

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.

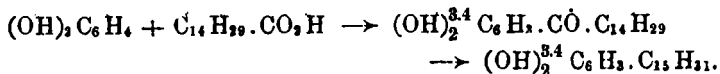
Durch die Aufklärung der Konstitution des Hydrourushioms wurde die Struktur des Urushioms selbst auch bis auf die Natur der Seitenkette erkannt, von der die Zahl und Stellung der vorhandenen Doppelbindungen noch zu bestimmen ist. Einige wichtige Beobachtungen nach dieser Richtung hin werden ebenfalls 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 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 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 Zinnchlorids²⁾ scheint noch nicht mit solch höheren Fettsäuren, wie Palmitinsäure usw., ausgeführt worden zu sein. In diesem Falle fanden wir das mit höheren Fettsäuren mischbare Zinnchlorid 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].

Das so gebildete 3,4-Dioxy-1-*n*-pentadecyl-benzol — das Isohydrourushiol¹⁾ — und sein niederes Homologes schmelzen bei 91° resp. 84°, also viel höher als das Hydrourushiol. Der auffallendste Unterschied liegt darin, daß das Iso-hydrourushiol und sein Homologes, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, dauernd grüne Farbe bekommen, während das Hydrourushiol, in gleicher Weise behandelt, sich vorübergehend grün und dann bald schwarz färbt und allmählich einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Die Farbenercheinungen dieser Substanzen gegenüber Alkali sind auch verschieden. In Acetonlösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, bildete sich aus Isohydrourushiol Palmitinsäure und aus seinem niederen Homologen, 3,4-Dioxy-tetradecylbenzol, *n*-Pentadecansäure.

Zur Synthese von Isohydrourushiol-dimethyläther und seinem niederen Homologen versuchten wir eine Methode, die in der Kondensation von Methyl-vanillin, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$, mit Methyl-dodecylketon, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{CH}_3$, resp. Methyl-undecyl-keton, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{CH}_3$, bestand. Die zuerst von Claisen ausgeführte Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Ketonen²⁾ ist eine häufig angewandte Reaktion, und Beckstrom konnte sogar 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (Asarylaldehyd) und Methyl-nonyl-keton kondensieren³⁾. Wir konnten auch aus Methyl-vanillin und Methyl-dodecyl-keton ein ungesättigtes Keton, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{CH}_3$, erhalten, das sich dann durch geeignete Behandlung über das gesättigte Keton bis zum Isohydrourushiol-dimethyläther reduzieren ließ. Diese letztere Substanz schmilzt bei 50—51° und erwies sich ganz identisch mit der früher nach anderer Methode dargestellten Verbindung. Beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure kann man diesen Äther leicht entmethylieren und das freie Phenol Isohydrourushiol mit dem Schmp. 91° erhalten.

In Eisessig-Lösung mit Salpetersäure behandelt, gab der Isohydrourushiol-dimethyläther leicht ein Mononitro-Derivat, aber durch weitere Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure gelang es nicht, dieses letztere in das Dinitro-Derivat umzuwandeln. In dieser Beziehung zeigte Isohydrourushiol einen auffallenden Unterschied zum Hydrourushiol, das leicht ein Mono- und ein Dinitro-Derivat lieferte⁴⁾.

In ähnlicher Weise, von Methyl-vanillin und Methyl-undecyl-keton ausgehend, konnten wir 3,4-Dimethoxy-1-*n*-tetradecyl-benzol darstellen, das sich mit der nach unserer alten Methode erhaltenen Verbindung identisch erwies und bei 47—48° schmolz. Diese Substanz wurde

¹⁾ Vergl. voranstehende Abhandlung, S. 1597.

²⁾ A. 223, 137 [1884]; 306, 322 [1899].

³⁾ A. 242, 102 [1904].

⁴⁾ B. 46, 4084, 4085 [1913].

auch von Prof. T. B. Johnson und Kohmann¹⁾ nach dem gleichen Prozesse wie unser altes Verfahren dargestellt. Nach ihren Angaben scheint diese Substanz dimorph zu sein, namentlich die geschmolzene und durch rasche Abkühlung erstarrte Verbindung soll bei 37—38.5° flüssig werden, dann wieder erstarren und nun bei 47—49° schmelzen. Wir reinigten sorgfältig unsere nach den zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Präparate, aber keines davon zeigte die merkwürdige Erscheinung, wie die Johnson und Kohmannsche Substanz. Nach derselben Methode wie Isohydrourushiol-dimethyläther nitriert, lieferte 3.4-Dimethoxy-1-*n*-tetradecyl-benzol glatt ein Mononitro-Derivat von dem Schmp. 67—67.5°.

Für die Darstellung von Methyl-dodecyl-keton wandten wir auch die Acetessigester-Synthese an, die später kurz beschrieben werden wird, da sie in diesem Falle noch nicht ausgeführt ist.

Experimenteller Teil.

3.4-Dioxy-1-*n*-pentadecyl-benzol (Iso-hydrourushiol), $(\text{OH})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CH}_3$.

8 g Brenzcatechin wurden mit gleicher Menge *n*-Pentadecansäure gut gemischt, mit 20 g Zinnchlorid versetzt und zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Gemisch allmählich rötlich färbte. Nach dem Erkalten wurde es mit verdünnter Salzsäure versetzt; den ausgeschiedenen dunkelpurpurnen Niederschlag haben wir erst mit Wasser, dann nach dem Trocknen wieder mit Petroläther gut gewaschen, um daraus das überschüssige Brenzcatechin und Fettsäure herauszunehmen. Bei wiederholter Umkrystallisation des unlöslichen Rückstandes aus Xylol bekam man lange, flache Krystalle, die bei 100° schmelzen. Ausbeute 4.6 g. In alkoholischer Lösung färbt sich diese Substanz durch Eisenchlorid blaugrün und durch Alkali rot. Wenn auch nicht analysiert, muß diese Substanz die Zusammensetzung $(\text{OH})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CH}_3$ haben, da sie sich bei der Reduktion nach Clemmensen'scher Methode fast quantitativ in Isohydrourushiol verwandelt. Um die Reduktion auszuführen, wurden 2.5 g Keton mit 35 g amalgamiertem Zink und Salzsäure (1 Tl. konzentrierte Säure + 2 Tle. Wasser) 10 Stunden auf dem Sandbade erwärmt. