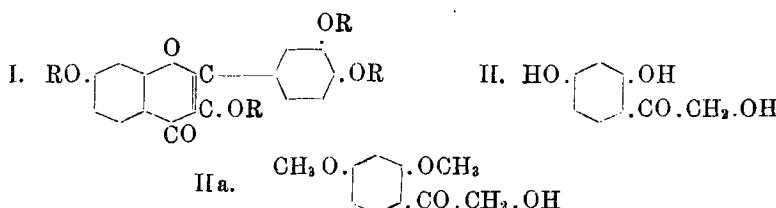


325. Adolf Sonn und Susanne Falkenheim: Synthese des Fisetols.

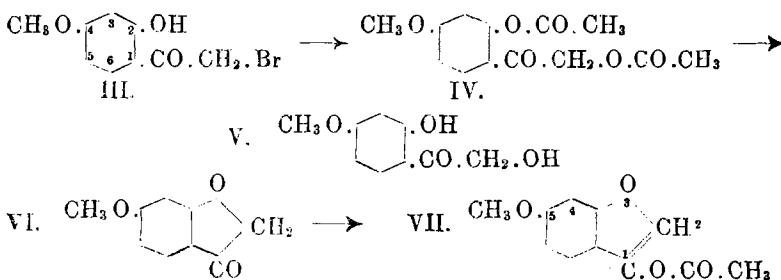
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 21. August 1922.)

Beim Kochen der Tetraalkyläther des »Fisetins« (I.) mit alkoholischem Kali erhielt Herzig¹⁾ neben Dialkyl-protocatechusäure Dialkyl-Derivate einer Verbindung von der Zusammensetzung C₈H₈O₄. Er gab dieser Verbindung, die er Fisetol nannte, auf Grund von Oxydationsreaktionen²⁾ die Formel eines ω -Oxy-resacetophenons (II.). Den Beweis für diese Struktur erbrachte die Synthese³⁾ des von Herzig erhaltenen Äthyläthers des »Äthylfisetols«. Das Fisetol selbst hatte Herzig aus seinen Äthern durch Entalkylierung nicht gewinnen können. Auch eine Reihe von synthetischen Versuchen⁴⁾ hatte nicht zum Ziele geführt.



Tambor und Dubois⁵⁾ führten den Monomethyläther des ω -Brom-resacetophenons (III.) durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in das bromfreie Diacetat (IV.) über; beim Verseifen mit alkoholischem Kali erhielten sie den 4-Monomethyläther (V.) des Fisetols. Versuche, die Methylgruppe zu entfernen, haben sie in der Arbeit nicht erwähnt.



¹⁾ M. 12, 184 [1891]. ²⁾ M. 14, 51 [1893].

³⁾ A. Sonn, B. 52, 927 [1919].

⁴⁾ Tambor und Dubois, B. 51, 748 [1918]; A. Sonn, B. 52, 923 [1919]; Kershaw, Slater und Stephan, Soc. 117, 309 [1920].

⁵⁾ a. a. O.

Wir konnten den Fisetol-monomethyläther (V.) in dem Acetylierungsprodukt von ω -Chlor-resacetophenon-monomethyläther-4 (vergl. III.) mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat nicht auffinden; es war nur das Acetat des 5-Methoxy-cumaranons (VII.) entstanden. Unter anscheinend gleichen Bedingungen hatten demnach ω -Chlor- und ω -Brom-resacetophenon-monomethyläther-4 mit dem Acetylierungsgemisch in verschiedener Weise reagiert.

Im Hinblick hierauf prüften wir das Verhalten von ω -Brom- und ω -Jod-resacetophenon gegenüber Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat; daß ω -Chlor-resacetophenon unter gleichen Bedingungen zum Diacetyl-Derivat des 5-Oxy-cumaranons führt, ist schon früher¹⁾ gezeigt worden.

Das ω -Brom-acetoresorcin und seinen Dimethyläther hat der eine von uns früher dargestellt, indem er nach Hoesch Brom-acetonitril mit Resorcin bzw. Resorcin-dimethyläther durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung kondensierte und die Imid-hydrochloride durch Kochen mit Wasser zersetzte. Die entstandenen Verbindungen enthielten etwas zu wenig Brom, vermutlich weil bei der Reaktion etwas Brom durch Chlor verdrängt worden war. Völlig reine Bromprodukte erzielten wir jetzt durch Anwendung von Bromwasserstoff statt Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel.

ω -Jod-resacetophenon ließ sich nach der Methode von Finkelstein²⁾ durch Umsetzung des ω -Chlor-acetoresorcins mit Jodnatrium in wasserfreier Aceton-Lösung leicht gewinnen; auf gleiche Weise stellten wir auch den 2-Monomethyläther des ω -Jod-resacetophenons her.

Bei der Acetylierung des ω -Brom-resacetophenons mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat entstand beim Eingießen in Wasser eine dunkle, harzige Masse, aus der neben dem Diacetat des 5-Oxy-cumaranons vom Schmp. 157° in geringer Menge eine bromfreie Verbindung isoliert werden konnte. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol wies sie den konstanten Schmp. 118° auf. Die Abspaltung der Acetylgruppen führte zu einer anscheinend einheitlichen, bei 257° schmelzenden Verbindung, deren Struktur wir wegen Materialmangels nicht aufklären konnten. Wir vermuten, daß sie durch Kondensation von 2 Mol. ω -Brom-resacetophenon miteinander unter dem Einfluß von Natriumacetat entstanden ist (vergl. weiter unten).

Bei der Acetylierung des ω -Jod-acetoresorcins mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat bildete sich ein durch Jod stark gefärbtes Produkt, aus dem sich eine einheitliche Verbindung nicht isolieren ließ. Beim Erwärmen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung ging das Jod-resacetophenon, ebenso wie die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen, in 5-Oxy-cumaranon über.

¹⁾ vergl. A. Sonn, a. a. O. ²⁾ B. 43, 1528 [1910].

Wir haben dann das Jod-acetoresorcin und sein Diacetyl-Derivat mit feuchtem Silberoxyd und ferner mit Silbernitrit (in wenig Wasser aufgeschlämmt) durch Verreiben in der Kälte in Reaktion gebracht. Das Jod-acetoresorcin lieferte in beiden Fällen 5-Oxy-cumaranon. Das Diacetat ergab mit Silberoxyd ein rötliches Öl, das allmählich in ein dunkles Harz überging. Mit Silbernitrit reagierte das Diacetyl- ω -jod-acetoresorcin weit weniger stark als die acetylfreie Verbindung; es entwickelte sich nur ein ganz schwacher Geruch nach Stickstoffdioxyd. Wir konnten aus dem Reaktionsgemisch neben meist unveränderter Ausgangssubstanz nur eine geringe Menge einer nicht ganz einheitlichen, aus linealformigen Krystallen bestehenden Verbindung vom Schmp. 155—160° gewinnen. Die Abspaltung der Acetylgruppen führte zu einem bei 252° schmelzenden Körper, dessen Identität mit der schon erwähnten Verbindung vom Schmp. 257° durch Misch-Schmelzpunkt festgestellt wurde.

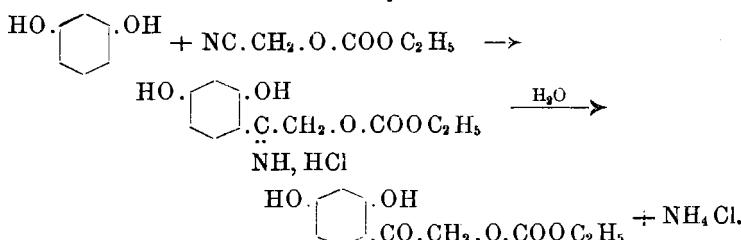
Wir versuchten ferner, durch Diazotierung des ω -Amino-acetoresocins zum Fisetol zu kommen, erhielten aber auch hierbei nur 5-Oxy-cumaranon.

