen Lösung von 400 mg Kaliumferrieyanid in 26 ml Methylcellosolve-Wasser 10:3-Gemisch versetzt. Die stark gerührte, fast klare Lösung wurde nun alle 2 Min. mit 0,1 ml einer Lösung von 306 mg Kaliumhydroxyd in 10 ml Methylcellosolve-Wasser 10:3-Gemisch versetzt. Nach 23 Zugaben wurde noch einige Min. weiter erhitzt, abgekühlt und mit Wasser versetzt. Der ausgeschiedene braunrote Niederschlag wurde über Hyflo-Supercel abfiltriert. Nach dem Trocknen wurde das Supercel im Extraktor mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Einengen des Chloroformauszuges erhielt man 120 mg rote Prismen, die bei 200—220° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm sublimiert wurden (ziemlich viel Rückstand). Nach nochmaliger Sublimation schmolzen die gelben Prismen unscharf und unter Zersetzung bei 260°<sup>c</sup>) (trübe Schmelze) bzw. bei 265 ± 2° (Zers. SM).

Zur Analyse gelangte das sublimierte Präparat.

$C_{20}H_{12}O_7$	Ber. C 65,92	H 3,32	$OCH_3$ 8,51%
(364,10)	Gef. ,, 65,48	,, 3,13	,, 8,24% <sup>d)</sup>

UV.-Spektrum siehe theoretischer Teil.

Pachyrrhizonon (VII): 1 g Pachyrrhizon hat man in einem Gemisch von 20 ml Eisessig und 20 ml Chloroform homogenisiert, 3 ml frisch destilliertes Iso-amylnitrit<sup>1)</sup>

1) Versuche mit Selendioxyd schienen nicht vielversprechend zu verlaufen.

a) Offene Pyrexkap.

b) Hochevakuierte Pyrexkap.

c) Hochevakuierte Pyrexkap. In einer offenen Kap. färbt sich die obere Schicht durch Einwirkung des Luftsauerstoffes alsbald schwarz.

d) Zeisel-Bestimmung mit Zusatz von Essigsäureanhydrid.

zugefügt und unter kräftigem Rühren und Eiskühlung im Verlauf von 8 Std. mit 2,2 ml konz. Salzsäure in 3 ml Eisessig tropfenweise versetzt. Nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht wurde abgesaugt (0,5 g) und das Rohprodukt mit Chloroform und Methylcellosolve ausgekocht. Das sehr schwer lösliche Pachyrrhizonon wurde aus viel Cyclopentanon umgelöst. Tiefgelbe Nadeln, die durch Trocknen nicht ganz vom Lösungsmittel befreit werden konnten. Das Analysenpräparat wurde deshalb bei 200–220° (Luftbadtemperatur) unter 0,001 mm sublimiert. Smp. nach vorgängigem Sintern 321–322° (Zers.)<sup>a)</sup> bzw.  $343 \pm 2^\circ$  (SM; ohne merkliche Zersetzung). Pachyrrhizonon löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief blauvioletter Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt unverändertes Pachyrrhizonon aus.

$C_{20}H_{10}O_8$	Ber. C 63,48	H 2,67	OCH <sub>3</sub> 8,20%
(378,08)	Gef. „ 63,60	„ 2,93	„ —
	„ „ 63,49; 63,57	„ 3,09; 3,01	„ 7,14 <sup>b)</sup> ; 8,25% <sup>b)</sup>

UV.-Spektrum siehe theoretischer Teil.

Abbausäure P aus Pachyrrhizon (VIII): 200 mg Pachyrrhizon wurden homogenisiert und mit 10 ml einer Lösung von 5 g Kalilauge in 100 ml Alkohol-Wasser 9:1-Gemisch unter Rühren und Sauerstoffausschluss 3½ Std. zum Sieden erhitzt. Sobald die Siedetemp. erreicht war, trat Lösung ein. Anschliessend wurde mit Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend mit Äther-Chloroform (4:1) ausgeschüttelt (Fraktion N). Die wässrige Phase wurde dann auf kongosaure Reaktion eingestellt und mit dem Äther-Chloroform-Gemisch gründlich ausgeschüttelt. Diesen Auszug hat man mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase enthielt phenolische Anteile (Fraktion P), während aus dem Hydrogencarbonat-Auszug nach Ansäuern und Ausziehen mit Äther-Chloroform Säuren erhalten wurden (Fraktion S).

Die dunkel gefärbte Fraktion N lieferte durch Hochvakuumdestillation bei 180 bis 250° (Luftbadtemperatur) nur sehr wenig eines gelben Öles; der Hauptteil verharzte. Auch aus der Fraktion P konnte kein einheitlicher Stoff gewonnen werden; auch hier verharzte der Hauptteil bei der Hochvakuumdestillation (190–240°).

