

Auch für Gemische von Wasserstoff mit Methan gilt das weiter oben Gesagte; doch ändern die mit saurer Lösung beschickten Pipetten bisweilen ihre Wirksamkeit, vermutlich deshalb, weil der Kontakt empfindlicher wird gegen hemmende Beimengungen in den Gasen.

Koblenoxyd kann aber auch hier nicht als Kontaktgift gelten, weil es zwar langsam, aber schließlich vollständig: 100 ccm in 48 Stunden, in Kohlendioxyd übergeht und danach die Pipette reinen Wasserstoff ebenso schnell oxydiert wie vorher.

Der Nachweis, daß unsere Anordnung den Wasserstoff sowohl in saurer als in bicarbonat-alkalischer Lösung fast gleich schnell oxydiert, ist noch insofern von Bedeutung, als er voraussehen läßt, daß der Zusammenstellung von Gaselementen auf Grund unseres depolarisierend wirkenden Kontaktes keine wesentlichen Beschränkungen in der Auswahl der Elektrolyten im Wege stehen. Wir werden unsere Versuche auch in dieser Richtung weiter fortsetzen.

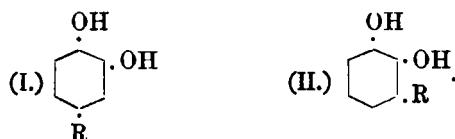
Zum Schlusse sei als wesentlichstes Ergebnis dieser Arbeit hervorgehoben die Feststellung, daß durch Kombinierung verschiedener Katalysatoren die Einzelwirkungen unerwartet hoch gesteigert werden können.

195. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.

5. Mitteilung: Über die Konstitution von Hydro-urushiol.

(Eingegangen am 21. August 1915.)

In meinen früheren Mitteilungen hatte ich wiederholt angegeben¹⁾, daß das Urushiol und Hydro-urushiol, der Hauptbestandteil des Japanlacks, und sein Reduktionsprodukt, die Derivate von Brenzcatechin mit einer aus großer ungesättigter resp. gesättigter Alkyl-Gruppe bestehenden Seitenkette seien. In Bezug auf die Stellung der Seitenkette sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden, welche durch die Strukturformeln (I.) oder (II.) für diese Substanzen gegeben werden:

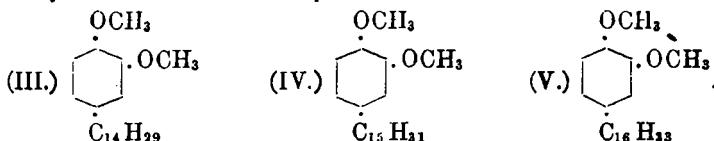


Die Entdeckung von Palmitinsäure als Hauptoxydationsprodukt des Hydrourushiols machte die Seitenkette R des letzteren als $C_{15}H_{31}$ sehr wahrscheinlich²⁾.

¹⁾ B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909]; 45, 2727 [1912].

²⁾ B. 46, 4082 [1913].

Am Anfang nahm ich die Struktur (I.) für diese Substanzen an und bestrebte mich, die Synthese einer Verbindung mit der Formel IV auszuführen, in der Hoffnung, dadurch einen mit dem Hydrourushiol-dimethyläther identischen Körper darstellen zu können.



Durch die Reduktion eines bei der Kondensation von Veratrol und η -Pentadecansäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstandenen Ketons wurde die Verbindung (IV) — 3,4-Dimethoxy-1-pentadecylbenzol — und auch gleichzeitig ein niederes (III) und ein höheres Homologes (V) in ähnlicher Weise hergestellt¹⁾. Aber keine von diesen drei Substanzen war mit dem Hydrourushiol-dimethyläther identisch.

Kurz nachher publizierte Prof. T. B. Johnson eine Arbeit²⁾, in der die ähnlich verlaufende Synthese einer Substanz mit der Formel (III.) beschrieben war. Offenbar wollte er dabei Hydrourushiol-dimethyläther darstellen, da in einer³⁾ meiner früheren Mitteilungen die rationelle Formel $(CH_3O)_2C_6H_3.C_4H_{29}$ für ihn angegeben worden war.

Nun suchte ich mit Dr. Nakamura nach dem Grunde dieses Mißlingens. Einerseits wurde durch die Entmethylierung des synthetischen Dimethyläthers (IV.) das freie Phenol erhalten, welches andererseits auch durch die direkte Kondensation von Brenzcatechin und Pentadecansäure mittels Zinnchlorids und durch die nachfolgende Reduktion bereitet wurde. Das nach diesen zwei verschiedenen Methoden dargestellte Phenol erwies sich als ganz identisch, und bei der Oxydation lieferte es Palmitinsäure in guter Ausbeute. Dadurch wird es klar, daß der Unterschied zwischen der synthetischen Substanz und dem Hydrourushiol-dimethyläther nicht in der Natur der Seitenkette liegt.

