

Der Farbstoff ist in der Hydrosulfit-Küpe mit gelber Farbe wenig löslich und färbt daraus Baumwolle in rötlichbraunen Tönen.

$C_{28}H_{14}O_2S$. Ber. C 81.16, H 3.38. Gef. C 81.21, H 3.43.

Bis-2.1-naphthathiophen-äthylen-indigo (IV): Zur Herstellung dieser Verbindung wird eine Lösung von 2 g Glyoxal-Natriumbisulfit in 10 ccm Wasser mit 2 g 2.1-Naphthoxy-thiophen in 40 ccm Alkohol vermischt, nach Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure wird dann $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, wobei sich der Farbstoff als bräunlichviolette Masse abscheidet. Er wurde heiß abfiltriert, mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen und dann aus Nitro-benzol krystallisiert: rötlichviolette, glänzende Nadeln, die oberhalb 290° schmelzen. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe, die intensiv orangerot gefärbt ist, in dunkelvioletten Tönen.

$C_{26}H_{14}O_2S_2$. Ber. C 73.93, H 3.31. Gef. C 74.05, H 3.41.

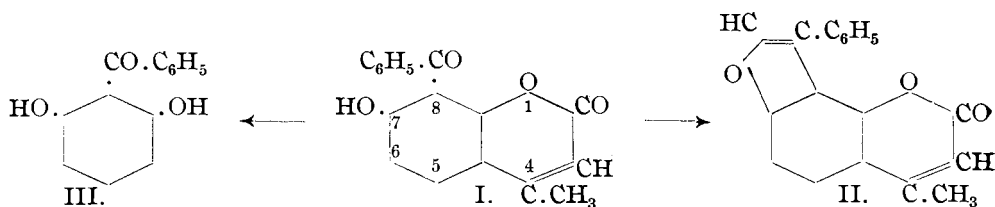
Zum Schluß möchte ich meinem Freunde Dr. S. C. De und dem Direktor J.S. Armour, sowie seinen Kollegen meinen herzlichsten Dank für das Interesse, das sie an diesen Untersuchungen gezeigt haben, aussprechen.

4. Dattatraya Balkrishna Limaye: Synthese von 2-Acyl-resorcinen mittels des Nidhon-Prozesses, I. Teil: 2-Benzoyl-resorcin.

[Aus d. „Rasāyana Nidhi“-Kapilashram, Poona-2 (Indien).]

(Eingegangen am 2. Oktober 1933.)

Bei der Fortführung meiner Untersuchungen über Synthesen in der Furo-cumarin-Reihe¹⁾ habe ich jetzt ein Benzoat statt des Acetats des 4-Methyl-umbelliferons als Ausgangsmaterial benutzt, wobei eine Folge von entsprechenden Verbindungen erhalten wurde, die mit der Bildung von 3-Phenyl-4'-methyl-[7'.8'-furo-cumarin] (II) ihren Abschluß fand. Hauptsächlich interessiert in der vorliegenden Mitteilung die Synthese des bisher unbekannten 2-Benzoyl-resorcins (III):



Das durch Behandeln des 4-Methyl-umbelliferon-benzoats mit Aluminiumchlorid erhaltene Benzoyl-4-methyl-umbelliferon (I) vom Schmp. 210° liefert nämlich beim Kochen mit Ätzalkali unter Öffnung des Pyron-Ringes und Abspaltung des Acetessigsäure-Restes teils als Aceton und Kohlendioxyd, teils als Essigsäure ein neues Dioxy-benzophenon vom Schmp. 135° . Daß tatsächlich 2-Benzoyl-resorcin (III) entstanden ist,

¹⁾ B. 65, 375 [1932].

ergibt sich aus folgender Überlegung: Der glatte Verlauf des Furanring-schlusses zeigt, daß die Benzoylgruppe bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid, sowohl nach der Friesschen, als auch nach der Friedel-Craftsschen Methode, in eine der *o*-Stellungen zur Hydroxylgruppe des Umbelliferons, nämlich in die 6- oder 8-Stellung, eingetreten sein muß. Im ersteren Falle müßte daraus bei der Behandlung mit Alkali 4-Benzoyl-resorcin vom Schmp. 143⁰, eine schon bekannte Substanz, entstanden sein. Ein Vergleich der bei der Behandlung mit Alkali tatsächlich erhaltenen Verbindung mit 4-Benzoyl-resorcin zeigt indessen, daß die beiden Substanzen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich von einander abweichen. Die Entstehung der bei 135⁰ schmelzenden Verbindung deutet daher darauf hin, daß die Substitution in 8-Stellung erfolgt ist. Demnach ist das neue Dioxy-benzophenon das bisher noch fehlende 2-Benzoyl-resorcin. Eine bemerkenswerte Eigenschaft des neuen Benzoyl-resorcins ist die, daß es leicht mit Acetessigester reagiert unter Regenerierung des Umbelliferons, aus dem es erhalten wurde, während 4-Benzoyl-resorcin dies unter ähnlichen Bedingungen nicht tut. Ein überzeugender Beweis für die Substitution in 8-Stellung wurde schließlich beim 2-Acetyl-resorcin, welches aus dem schon von mir²⁾ beschriebenen 4-Methyl-acetyl-umbelliferon vom Schmp. 168⁰ durch Hrn. Gangal³⁾ isoliert worden ist, durch dessen Verknüpfung mit einem bekannten γ -Resorcylsäure-Derivat erbracht.

2-Benzoyl-resorcin ist ferner durch die Darstellung seiner Dimethyl- und Dibenzoylderivate charakterisiert worden. Scheinbar erfolgt bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid in geringer Menge auch Substitution in 6-Stellung, wie die Isolierung einer anderen Substanz vom Schmp. 174⁰ vermuten läßt. Ein endgültiger Beweis dafür wird ausgearbeitet.

Zur kurzen und bequemen Benennung der Reaktionsfolge, durch welche die zur typisch aliphatischen und aromatischen Reihe gehörenden, bisher unbekannten 2-Acyl-resorcine zugänglich geworden sind, und welche möglicherweise in analoger und homologer Richtung ausgebaut werden kann, haben wir die Bezeichnung „Nidhon-Prozeß“⁴⁾ gewählt. Einbegriffen in diese Bezeichnung sollen die Reaktions-Stufen und Operationen sein, die der Reaktionsfolge entsprechen:

Resorcin — 4-Methyl-umbelliferon — $\left\{ \begin{array}{l} \text{Acylierung — Friessche Umlagerung} \\ \text{oder Friedel-Craftssche Reaktion} \end{array} \right\}$
 — Abscheidung der isomeren Acyl-4-methyl-umbelliferone — Behandlung mit Alkali
 — 2-Acyl-resorcin.

Die durch „Nidhonisierung“ erhaltenen 2-Acyl-resorcine können natürlich nach bekannten Methoden weiter verarbeitet werden. Über einige, auf diese Weise bereits erhaltene Resultate wird bald berichtet werden.

Wie viele andere Reaktionen, wird auch der „Nidhon-Prozeß“ Grenzen seiner Anwendbarkeit haben; diese sollen durch Ausdehnung der neuen Arbeitsmethode auf ähnliche Fälle untersucht werden.

²⁾ B. 65, 376 [1932].

³⁾ M.-Sc.-Kandidat, der bei mir im Ranade-Institut arbeitet.

⁴⁾ „Nidhon“ leitet sich von „Nidhi“ ab; die Endung „on“ deutet an, daß es sich um ein Keton handelt.

Beschreibung der Versuche.

4-Methyl-8-benzoyl-umbelliferon (I): Ein Gemisch von 30 g 4-Methyl-umbelliferon-benzoat (Schmp. 159°) mit 60 g Aluminiumchlorid wurde 1 Stde. im Ölbad bei 160–170° verschmolzen. Die Schmelze wurde mit kaltem Wasser und Salzsäure behandelt und dann filtriert. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in kaltem Ätzalkali gelöst, die filtrierte Lösung angesäuert und der Niederschlag aus Alkohol umgelöst. Die zuerst erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Umlösen bei 210° und gaben mit Eisenchlorid keine Färbung. Ausbeute 18–20 g. Löslich in siedendem Benzol.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.9, H 4.3. Gef. C 72.6, H 4.4.

Aus den Mutterlaugen wurde eine weitere, feste, bei 174° schmelzende Substanz, die mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung gab, isoliert.

Es ist nicht nötig, von dem fertigen Benzoat auszugehen (Fries). Beim Aufarbeiten der Komponenten, Benzoylchlorid und Umbelliferon (Friedel-Crafts) werden dieselben Resultate erhalten. So lieferten in einer Operation 1 Tl. 4-Methyl-umbelliferon, 3 Tle. Aluminiumchlorid und 1 Tl. Benzoylchlorid bei 1-stdg. Erhitzen auf 160–170° 0.6 Tle. 4-Methyl-8-benzoyl-umbelliferon und geringe Mengen 4-Methyl-umbelliferon-benzoat.

4-Methyl-8-benzoyl-7-[carbäthoxy-methoxy]-cumarin: 2.8 g 4-Methyl-8-benzoyl-umbelliferon wurden 3 oder 4 Stdn. mit den äquivalenten Mengen Natrium in 10 ccm absol. Alkohol und Brom-essigester unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Alkohols wurde der Rückstand mit verd. Ätzalkali behandelt, filtriert und aus Methanol umgelöst. Derbe Nadeln, Schmp. 130°. Ausbeute 2 g.

$C_{21}H_{18}O_6$. Ber. C 68.8, H 4.9. Gef. C 68.6, H 4.9.

4-Methyl-8-benzoyl-7-[carboxy-methoxy]-cumarin entstand in guter Ausbeute beim Behandeln des obigen Esters mit alkohol. Ätzkali auf dem Wasserbade und Ausfällen mit Salzsäure. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 203°. Die Verbindung ist wenig löslich in siedendem Wasser und unlöslich in Benzol.

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.4, H 4.1, Mol.-Gew. 338.