Die Fraktion S lieferte nach dem Eindampfen einen braunroten Rückstand, der zuerst in Acetonlösung mit Norit behandelt und dann bei 110–120° (Luftbadtemperatur) unter 0,005 mm destilliert wurde. Das Sublimat (40 mg) lieferte nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck, aus Aceton-Wasser und nochmaliger Hochvakuumsublimation farblose Prismen vom Smp. 196°.

$C_{10}H_8O_5$	Ber. C 57,67	H 3,88	OCH <sub>3</sub> 14,91%
(208,06)	Gef. „ 57,53	„ 4,02	„ 14,71%

Eisen(III)-chlorid-Reaktion (in wässrigem Alkohol) intensiv blau. Gibbs'sche Reaktion<sup>1)</sup>: blauviolett, Weygand-Test<sup>2)</sup> mit Titan(III)-chlorid, Methanol und Pyridin: gelb wie bei Salicylsäure.

UV.-Spektrum siehe theoretischer Teil.

Methyläther der Abbausäure P (XI): 60 mg Abbausäure P wurden unter Sauerstoffausschluss in 1 ml 16-proz. Natronlauge gelöst, mit 0,2 ml Dimethylsulfat und dann unter Rühren bei 60–70° abwechslungsweise alle 5–10 Min. mit je 0,25 ml 16-proz. Natronlauge und 0,05 ml Dimethylsulfat versetzt. Nach 15 Zugaben setzte man noch 0,5 ml Lauge zu und hielt weitere 1½ Std. auf 60–70°. Nach dem Ansäuern liess man über Nacht im Eisschrank stehen, saugte den Methyläther ab (55 mg Blättchen) und reinigte durch Umkristallisieren aus Äther und Äther-Petroläther unter Druck und durch

<sup>1)</sup> H. D. Gibbs, J. Biol. Chem. **72**, 649 (1927).

<sup>2)</sup> F. Weygand & E. Csendes, B. **85**, 45 (1952).

<sup>a)</sup> Offene Pyrexkap., Einwurf bei 300°, Heizgeschwindigkeit 2°/Min.

<sup>b)</sup> Zeisel-Bestimmung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid; ohne Essigsäureanhydrid wurden wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Pachyrrhizonons zu tiefe Werte gefunden.

Hochvakuumdestillation (120—130°; Luftbadtemperatur; 0,05 mm). Smp. der farblosen Nadelchen 130—130,5°.

$C_{11}H_{10}O_5$	Ber. C 59,44	H 4,54	$OCH_3$ 27,94%
(222,08)	Gef. ,, 60,01	„ 4,75	„ 27,78%
	„ ,, 59,44	„ 4,49	

Keine Eisen(III)-chlorid- und *Gibbs'sche* Farbreaktion.

Hydrierung des Abbausäure-P-Methyläthers: 30,50 mg Substanz in 3 ml Eisessig wurden mit 10 mg vorhydriertem Platinoyd bei 26° und 722 mm Druck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der Aufnahme von 4,08 ml (1,15 Mol.) Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde unter Abtrennung eines kleinen öligen Vorlaufes bei 120—130° (Luftbadtemperatur) unter 0,05 mm destilliert und aus Äther unter Druck, Aceton-Wasser und nochmals Äther umgelöst. Die farblosen, langgestreckten Prismen (22 mg) schmolzen konstant bei 134,5 bis 135,5°. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum destilliert (XII).

$C_{11}H_{12}O_5$	Ber. C 58,90	H 5,40	$OCH_3$ 27,69%
(224,10)	Gef. ,, 58,60	„ 5,41	„ 27,31%

Die Identität obiger analytischer Säure mit synthetisch bereiteter 6,7-Dimethoxycumaran-5-carbonsäure<sup>1)</sup> folgt aus der Mischprobe und aus dem gleichen Schmelzverhalten ihrer eutektischen Gemische mit einer dritten Substanz:

		Smp. der eutektischen Gemische	
Smp.	Substanz	Analyt. Säure	6,7-Dimethoxycumaran-5-carbonsäure
134,5—135,5°	Analytische Säure	—	134,5—135,5°
134,5—135,5°	6,7-Dimethoxycumaran-5-carbonsäure	134,5—135,5°	—
130—130,5°	Abbausäure-P-methyläther	119 —133°	118—133°

Decarboxylierung der Abbausäure P, Acetylierung und Methylierung des entstandenen Phenols: 70 mg Substanz wurden in einem Glasröhrchen 15 Min. auf 250—270° (Metallbad) erhitzt<sup>2)</sup>. Es trat sofort  $CO_2$ -Entwicklung ein. Durch Hochvakuumdestillation bei 60—80° erhielt man 16,6 mg eines phenolisch riechenden, farblosen Öles. Der Destillationsrückstand bestand aus wenig Ausgangsmaterial und Harzen.

Das rohe Phenol aus je 3mal 10 mg Abbausäure P wurde mit 0,5 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 4 Std. zum Sieden erhitzt. Destillation bei 0,01 mm und 60—70° (Luftbadtemperatur) lieferte ein farbloses Öl, das zur Analyse unter Abtrennung eines kleinen Vor- und Nachlaufes nochmals destilliert wurde.

$C_{11}H_{10}O_4$	Ber. C 64,02	H 4,89	$OCH_3$ 15,04%
(206,08)	Gef. ,, 63,98	„ 5,04	„ 14,83%

Es handelt sich um das 6-Acetoxy-7-methoxy-cumaron (XIV).

In einem weiteren Versuch wurden 16,6 mg rohes Phenol aus der Abbausäure P mit 1 Tropfen Methanol und überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung 1½ Tage bei 20° stehengelassen. Nach dem vorsichtigen Eindampfen erhielt man durch Destillation bei 60—70° (Luftbadtemperatur) und 0,05 mm ein farbloses Öl, das nochmals unter Abtrennung eines kleinen Vor- und Nachlaufes destilliert und hierauf mit einer gesättigten Lösung von 40 mg Pikrinsäure in Methanol versetzt wurde. Beim Einengen mittels Aufblasen von Stickstoff erhielt man rote Nadeln, die noch zweimal aus sehr wenig Methanol unter Kühlung auf -20° umgelöst wurden. Smp. 62,5—63,5° (geringe Reste verschwanden).

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 684.

<sup>2)</sup> Beim Zusatz von Naturkupfer „C“ erhielt man eher schlechtere Ausbeuten.

den erst bei 90°). Mischprobe mit dem Pikrat von 6,7-Dimethoxy-cumaron vom Smp. 62,5—63,5°<sup>1)</sup> = 62,5—63,5°.

Die vereinigten Mutterlaugen aus den Pikratumkristallisationen wurden mit Äther und 2-n. Lauge bis Entfärbung der Ätherschicht geschüttelt und die ätherische Phase dann wie üblich aufgearbeitet. Durch 3malige Destillation bei 50—60° (Luftbadtemperatur) und 0,02 mm erhielt man farblose Kristalle (5 mg) vom Smp. 48,5—49,5°. Keine *Gibbs'sche* Farbreaktion (XV).

$C_{10}H_{10}O_3$  (178,08) Ber.  $OCH_3$  34,84% Gef.  $OCH_3$  34,69%

Misch-Smp. mit synthetisch hergestelltem 6,7-Dimethoxy-cumaron vom Smp. 48—49,5°<sup>1)</sup> ohne Erniedrigung. UV.-Spektrum siehe theoretischer Teil.

Furan-2,3-dicarbonensäure-dimethylester aus Abbausäure P: 30 mg Substanz wurden mit 5 ml 5-proz. wässriger Kalilauge und 3,3 ml 8-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung 1½ Tage bei 20° im Dunkeln stehengelassen. Anschliessend wurde ½ Std. auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Abkühlen angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde im Hochvakuum abdestilliert. Bis 120° (Luftbadtemperatur) kam Oxalsäure. Die zwischen 120—195° (Luftbadtemperatur) sublimierende Fraktion wurde ½ Std. mit Methanol gekocht und dann eingedampft. Den Rückstand liess man ¾ Std. mit 2 ml ätherischer Diazomethan-Lösung stehen. Nach dem vorsichtigen Eindampfen wurde durch Destillation bei 50—60° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm ein farbloses Öl (~ 3—5 mg) erhalten, das bei Tiefkühlung kristallisierte. Zwischen 100—120° (Luftbad) sublimierte ein Produkt, das wir nicht näher untersucht haben. Die tief siedende Fraktion wurde durch nochmalige Hochvakuumdestillation und durch Umlösen aus Petroläther unter Druck und aus Methanol-Wasser weiter gereinigt. Zur Smp.-Bestimmung wurde eine Probe in eine Kapillare hineindestilliert und diese dann abgeschmolzen. In gleicher Weise wurde mit dem aus Xanthotoxin gewonnenen Furan-2,3-dicarbonensäure-dimethylester<sup>2)</sup> und der Mischprobe verfahren.

Smp. des Abbauproduktes: 36,0—36,3°; Smp. von Furan-2,3-dicarbonensäure-dimethylester 35,0—35,5°; Smp. der Mischprobe 35,1—35,9°.

Entmethylierung der Abbausäure P: In eine kleine Ampulle wurden 27 mg Abbausäure P und 240 mg frisch sublimiertes Pyridinhydrochlorid eingefüllt. Nun wurde das Pyridinhydrochlorid in der Ampulle bei 50° und 0,01 mm umsublimiert, worauf die Ampulle im Hochvakuum abgeschmolzen wurde. Anschliessend hat man 4½ Std. im siedenden Anilinbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Ampulleninhalt in verd. Salzsäure gelöst, mit Kochsalz gesättigt und mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde nach dem Eindampfen im Hochvakuum (0,02 mm) destilliert: Fr. 1: 75—85° (Luftbadtemperatur), farbloses Öl; Fr. 2: 150—170° (Luftbadtemperatur), gelbes Sublimat.