Dieses synthetische Phenol — 3,4-Dioxy-pentadecylbenzol — schmilzt viel höher als das Hydrourushiol und zeigt außerdem einen auffallenden Unterschied in der Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Während die erstere Substanz in alkoholischer Lösung auf Zusatz von wäßriger Eisenchlorid-Lösung eine dauernde grüne Färbung zeigt, färbt sich die letztere, in gleicher Weise behandelt, vorübergehend grün und geht nach einigen Sekunden in Schwarz über. Die Farbenreaktionen dieser Substanzen gegen Alkali unterscheiden sich auch.

Wir haben auch das 3,4-Dimethoxy-pentadecylbenzol (IV) nach einer neuen Methode dargestellt, welche durch Kondensation von Me-

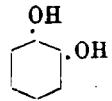
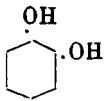
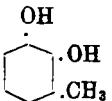
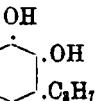
¹⁾ B. 46, 4089 [1913].

²⁾ T. B. Johnson und E. F. Kohmann, Am. Soc. 36, 1259 [1914].

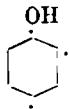
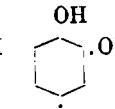
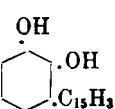
³⁾ B. 45, 2727 [1912].

thyl-vanillin und Methyl-dodecyl-keton und darauf folgende Reduktion erfolgt. Diese Substanz erwies sich ganz identisch mit dem auf unserem alten Wege erhaltenen Produkt. In seinem Verhalten gegen Salpetersäure zeigte der synthetische Dimethyläther einen großen Unterschied zu Hydrourushiol-dimethyläther, d. h. während die erstere Substanz nur ein Mononitro-Derivat gibt, liefert die letztere ein Mononitro- und ein Dinitro-Derivat. Alle diese Tatsachen zusammen zwingen uns, die früher angenommene Formel (I) für Hydrourushiol zu verwerfen und dafür die andere noch mögliche Formel (II) als die wahrscheinlichste einzusetzen. Um diesen Schluß zu bestätigen, muß man entweder durch den Abbau des Urushiols resp. seiner Derivate eine der Formel (II) korrespondierend konstruierte, einfache, bekannte Substanz ableiten, oder eine Substanz mit der Konstitution des 2.3-Dimethoxy-1-*n*-pentadecylbenzols synthetisch darstellen und ihre Identität mit Hydrourushiol-dimethyläther prüfen.

Es scheint mir aber auch wünschenswert, einige Derivate des Brenzcatechins mit einer einfachen Alkylgruppe in der *o*-Stellung darzustellen, um ihr Verhalten mit dem des Hydrourushiols zu vergleichen. In dieser Beziehung habe ich mit Dr. Okazaki 1-Methyl-2.3-dioxybenzol untersucht, und Hr. Huroswa in unserem Institut hat 1-*n*-Propyl-2.3-dioxybenzol dargestellt. Während die der Formel (II) entsprechenden einfachen Substanzen auffallende Ähnlichkeit in ihren verschiedenen Reaktionen mit dem Hydrourushiol äußerten, verhielten sich seine Isomeren 1-Methyl-3.4-dioxybenzol und 1-*n*-Propyl-3.4-dioxybenzol sehr nahe verwandt mit dem synthetischen 1-*n*-Pentadecyl-3.4-dioxybenzol. Der Kürze halber führe ich diese Tatsache in folgender Tabelle an:

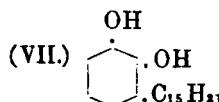
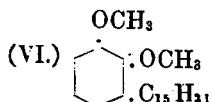
Substanzen, Reaktionen usw.	 CH ₃ (I.)	 C ₃ H ₇	 (II.)	 (II.)
in alkoholischer Lösung gegen FeCl ₃	färbt sich grün		färbt sich vorübergehend grün, dann schwarz und erzeugt schwarzen Niederschlag	
in alkoholischer Lösung gegen Alkali	färbt sich vorübergehend leicht blau, dann rot		färbt sich vorübergehend leicht grün, dann bräunlich-rot	
Nitroderivate aus dem Dimethyläther dieser Phenole	ein Mononitro-Derivat		ein Mononitro- und ein Dinitro-Derivat	

Zum Vergleich füge ich auch folgende Tabelle hinzu:

Substanzen, Reaktionen usw.	 C ₁₄ H ₃₀ (I.)	 C ₁₅ H ₃₁ (Iso-hydro- urushiol)	 (II.) (Hydrourushiol)
in alkoholischer Lösung gegen FeCl ₃	färbt sich dauernd grün		färbt sich vorüber- gehend grün, dann schwarz und erzeugt schwarzen Niederschlag
in alkoholischer Lösung gegen Alkali	färbt sich vorüber- gehend blau, dann rot		färbt sich vorüber- gehend grün, dann rot und zuletzt bräunlich- rot
Nitroderivate aus dem Dimethyläther dieser Phenole	ein Mononitro-Derivat		ein Mononitro- und ein Dinitro-Derivat

Ich sah hier eine starke Stütze für meine jetzt neu angenommene Konstitution des Hydrourushiols und bestrebe mich unter großen, stets zunehmenden Schwierigkeiten, noch die anderen unmittelbaren Nachweise zu liefern. Endlich ist es mir gelückt, die Synthese des Hydrourushiol-dimethyläthers auszuführen.

Nach dem Mißlingen bei verschiedenen Methoden habe ich, zusammen mit Dr. Tabara, versucht, Dodekinnatrium mit *o*-Dimethylhydrokaffeesäurechlorid zu kondensieren und das so erhaltene ungesättigte Keton zu reduzieren. Diese Reaktionen haben uns tatsächlich eine Substanz mit der Zusammensetzung von 1-*n*-Pentadecyl-2,3-dimethoxybenzol (VI) geliefert, und sie erwies sich mit Hydrourushiol-dimethyläther in jeder Hinsicht als ganz identisch. Die daraus hergestellten Mono- und Dinitro-Derivate sind auch identisch mit den entsprechenden Derivaten des Hydrourushiol-dimethyläthers. So ist also die Konstitution des Hydro-urushiols als 1-*n*-Pentadecyl-2,3-dioxy-benzol (VII) festgestellt.



Es ist sehr merkwürdig, daß ein an der *o*-Stellung alkyliertes Brenzcatechin so reichlich in der Natur vorkommt. Die Seitenkette

dieser Verbindung ist auch sehr groß, und eine ähnliche fettaromatische Verbindung ist vielleicht noch nicht in der Natur aufgefunden worden. Ich schlage nun vor, die mit dem Hydrourushiol isomere Substanz von der Formel (IV) Iso-hydrourushiol zu nennen. Die experimentellen Einzelheiten sind in den folgenden drei Abhandlungen beschrieben.

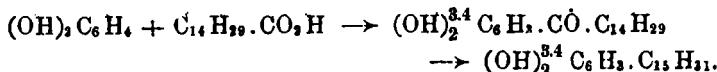
Durch die Aufklärung der Konstitution des Hydrourusbiols wurde die Struktur des Urushiols selbst auch bis auf die Natur der Seitenkette erkannt, von der die Zahl und Stellung der vorhandenen Doppelbindungen noch zu bestimmen ist. Einige wichtige Beobachtungen nach dieser Richtung hin werden ebenfalls bald mitgeteilt werden.

196. Riko Majima und Ikuya Nakamura:
Über das Iso-hydrourushiol und sein niederes Homologes.

(Eingegangen am 21. August 1915.)

Vor einiger Zeit haben wir die Synthese von drei Substanzen mit der Konstitution eines 1-Alkyl-3,4-dimethoxy-benzols mitgeteilt¹), indem als Alkylgruppen $C_{14}H_{29}$, $C_{15}H_{31}$ und $C_{16}H_{33}$ eingeführt worden waren. Aber keine davon stimmte mit Hydrourushiol-dimethyläther überein. Um den Grund dieser Nichtübereinstimmung zu erforschen, haben wir nochmals diese Substanzen und die entsprechenden Phenole dargestellt, aber wir benutzten dabei ganz andere Methoden als früher.

Die wohlbekannte Kondensation von mehrwertigen Phenolen und Fettsäuren mittels Zink- oder Zinnochlorids²) scheint noch nicht mit solch höheren Fettsäuren, wie Palmitinsäure usw., ausgeführt worden zu sein. In diesem Falle fanden wir das mit höheren Fettsäuren mischbare Zinnochlorid als Kondensationsmittel sehr geeignet, und mit seiner Hilfe konnten wir Brenzcatechin mit Myristinsäure und *n*-Pentadecansäure leicht kondensieren. Die so erhaltenen Ketone lassen sich durch amalgamiertes Zink und Salzsäure leicht reduzieren, indem die Carbonylgruppe in die Methylengruppe umgewandelt wird:



¹) B. 46, 4089 [1913].

²) B. 14, 1566 [1881]; 23, R. 43 [1890]; 24, R. 770 [1891].