Die Darstellung der Aminoverbindung in etwas größerer Menge machte einige Schwierigkeit. Ihre Bereitung nach Frank Tutin¹⁾, der sie nach der Phthalimid-Methode von Gabriel durch Zusammenschmelzen von ω -Chlor-acetoresorcin-dimethyläther mit Phthalimid-Kalium und darauf folgende Abspaltung der beiden Methylgruppen und des Phthalsäure-Restes mit Jodwasserstoff erhalten hatte, erwies sich als nicht geeignet. Wir versuchten daher zunächst, Phthalimido-acetonitril mit Resorcin zu kondensieren, da angenommen werden konnte, daß sich aus dem alkylfreien Kondensationsprodukt der Phthalsäure-Rest schon durch Erhitzen mit Salzsäure würde abspalten lassen; die gewünschte Kondensation, die wir wegen der Unlöslichkeit des Nitrils in Äther in Eisessig-Lösung ausführten, trat jedoch nicht ein. Auch Versuche, vom Benzoylaminoo-resacetophenon, das aus Hippurylcyanid und Resorcin sich leicht darstellen ließ, zur gewünschten Aminoverbindung zu gelangen, hatten nicht den erhofften Erfolg, da die Benzoylgruppe nicht in glatter Reaktion abgespalten werden konnte. In guter Ausbeute erhielten wir schließlich salzaures ω -Amino-acetoresorcin durch Erhitzen von Carbäthoxyamino-acetoresorcin — aus Carbäthoxyamino-acetonitril und Resorcin — mit wäßriger Salzsäure.

Nach diesen mißglückten Versuchen schien uns nur noch eine Möglichkeit, die Synthese des Fisetols zu erreichen, gegeben, nämlich durch die Kondensation von Resorcin mit einem Acyl-Derivat des Oxy-acetonitrils, wobei die Acylgruppe einmal bei der Hoeschschen Reaktion nicht abgespalten würde, zweitens aber

¹⁾ Soc. 97, 2512 [1910].

nach erfolgter Kondensation sich leicht wieder entfernen ließe¹⁾). Das Acethoxy-acetonitril erwies sich als nicht geeignet; aber die Versuche mit Carbäthoxy- und Carbomethoxy-glykolsäurenitril erfüllten unsere Erwartungen. Ohne weitere Schwierigkeit konnte Carbäthoxy-glykolsäurenitril — aus Oxy-acetonitril und Chlor-kohlensäure-äthylester durch Schütteln in trockenem Benzol bei Gegenwart von N-Dimethyl-anilin dargestellt — mit Resorcin kondensiert werden; das sich primär bildende Ketimid-hydrochlorid spaltete sich beim Kochen mit Wasser in Carbäthoxy-fisetol und Ammoniak:



Das Carbomethoxy-fisetol, eine Verbindung, die sich durch besonders gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, wurde in gleicher Weise hergestellt. Durch Verseifen sowohl der Carbäthoxy-Gruppe als auch des Carbomethoxyl-Restes mit verd. Alkali in der Kälte und darauf folgendes Ansäuern erhielten wir in beiden Fällen das gleiche Produkt vom Schmp. 189°, das sich in feinen Nadelchen ausschied. Die Analyse und die Untersuchung der Eigenschaften der Verbindung bestätigten unsere Annahme, daß Fisetol (II.) entstanden war. Als Keto-alkohol reduziert es ammoniakalische Silberlösung sowie Fehlingsche Lösung. Es bildet ein Phenyl-hydrazen.

Das O^2, O^4 -Dimethyl-fisetol (IIa.), das auf dieselbe Art wie das Fisetol unter Anwendung von Dimethyl-resorcin als Kondensationskomponente bereitet wurde, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sein Phenyl-hydrazen wurde aus Alkohol in perlmuttenglänzenden, gelblichen Blättchen vom Schmp. 212° erhalten.

Beschreibung der Versuche.

O^1 -Acetyl-5-methoxy-(enol)-cumaranon (VII.).

Man erhitzt 1 g Methoxy-cumaranon mit 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn.

1) Daß das freie Glykolsäurenitril, mit Resorcin kondensiert, 5-Oxy-cumaranon liefert, war inzwischen schon von Kershaw, Slater und Stephan (a. a. O.) gezeigt worden.

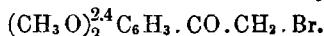
am Rückflußkühler. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein braunes Öl ab, das bald fest wird. Aus sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert das Acetylprodukt in perlmuttenglänzenden Blättchen vom Schmp. 62°. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform; aus Alkohol, Aceton und Eisessig fällt es auf Zusatz von Wasser.

0.1364 g Sbst.: 0.3193 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₄ (206). Ber. C 64.06, H 4.86.

Gef. » 63.86, » 4.87.

ω-Brom-acetoresorcin-dimethyläther,



Eine Lösung von 1 g Brom-acetonitril und 1.2 g Resorcin-dimethyläther in 3 ccm wasserfreiem Äther sättigt man nach Zusatz von 1.2 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid mit trocknem Bromwasserstoff. Die entstandene untere ölige Schicht wird beim Stehen über Nacht fest. Man gießt den Äther ab, schüttelt nochmals mit Äther durch und erwärmt dann mit Wasser 1/4 Stde. zum Sieden. Der größte Teil des Kondensationsprodukts sammelt sich am Boden als Öl an, nur wenig geht in Lösung; beim Abkühlen erfolgt bald Krystallisation. Ausbeute: 1.3 g. Man krystallisiert aus Alkohol um.

0.2019 g Sbst.: 0.1458 g AgBr.

C₁₀H₁₁O₃Br (259). Ber. Br 30.85. Gef. Br 30.74.

Der *ω*-Brom-resacetophenon-dimethyläther schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 101—102°. Aus Alkohol scheidet er sich in weißen, linealformigen Krystallen ab. Er ist leicht löslich in heißem Essigester und Benzol; von Äther und Ligroin wird er nur mäßig leicht aufgenommen.

ω-Brom-acetoresorcin, (OH)₂^{2.4}C₆H₈.CO.CH₂.Br.

Man sättigt eine Lösung von 5 g Resorcin und 5 g Brom-acetonitril in 20 ccm Äther nach Zusatz von 5 g Zinkchlorid mit Bromwasserstoff. Das Reaktionsgemisch wird zähflüssig, erstarrt aber nicht beim Stehen über Nacht. Bei der Spaltung des Imidhydrochlorids durch Kochen mit Wasser sammelt sich unten ein braunes Öl an. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung feine, weiße Nadeln ab; das Öl erstarrt zu einer bräunlich-gelben Masse.

0.1937 g Sbst.: 0.1583 g AgBr.

C₈H₇O₃Br (230.9). Ber. Br 34.63. Gef. Br 34.77.

Das *ω*-Brom-acetoresorcin schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 127° zu einer klaren Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in

Alkohol und Aceton; aus der ätherischen Lösung fällt es auf Zusatz von Ligroin. Aus heißem Eisessig und Benzol scheidet es sich in dichten Krystallbündeln aus. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bordeauxrot.

Diacetat: Man übergießt 1 g ω -Brom-acetoresorcin mit 2 g Essigsäure-anhydrid und fügt einen Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, worauf unter Erwärmung alles in Lösung geht. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein helles, grünliches Öl ab, das bald erstarrt. Es wird mehrfach aus verd. Alkohol umkrystallisiert.

0.1571 g Sbst.: 0.0925 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_5Br$ (314.9). Ber. Br 25.36. Gef. Br 25.06.

Das Diacetat krystallisiert in quadratischen Prismen vom Schmp. 76°. Es ist löslich in Eisessig, Essigester und Benzol; von Äther wird es schwer aufgenommen.

ω -Jod-acetoresorcin.

6.9 g ω -Chlor-acetoresorcin wurden in Aceton gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumjodid in 50 ccm Aceton versetzt. Sofort schied sich Natriumchlorid ab. Zur vollständigen Umsetzung blieb das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Die auf Zusatz von Wasser sich zuerst bildende Emulsion erstarrte teils amorph, teils zu langen, weißen, weichen Nadeln. Ausbeute: 7.2 g.

0.2015 g Sbst. (aus Benzol umkrystallisiert): 0.1697 g AgJ.

$C_8H_7O_3J$ (278). Ber. J 45.65. Gef. J 45.51.

Das Jod-acetoresorcin krystallisiert aus Benzol in flachen, langen Prismen, die nach vorheriger Sinterung bei 141° zu einer roten Flüssigkeit zusammenschmelzen. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, so gut wie unlöslich in Ligroin und Chloroform.

Diacetyl-Verbindung: 1. Man übergießt 2 g Jod-acetoresorcin mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid und gibt einen Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu. Unter Erwärmung entsteht eine klare Lösung. Das beim Verdünnen mit Wasser sich bildende gelbliche Öl erstarrt sofort zu einer amorphen Masse. — 2. Man setzt die Diacetyl-Verbindung des Chlor-acetoresorcins mit Jodnatrium um.

Zur Analyse wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1849 g Sbst.: 0.1204 g AgJ.

$C_{12}H_{11}O_5J$ (362). Ber. J 35.06. Gef. J 35.20.

Die Diacetyl-Verbindung bildet derbe, flache Prismen, deren Schmp. bei 97° liegt. Sie ist leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Äther.

α -Jod-acetoresorcin-monomethyläther-2.

Darstellung wie bei der methylfreien Verbindung. Der Äther ist leicht löslich in heißem Eisessig, in Essigester, Aceton und Alkohol schon in der Kälte. Er krystallisiert in Nadeln, die nach vorheriger Sinterung bei 128° schmelzen. Er löst sich leicht in heißem Benzol, schwerer in Chloroform, gar nicht in Äther und Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine dunkelrote Färbung.

0.2055 g Sbst. (aus Benzol umkrystallisiert): 0.1650 g AgJ.
 $C_9H_8O_2J$ (292). Ber. J 43.47. Gef. J 43.39.

Phthalimido-acetonitril, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CN$.

Es wurden 5 g Chlor-acetonitril mit 16 g Phthalimid-Kalium 2½, Stdn. im Xylobad auf 140° erhitzt. Die Masse färbte sich braunschwarz und wurde schließlich dickflüssig. Nach dem Erkalten wurde das körnige Reaktionsprodukt mit viel Wasser verrieben und erwärmt, um das überschüssige Phthalimid-Kalium zu entfernen. Den braunen, unlöslichen Rückstand krystallisierte man mehrfach aus verd. Essigsäure um.

0.1950 g Sbst.: 25.0 ccm N (13.8°, 755.5 mm, über 33-proz. KOH).
 $C_{10}H_6O_2N_3$ (186). Ber. N 15.06. Gef. N 15.03.

Das Nitril bildet fast farblose, dünne Blättchen, die nach vorheriger Sinterung bei 124—125° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ferner in Benzol und Chloroform, löslich in Xylo, schwer löslich in Äther und Ligroin.

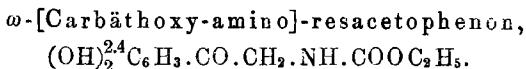
 α -[Benzoyl-amino]-resacetophenon,
 $(OH)_2^{2,4}C_6H_3.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 10 g Resorcin in 40 ccm wasserfreiem Äther gibt man 8 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid und 8.8 g Hippurylcyanid. Leitet man trocknen Chlorwasserstoff ein, so beginnt bald ein Öl sich abzuscheiden, das nach der Sättigung als zähes Harz am Boden haftet. Es wird nach dem Abgießen des Äthers mit 100 ccm Wasser herausgespült. Beim Kochen scheidet sich nach einigen Minuten ein fester Körper aus (7.6 g).

0.3400 g Sbst.: 5.2 ccm $\frac{1}{4}$ -H₂SO₄ (Kjeldahl).
 $C_{15}H_{12}O_4N$ (271). Ber. N 5.17. Gef. N 5.36.

Das [Benzoyl-amino]-resacetophenon krystallisiert aus Alkohol in schmalen, oft schräg abgeschnittenen Prismen, die beim Erhitzen bei 252° sich dunkel zu färben und zu sintern anfangen und bei 255° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Es ist ziemlich schwer löslich

in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Essigester, Benzol, Äther und Ligroin.

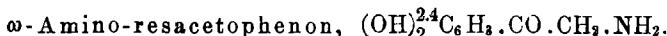


Zu der Lösung von 1.5 g Resorcin und 1.3 g [Carbäthoxy-amino]-acetonitril in 12 ccm trockenem Äther fügt man 1.5 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid hinzu und leitet einen Strom Chlorwasserstoff bis zur Sättigung hindurch. Es erfolgt zuerst eine ölige Abscheidung, die bald unter Rotfärbung der Lösung fest wird. Nach Abgießen des Äthers spaltet man das Imid-hydrochlorid durch Kochen mit 15 ccm Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich ein weißer Kry stallbrei (1.5 g) aus.

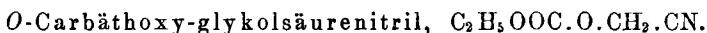
0.1532 g Sbst. (aus verd. Alkohol umkristallisiert und im Xylolbad getrocknet): 7.6 ccm N (15°, 767 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{13}O_5N$ (239). Ber. N 5.86. Gef. N 5.87.

Das [Carbäthoxy-amino]-acetoresorcin krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 156—157° nach vorheriger Dunkelfärbung. Es ist leicht löslich in heißem Eisessig, Essigester und Alkohol, in Aceton schon in der Kälte; von viel heißem Wasser wird es ziemlich gut aufgenommen; in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform löst es sich nicht.



Man erhielt das Carbäthoxy-Derivat mit etwa 40 Tln. Salzsäure (1:1) 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden, wobei alles allmählich in Lösung geht. Beim Abkühlen schied sich unverändertes Ausgangsmaterial (ungefähr die Hälfte) aus. Das Filtrat wurde eingedampft und der rötlichweiße Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Die ausgeschiedenen tafelförmigen Krystalle, die sich bei 257° zersetzen, erwiesen sich als identisch mit dem salzsauren Amino-resacetophenon, das Tutin¹⁾ schon beschrieben hat.



8 g Glykolsäurenitril werden in 80 ccm trockenem Benzol aufgenommen und unter Kühlung durch eine Kältemischung mit 10 g N-Dimethyl-anilin und 10 g Chlorkohlensäure-ester versetzt. Bei kräftigem Schütteln geht das Nitril allmählich unter Grünfärbung in Lösung. Nachdem die Reaktionsmasse wiederum abgekühlt ist,

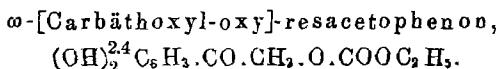
¹⁾ a. a. O.

gibt man nochmals 10 g Dimethyl-anilin und 10 g Ester hinzu und nach etwa 20 Min. noch ein drittes Mal. Nach 1—2-stündigem Stehen in Eiswasser schüttelt man zur Entfernung des Dimethyl-anilins mit eiskalter, überschüssiger Salzsäure durch und wäscht mit Wasser nach. Der Benzol-Auszug wird über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck destilliert. Die Ausbeute betrug 4 g.

Das Carbäthoxy-glykolsäurenitril ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die bei 127° (50 mm) siedet. Es färbt sich mit konz. Schwefelsäure weinrot.

O-Carbomethoxy-glykolsäurenitril.

Darstellung wie bei dem vorstehend beschriebenen Homologen. Der Siedepunkt lag bei 116—118° (46 mm).



In eine Lösung von 5.5 g Resorcin und 4.5 g *O*-Carbäthoxy-glykolsäurenitril in 20 ccm Äther leitet man nach Hinzufügen von 5 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid unter Eiskühlung einen lebhaften Strom trockner Salzsäure ein. Allmählich scheidet sich eine ölige Schicht ab, die schließlich zähflüssig wird. Nach Abgießen der Äther-Schicht und mehrfachem Nachspülen mit Äther wird das salzaure Ketimid durch Kochen mit Wasser gespalten. Am Boden sammelt sich ein braungelbes Öl an; aus der Lösung scheidet sich ein geringerer Teil teils amorph, teils in glänzend weißen Flittern ab.

Das aus verd. Alkohol umkrystallisierte [Carbäthoxyl-oxy]-resacetophenon schmilzt nach dem Trocknen über Phosphorpentoxid im Vakuum-Exsiccator bei 104—105° zu einer trüben Schmelze zusammen, die erst bei 107° klar wird. Es scheidet sich aus Eisessig, Aceton und Alkohol auf Zusatz von Wasser in glänzend weißen, rechteckigen Tafeln aus. Es ist leicht löslich in Äther, löslich in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

ω-[Carbomethoxyl-oxy]-resacetophenon.

Aus 4.2 g *O*-Carbomethoxy-glykolsäurenitril und 5.5 g Resorcin erhielten wir nach vorstehend beschriebener Methode 5.6 g des sich durch ein besonders gutes Krystallisationsvermögen auszeichnenden [Carbomethoxyl-oxy]-resacetophenons. Beim langsamem Abkühlen einer wässrigen Lösung scheidet es sich in langen, glänzend weißen Nadeln — unter dem Mikroskop Prismen — ab. Sie schmelzen bei 157—158°. Es ist in der Kälte leicht löslich in Aceton und Essigester, leicht löslich auch in heißem Alkohol und Eisessig,

schwerer in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.1548 g Sbst. (aus verd. Alkohol umkristallisiert und im Xylobad getrocknet): 0.3011 g CO₂, 0.0681 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₆ (226). Ber. C 53.10, H 4.42.

Gef. » 53.06, » 4.92.

Fisetol (ω -Oxy-resacetophenon) (II.).