Die *Fraktion 1* wurde zweimal aus Benzol umgelöst (2,6 mg). Intensiv ziegelroter *Weygand'scher* Endioltest. Eisen(III)-chlorid gab in alkoholischer Lösung eine braunschwarze Fällung. Smp. 65—72° (XVIII). Die Mischprobe mit dem bei 72,5—74° schmelzenden 6,7-Dioxycumaron<sup>3)</sup> schmolz bei 66—72°.

Die *Fraktion 2* wurde durch Hochvakuumsublimation und Umlösen aus Äther unter Druck gereinigt. Beim Erhitzen auf dem *Kofler*-Block wandelten sich die farblosen Prismen bei 190—210° in Nadeln um, die nach vorgängiger teilweiser Sublimation bei 243—245° unter Gasentwicklung und Verfärbung schmolzen. Die Substanz gab eine blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion, und einen rotorangen *Weygand'schen* Endiol-Test. Die Verbindung reagiert sauer. Aus Materialmangel konnte keine Analyse ausgeführt werden. Es handelt sich aber zweifellos um 6,7-Dioxycumaron-5-carbonsäure (XVII). Vgl. dazu auch die ähnlichen Eigenschaften der 6,7-Dioxycumaron-5-carbonsäure (Seite 684).

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 684.

<sup>2)</sup> Vgl. *E. Späth & A. F. J. Simon, M. 67, 344* (1936).

<sup>3)</sup> Siehe Seite 684.

Pachyrrhol (IX): 300 mg homogenisiertes Pachyrrhizonon wurden unter Stickstoff und Röhren mit 50 ml einer 3-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser-Methylcellosolve (4:1) 1 Std. zum Sieden erhitzt. Das Ausgangsmaterial ging bald mit orangegelber Farbe in Lösung; die Farbe schlug nach einiger Zeit in gelbgrün um. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und weiter aufgearbeitet wie bei der Alkalispaltung von Pachyrrhizon (Seite 678). Im Neutralteil war praktisch keine Substanz enthalten. Die die phenolischen Anteile enthaltende Äther-Chloroformlösung wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroform gelöst, filtriert und eingengt. Die ausgefallenen Kristalle wurden aus Aceton-Äther umkristallisiert (100 mg) und nochmals aus Aceton unter Druck umgelöst. Weitere Kristallisationen aus Aceton-Äther oder Aceton-Alkohol änderten den Smp. nicht mehr. Smp. der hellgelben Prismen 194—197° nach vorgängigem Sintern. Pachyrrhol gab eine intensive dunkelgrüne Eisen(III)-chlorid- und eine rotorange *Zimmermann*-Reaktion<sup>1)</sup>. Der *Weygand*-Test<sup>2)</sup> auf Keto-enole war schwach positiv: Grünfärbung mit Titan(III)-chlorid in Methanol-Methylcellosolve, die beim Schütteln an der Luft nach Gelb ausbleichte.

Zur Analyse wurde 4 Std. bei 80—100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 63,14	H 4,12	OCH <sub>3</sub> 9,06	2 aktive H 0,589%
(342,11)	Gef. „ 62,91	„ 4,68	„ 9,06 <sup>a)</sup>	2 „ „ 0,600%
	„ „ 63,17	„ 4,45	„ 9,27 <sup>a)</sup>	

UV.-Spektrum siehe theoretischer Teil.

Aus dem *Säureteil* der alkalischen Spaltung von Pachyrrhizonon isolierte man wenig Abbausäure P (Smp. und Mischsmp.).

Pachyrrholentstand, in allerdings geringerer Ausbeute, auch beim kürzeren Erhitzen von Pachyrrhizonon mit 3-proz. Lauge oder bei 1stündigem Erhitzen mit 1-proz. Lauge. Beim 3-stündigen Erhitzen mit 3-proz. Lauge bildete sich ein schwer trennbares Gemisch von Phenolen.

Pachyrrhol-monomethyläther (X): 40 mg Pachyrrhol löste man unter Sauerstoffausschluss in 5 ml 1-proz. wässriger Kalilauge und fügte bei 20° unter Röhren portionenweise 90 mg Dimethylsulfat zu. Nach Zugabe von weiteren 3 ml Lauge rührte man 2 Std. bei 20° und schüttelte dann die alkalische Lösung mit Äther-Chloroform-4:1-Gemisch aus. Aus der Chloroformlösung erhielt man beim Einengen und Versetzen mit Äther Kristalle, die nach zwei weiteren Umkristallisationen aus Aceton-Äther bei 173—174° schmolzen (6 mg schwach gelb gefärbte Würfelchen). Mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol intensive dunkelgrüne Farbreaktion.