Gef. „ 67.2, „ 4.2, „ 337.

3-Phenyl-4'-methyl-[7'.8'-furo-cumarin] (II) wurde gewonnen durch Kochen der obigen Säure (1 g) mit Natriumacetat (3 g) und Acetanhydrid (10 ccm), bis die Kohlendioxyd-Entwicklung aufgehört hatte, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Ätzalkali, Filtrieren und Umlösen des ausgewaschenen Niederschlages aus Alkohol. Schmp. 170°. Ausbeute 0.6 g. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Benzol.

$C_{18}H_{12}O_3$. Ber. C 78.3, H 4.3. Gef. C 78.0, H 4.2.

2-Benzoyl-resorcin (III): 4-Methyl-8-benzoyl-umbelliferon (20 g) und Ätznatron (20 g in 100 ccm Wasser) wurden im Sandbade 1 Stde. am Kühler zum gelinden Sieden erhitzt. Die klare Lösung wurde nach dem Abdestillieren geringer Mengen Aceton mit Salzsäure angesäuert, wobei sich reichlich Kohlendioxyd entwickelte. Die zähe Masse, die nach einiger Zeit erstarrte, wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus siedendem Wasser umgelöst. Feine, wollige Nadeln, Schmp. 135°. Ausbeute 10–12 g.

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.8, H 4.7. Gef. C 72.5, H 4.8.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol. Sie gibt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Färbung und kondensiert sich mit Acetessigester in Gegenwart von Schwefelsäure unter Bildung von 4-Methyl-8-benzoyl-umbelliferon (I).

Der Dimethyläther, der durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf 2-Benzoyl-resorcin gewonnen wurde, krystallisierte aus Methanol in Nadeln, Schmp. 99°. Er ist mit Wasserdampf flüchtig und siedet bei 345°.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.4, H 5.8. Gef. C 74.2, H 5.9.

Das Dibenzoat des 2-Benzoyl-resorcins schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 115°.

$C_{27}H_{18}O_5$. Ber. C 76.8, H 4.3. Gef. C 76.4, H 4.3.

Poona-2, 1. Sept. 1933.

5. Hermann Heinemann: Über Yohimbehe-Alkaloide.

[Aus d. Laborat. d. Chinin-Fabrik Braunschweig, Buchler & Co.]

(Eingegangen am 27. November 1933.)

Auf Grund der bisher veröffentlichten Arbeiten muß man annehmen, daß in der Yohimbehe-Rinde, außer Yohimbin, folgende Basen enthalten sind: 1) das Dihydro-yohimbin von K. Warnat¹⁾, identisch mit dem Allo-yohimbin²⁾ von G. Hahn und W. Brandenburg, 2) das Yohimben³⁾ von G. Hahn und W. Brandenburg, 3) das α -Yohimbin⁴⁾ von Lillig und Kreitmair, unabhängig isoliert von G. Hahn und W. Schuch⁵⁾ und nach K. Warnat identisch mit dem von ihm bereits im Jahre 1926 isolierten, aber nicht durch die Angabe der optischen Drehung charakterisierten Iso-yohimbin⁶⁾, 4) Das Iso-yohimbin von G. Hahn und W. Brandenburg⁷⁾, 5) Das γ -Yohimbin⁸⁾ von G. Hahn und W. Schuch.

Die zuletzt genannten beiden Autoren⁹⁾ vermuten in der Yohimbehe-Rinde noch weitere Alkaloide. Ich selbst habe mich seit mehreren Jahren mit der technischen Herstellung des Yohimbins befaßt und fand dabei ihre Vermutung bestätigt; insgesamt konnte ich 4 Nebenbasen des Yohimbins isolieren, von denen sich 2 als bekannt erwiesen, während die beiden anderen noch nicht beschrieben sind. Damit erhöht sich die Zahl der in der Yohimbehe-Rinde enthaltenen bekannten Basen nunmehr auf 8.

Das erste von mir erhaltene Alkaloid zeigt, aus 50-proz. Alkohol umgelöst, einen Schmp. von 104–105° und dreht in 1-proz. Pyridin-Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links ($[\alpha]_D^{20} = -73.6^\circ$). Für Allo-yohimbin beträgt nach G. Hahn und W. Brandenburg $[\alpha]_D^{20} = -72.7^\circ$. Der Wasser-Gehalt der Verbindung entspricht dem von der Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2 + 3 H_2O$ geforderten Wert. Nach dem Trocknen schmilzt die Base höher, nämlich in dem Intervall von 133–140° (Allo-

¹⁾ B. 59, 2388 [1926]. ²⁾ B. 60, 669 [1927]. ³⁾ B. 59, 2189 [1926].

⁴⁾ Mercks Berichte 1928, 20. ⁵⁾ B. 63, 1638 [1930].

⁶⁾ B. 63, 2959 [1930] u. B. 59, 2388 [1926].

⁷⁾ B. 60, 669 [1927] u. B. 63, 2961 [1930].

⁸⁾ B. 63, 1638 [1930].

⁹⁾ B. 63, 1640 [1930].