Die Lösung von 1 g [Carbomethoxyl- oder Carbäthoxyl-oxy]-resacetophenon in 10 ccm 2-n. Natronlauge bewahrt man 2 Stdn. bei Zimmertemperatur auf. Die gelblichgrüne Lösung färbt sich dabei rot. Beim Ansäuern mit 2-n. Salzsäure scheidet sich unter starker Kohlensäure-Entwicklung ein dunkles Öl ab, das sich alsbald in feine, weiche, schwach rötlichweiße Nadeln umwandelt.

Zur Analyse wurde das Fisetol aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und bei 100° getrocknet. Es erscheint unter dem Mikroskop in Form von linealähnlichen Prismen und schmilzt nach vorheriger Rotfärbung und Sinterung bei 189° zu einer roten Flüssigkeit zusammen. Es ist leicht löslich in Essigester und Aceton schon in der Kälte, ferner in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung bordeauxrot. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung.

0.1636 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₈H₈O₄ (168). Ber. C 57.15, H 4.76.

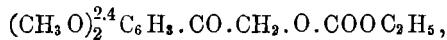
Gef. » 57.14, » 4.91.

Phenyl-hydrazon: Feine, gelblich gefärbte Nadeln aus Alkohol, die bei 109° unt. Zers. schmelzen. Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in heißem Wasser; aus der Lösung in heißem Benzol durch Zusatz von Ligroin fällbar.

0.1688 g Sbst.: 16.0 ccm N (16.7°, 761.5 mm, über 33-proz. KOH).

C₁₄H₁₄O₃N₂ (253). Ber. N 10.85. Gef. N 11.07.

ω -[Carbäthoxyl-oxy]-resacetophenon-dimethyläther,



durch Kondensation von Carbäthoxy-glykolsäurenitril mit Dimethyl-resorcin in ätherischer Lösung erhalten, scheidet sich aus verd. Alkohol in weißen, flachen, rechteckigen Tafeln vom Schmp. 74—75° aus. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim alkylfreien [Carbäthoxyl-oxy]-resacetophenon.

O², O⁴-Dimethyl-fisetol (IIa.)

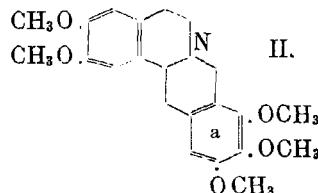
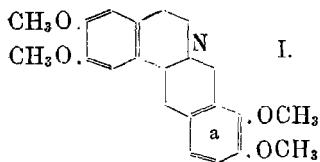
scheidet sich nach Verseifen der Carbäthoxy-Verbindung in Aceton-Lösung mit Alkali beim darauffolgenden Ansäuern als braunes, schmieriges Öl ab. Das Phenyl-hydrazon konnte als eine aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 212° gewonnen werden.

326. Ernst Späth und Karl Böhm:
Zur Konstitution der Alkalioide der Colombowurzel.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Juli 1922.)

Vor etwa einem Jahre haben E. Späth und N. Lang¹⁾ gezeigt, daß beim Ersatz der Methylendioxylgruppe des Berberins durch zwei Methoxylgruppen eine Base entsteht, welche mit dem aus der Colombowurzel darstellbaren Palmatin identisch ist. Durch diese Synthese war erwiesen, daß dem Palmatin die Formel I. zukommt und daher die von K. Feist und Sandstede²⁾ angenommene, aber nicht völlig festgelegte Formel zu Recht besteht.



E. Günzel³⁾ fand in der Colombowurzel außer Palmatin eine zweite Base, das Columbammin, welcher die Formel C₂₁H₂₂NO₅.OH gegeben wurde. K. Feist⁴⁾ bestätigte die Ergebnisse Günzels und isolierte noch ein drittes Alkaloid, C₂₀H₂₀NO₅.OH, das Jatrorrhizin. K. Feist hat nun in ausführlichen Arbeiten die Konstitution des Columbamins und des Jatrorrhizins aufzuklären versucht. Er kam zu dem Ergebnis, daß diese beiden Basen, die neben Methoxylgruppen auch phenolische Hydroxylreste enthielten, durch Methylieren schließlich in dasselbe Endprodukt übergehen, dessen Hydroverbindung nach dem Resultat der Oxy-

¹⁾ E. Späth und N. Lang, B. 54, 3061 [1921].

²⁾ K. Feist und G. Sandstede, Ar. 236, 5 [1918].

³⁾ E. Günzel, Ar. 244, 257 [1906].

⁴⁾ K. Feist, Ar. 245, 586 [1907].