Zur Analyse wurde mehrere Std. bei 80—100° im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 64,02	H 4,53	OCH <sub>3</sub> 17,41%
(356,13)	Gef. „ 64,37	„ 4,82	„ 17,81%

Die Mutterlauge des Pachyrrhol-monomethyläthers enthielten viel Harze und lieferten keine einheitliche Verbindung. Versuche, Pachyrrhol mit Dimethylsulfat in verdünnterer Lauge zu methylieren, ergaben schlechtere Ausbeuten. Mit Diazomethan oder Methyljodid-Kaliumcarbonat resp. Kaliumhydrogencarbonat entstanden neben viel Harzen uneinheitliche Reaktionsprodukte.

Pachyrrhol-oxim: 40 mg Substanz hat man mit 40 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 80 mg Natriumacetat in 1 ml Pyridin 3½ Std. am siedenden Wasserbad erwärmt. Anschließend wurde im Vakuum eingengt, mit Wasser verrieben und abgesaugt. Das Rohprodukt lieferte nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser (Norit), Alkohol und Alkohol-Äther 16 mg farblose Würfel vom Smp. 215—217° (Zersetzung). Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion war intensiv blaugrün. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> N (357,12)	Ber. N 3,92%	Gef. N 3,87%
---	--------------	--------------

<sup>1)</sup> W. Zimmermann, Z. physiol. Ch. **233**, 257 (1935).

<sup>2)</sup> F. Weygand & E. Csendes, B. **85**, 45 (1952).

<sup>a)</sup> Zeisel-Bestimmung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid.

Eine Anisalverbindung liess sich aus Pachyrrhol unter Standardbedingungen nicht gewinnen.

Oxydation von Pachyrrhol: 13 mg Substanz hat man in 0,5 ml siedendem Alkohol aufgeschlemmt, durch Zugabe von 0,05 ml 50-proz. Kalilauge in Lösung gebracht und sofort mit 0,12 ml 12-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Nach 5 Min. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad wurde abgekühlt, angesäuert und von 5 mg unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt lieferte durch Hochvakuumsublimation nach Abtrennung eines Vorlaufes bei 100–120° (Luftbadtemperatur) 3 mg Sublimat, das durch Umlösen aus Aceton-Wasser und nochmalige Hochvakuumsublimation gereinigt wurde. Auf Grund des Smp., der Mischprobe und der Eisen(III)-chlorid-Reaktion handelte es sich um die Abbausäure P (6-Oxy-7-methoxy-cumaron-5-carbonsäure).

Abbau von Pachyrrhizonon zu Pachyrrhizol: 300 mg Pachyrrhizonon hat man in 15 ml absolutem Alkohol mit 3 g Kalilauge in Stickstoffatmosphäre 3 Std. zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt und wie früher (Seite 679) aufgearbeitet. Der Phenolteil wurde mit Alkohol gekocht und das Unlösliche nach längerem Stehen ausgezogen (30 mg). Nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton-Alkohol und Chloroform-Äther erhielt man gelbe Nadelchen vom Smp. 212–213°. Misch-Smp. mit Pachyrrhol: 186–197°.

Zur Analyse wurde 4 Std. bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> (?)	Ber. C 60,32	H 3,94	OCH <sub>3</sub> 8,66%
(358,11)	Gef. „ 60,88; 60,19	„ 3,84; 3,68	„ 8,41%

Grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion; kein *Weygand*-Test auf die Endiol- und Ketonenol-Gruppierung.

Aus dem *Säureanteil* gewann man 15 mg Abbausäure P (Smp. und Mischsmp.). Der *Neutralteil* lieferte keine krist. Produkte.

Die bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes anfallenden wässrigen Phasen wurden vereinigt, auf pH 2 gebracht, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther-Chloroform-Gemisch 4:1 im Extraktor ausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende dunkle Rückstand (60 mg) wurde bei 85–120° (Luftbadtemperatur) und 0,05 mm sublimiert und das Sublimat zweimal aus Äther-Petroläther umgelöst und nochmals bei 75–95° (Luftbad) und 0,005 mm sublimiert. Smp. 182–183°. Mischprobe mit Oxalsäure 185–187°.

Versuche, aus Dehydro-pachyrrhizon durch Oxydation mit Kaliumpermananat in Aceton oder durch Ozonisierung einheitliche Abbauprodukte zu gewinnen, führten bisher nicht zum Ziel.

## Synthetische Versuche.

### A. Pyrogallolderivate.

6,7-Dimethoxy-cumaran (XXII): 500 mg 6,7-Dioxy-cumaran (Smp. 110–111°), das wir nach der Vorschrift von *E. Späth & M. Pailer*<sup>1)</sup> aus 6,7-Dioxy-cumaran-3-on<sup>2)</sup> bereitet hatten, wurden unter Sauerstoffausschluss in 8 ml 16-proz. Natronlauge gelöst und sofort unter Rühren mit Dimethylsulfat versetzt. Insgesamt setzte man während 1½ Std. portionenweise 3 g Dimethylsulfat zu. Hierauf wurden noch 4 ml obiger Lauge und 1 ml Dimethylsulfat zugefügt und 1 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die alkalische Lösung hat man mit Äther ausgeschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das ölige 6,7-Dimethoxy-cumaran durch zweimalige Destillation gereinigt. Sdp. 135–138°/13 mm. Ausbeute 420 mg.

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 66,63	H 6,71	OCH <sub>3</sub> 34,45%
(180,1)	Gef. „ 66,19	„ 6,75	„ 34,65%

<sup>1)</sup> B. 69, 768 (1936).

<sup>2)</sup> *K. Feist & E. Siebenlist*, Arch. Pharm. 265, 196 (1927); *W. Feuerstein & K. Brass*, B. 37, 817 (1904); *M. v. Nencki*, B. 26, 588 (1893), Ref.

6,7-Dimethoxy-cumaron (XV): 30 mg 6,7-Dimethoxy-cumaron hat man mit 100 mg 30-proz. Palladium-Norit-Katalysator<sup>1)</sup> in einer kleinen Ampulle im Hochvakuum eingeschmolzen und 20 Min. auf 170—180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Hochvakuum destilliert. Das Destillat gab aus Pentan (–80°) 7 mg farbloser Kristalle, die nach weiteren Kristallisationen aus Pentan und Methanol-Wasser bei 48,5—49° schmolzen. Zur Analyse hat man bei 60° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm destilliert.

$C_{10}H_{10}O_3$  (178,08) Ber. C 67,39 H 5,66% Gef. C 67,51 H 5,85%

Bei einem anderen Dehydrierungsversuch, der sich aber nicht reproduzieren liess, destillierte man bei 13 mm das 6,7-Dimethoxy-cumaron durch eine erhitzte Säule von Palladium-Norit und erhielt dabei bedeutend bessere Ausbeuten an Cumaron.

Das Pikrat von 6,7-Dimethoxy-cumaron wurde gewonnen durch Lösen von 2,9 mg Substanz und 3,8 mg Pikrinsäure in 2 Tropfen warmem Alkohol. Beim Abkühlen kristallisierten weinrote Nadeln aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol bei 62,5—63,5° schmolzen.

6,7-Diacetoxy-cumaran (XXI)<sup>2)</sup>: 200 mg 6,7-Dioxy-cumaran wurden mit 2 ml Pyridin und 1,5 ml Essigsäureanhydrid 2½ Tage bei 33° stengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Methanol-Wasser und Methanol 290 mg farblose Würfel vom Smp. 116°. Zur Analyse wurde bei 120° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert.

$C_{12}H_{12}O_5$  (236,09) Ber. C 60,99 H 5,12% Gef. C 60,59; 60,81 H 5,23; 5,46%

6,7-Dioxy-cumaran-5-carbonsäure (XXIII): 300 mg 6,7-Dioxy-cumaran hat man in einem Kugelrohr mit 1,4 g reinem Glycerin und 1,4 g pulverisiertem Kaliumhydrogencarbonat vermischt und während 6 Std. bei 150—155° einen kräftigen  $CO_2$ -Strom darauf geblasen. Die schwach gelbbraune Reaktionsmasse hat man nach dem Abkühlen in  $O_2$ -freiem Wasser gelöst, angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Der eingedampfte Ätherextrakt wurde unter 0,01 mm destilliert: Die zwischen 90—120° (Luftbadtemperatur) übergehende Fraktion enthielt Glycerin und unverändertes Ausgangsmaterial. Zwischen 160—175° (Luftbadtemperatur) kam ein gelbliches Sublimat, das nach dem Waschen mit Äther nochmals bei 160—165° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm sublimiert wurde. Nach dem Umlösen aus Eisessig erhielt man 100 mg farbloser Prismen vom Smp. 216—218° unter Decarboxylierung (diese setzte schon bei 200° ein). Intensive blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Intensiver ziegelroter Weygand-Test mit Titan(III)-chlorid in Methanol und Pyridin. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

$C_9H_8O_5$  (196,06) Ber. C 55,09 H 4,11% Gef. C 55,16 H 4,16%

Bei Carboxylierungstemperaturen über 155° trat Verharzung ein, unter 150° erhielt man nur sehr geringe Ausbeuten. Carboxylierungsversuche nach Kolbe in der Ausführungsform von T. Reichstein & R. Hirt<sup>3)</sup> waren nicht erfolgreich.

6,7-Dimethoxy-cumaran-5-carbonsäure (XII): 50 mg 6,7-Dioxy-cumaran-5-carbonsäure hat man unter Stickstoff in 1 ml 16-proz. Natronlauge gelöst und bei 20° unter starkem Rühren portionenweise mit 0,2 ml Dimethylsulfat versetzt. Dann hat man auf 70—75° erwärmt und unter Rühren in zehn Portionen während 1 Std. je 0,25 ml 16-proz. Lauge und 0,05 ml Dimethylsulfat zugegeben. Nach der weiteren Zugabe von 0,5 ml Lauge wurde noch 1 Std. auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen hat man die angesäuerte und mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Äther extrahiert und den Ätherextrakt im Hochvakuum destilliert. Die zwischen 100—140° (Luftbadtemperatur) übergehende Fraktion wurde mehrmals aus Aceton-Wasser und Äther unter Druck umkristallisiert. Farblose Prismen vom Smp. 134,5—135,5°. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Identisch mit der entsprechenden Verbindung aus Abbausäure P (Seite 679).

<sup>1)</sup> R. P. Linstead & S. L. S. Thomas, Soc. 1940, 1130.

<sup>2)</sup> J. S. H. Davies & T. Deegan (Soc. 1950, 3202) erhielten XXI durch Hydrierung von XXIV.

<sup>3)</sup> Helv. 16, 121 (1933).

3,6,7-Triacetoxy-cumaron (XXIV): 2 g 6,7-Dioxy-cumaran-3-on<sup>1</sup>) haben wir in einem Gemisch von 20 ml frisch dest. Essigsäureanhydrid und 2 ml reinem Acetylchlorid unter Licht- und Wasserausschluss 2 Std. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Anschliessend hat man im Vakuum eingedampft, mit Wasser verrieben und das rohe Triacetat abgesaugt. Smp. der farblosen Nadeln nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser, Methanol-Wasser und Essigester-Petroläther 104—105°. Ausbeute 3,12 g. Zur Analyse wurde bei 130° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert.

$C_{14}H_{12}O_7$  (292,09) Ber. C 57,52 H 4,14% Gef. C 57,50; 57,77 H 4,18; 4,51%

3,6,7-Triacetoxy-cumaron erhielt man auch in fast quantitativer Ausbeute bei der Acetylierung von 6,7-Dioxy-cumaran-3-on in Pyridin-Essigsäureanhydrid bei 32° (2½ Tage).

Das Triacetat wurde weder durch 4 Std. Kochen mit Essigsäureanhydrid-Acetylchlorid noch durch Kochen mit Isopropenyl-acetat-Schwefelsäure verändert (Smp. und Mischsmp.).

6,7-Diacetoxy-cumaran-3-on (XXVI): 200 mg 6,7-Dioxy-cumaran-3-on hat man mit 5 ml frisch dest. Essigsäureanhydrid 45 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Am Anfang musste bis zur klaren Lösung geschüttelt werden. Anschliessend hat man im Vakuum eingeeengt und mit Wasser verrieben. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Methanol und Essigester umkristallisiert. Ausbeute 179 mg. Smp. der farblosen prismatischen Nadeln 136,5—137°. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Bei der Hochvakuumdestillation schien sich das 6,7-Diacetoxy-cumaran-3-on teilweise zu zersetzen. Zur Analyse wurde bei 70° über  $P_2O_5$  im Hochvakuum getrocknet.

$C_{12}H_{10}O_6$  (250,08) Diacetat Ber. C 57,58 H 4,03 aktiv. H 0,0%<sup>2</sup>)

$C_{10}H_8O_5$  (208,06) Monoacetat Ber. C 57,68 H 3,88 aktiv. H 0,485%

Gef. „ 57,97 „ 4,16 aktiv „ 0,132%<sup>2</sup>) (kalt u. warm)

30 mg 6,7-Diacetoxy-cumaran-3-on hat man mit 1 ml Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Acetylchlorid 2 Std. zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte in fast quantitativer Ausbeute 3,6,7-Triacetoxy-cumaron (Smp. und Mischsmp.).

6,7-Diacetoxy-cumaron (XXV): 200 mg 3,6,7-Triacetoxy-cumaron haben wir in 7 ml Eissig bei 723 mm Druck und 22° mit 30 mg vorhydriertem Platinoxid hydriert; in 8 Min. wurden 19,14 ml (1,1 Mol.) Wasserstoff aufgenommen. Man unterbrach die Hydrierung, filtrierte vom Katalysator ab und dampfte im Vakuum ein. Durch Destillation bei 120° (Luftbadtemperatur) unter 0,05 mm erhielt man ein farbloses Öl, das nach nochmaliger Destillation aus Äther-Petroläther nach längerem Stehen im Eisschrank 123 mg Prismen abschied. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther und Methanol-Wasser erhielt man 86 mg Plättchen vom Smp. 96—97°. Mischprobe mit 6,7-Diacetoxy-cumaran (Smp. 116°): 88—113°. Zur Analyse wurde bei 100° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert.

$C_{12}H_{10}O_5$  (234,08) Ber. C 61,52 H 4,31% Gef. C 61,63; 61,55 H 4,68; 4,39%

6,7-Dioxy-cumaron (XVIII): 6,7-Diacetoxy-cumaron wird in alkalischer Lösung bei Luftzutritt momentan zerstört. Zur Verseifung wurden daher in den einen Schenkel eines zweischenkligigen, Y-förmigen Gefässes 25 mg 6,7-Diacetoxy-cumaron eingewogen, während in den anderen Schenkel 2 ml einer Lösung von 7 g Kalilauge in 100 ml 90-proz. Methanol eingefüllt wurden. Nun wurde das System mehrmals mit Stickstoff gespült, auf –80° gekühlt, auf 0,05 mm ausgepumpt und abgesperrt. Durch Umkippen wurde die Lauge in den Schenkel mit der festen Substanz gebracht und die resultierende Lösung 2½ Std. auf 70—85° erhitzt. Nach dem Ausfrieren (–80°) wurde mit Stickstoff gefüllt, sofort mit 2,5 ml 1-n. Salzsäure versetzt und vom Methanol im Vakuum befreit. Nach dem Sättigen mit Kochsalz hat man die farblose Lösung mit reinstem Äther extrahiert und den Ätherextrakt bei 80° (Luftbadtemperatur) und 0,05 mm destilliert. Das erhaltene

<sup>1</sup>) Siehe S. 683, Anm. <sup>2</sup>).

<sup>2</sup>) Cumaran-3-one geben infolge Enolisierung bei der Zerevitinoff-Bestimmung immer etwas (0,05—0,1%) aktiven Wasserstoff. Vgl. H. Schmid & A. Ebnöther, Helv. **34**, 1982 (1951).

Öl gab nach dem mehrmaligen Umlösen aus Benzol-Pentan und Benzol 8 mg Prismen vom Smp. 72,5—74°. Mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol: schwarzbraune Fällung. Der *Weygand*'sche Endioltest war ziegelrot.

$C_8H_6O_3$  (150,05) Ber. C 63,98 H 4,03% Gef. C 64,26 H 4,52%

#### B. Phloroglucinderivate.

3-Acetoxy-4,6-dimethoxy-cumaron (XVIa): 100 mg 4,6-Dimethoxy-cumaron-3-on<sup>1)</sup> wurden mit 2 ml Essigsäureanhydrid 4 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand bei 120—130° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm Druck fraktioniert und mehrmals aus Methanol-Wasser und Äther-Petroläther umgelöst. Man erhielt 50 mg Blättchen vom Smp. 70,5—71°. Zur Analyse wurde 10 Std. bei 20° über  $P_2O_5$  im Hochvakuum getrocknet.

$C_{12}H_{12}O_5$  Ber. C 60,99 H 5,12  $OCH_3$  26,26%  
(236,10) Gef. „ 60,48 „ 5,22 „ 25,93%

4,6-Dimethoxy-cumaron (XVIb): 97,5 mg 3-Acetoxy-4,6-dimethoxy-cumaron hat man in 6 ml Eisessig mit 25 mg vorhydriertem Platinoyd bei 22° und 724 mm mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der Aufnahme von 11,4 ml (1,1 Mol.) Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen, vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand unter Abtrennung eines Vor- und Nachlaufes bei 60—70° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm destilliert. Das farblose Öl (50 mg) hat man mit methanolischer Pikrinsäure versetzt und das erhaltene, in roten Nadeln kristallisierende Pikrat aus Methanol umgelöst. Smp. 93,5—94,5°<sup>2)</sup>. Das Pikrat wurde an wenig Aluminiumoxyd zerlegt und das resultierende 4,6-Dimethoxy-cumaron bei 60° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm als farbloses Öl destilliert.

$C_{10}H_{10}O_3$  (178,08) Ber. C 67,39 H 5,66% Gef. C 66,86 H 5,78%

#### Zusammenfassung.

Für das Pachyrrhizon, einen Pflanzenstoff aus Pachyrrhizosus-Samen, liess sich auf Grund von Abbaureaktionen und von UV.- und IR.-Spektren die Konstitutionsformel Ia (Seite 675) aufstellen. Im Pachyrrhizon ist im Ring A eine Methylendioxy-Gruppierung vorhanden und die Ringe B, C, D und E sind linear verknüpft; darin unterscheidet es sich von den anderen bisher strukturell aufgeklärten Rotenoiden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> *K. Freudenberg, H. Fikentscher & M. Harder, A. 441, 157 (1925); H. Dumont & J. Tambor, B. 43, 1969 (1910).*

<sup>2)</sup> *R. T. Foster & A. Robertson, Soc. 1939, 921, fanden den Pikrat-Smp. 95°.*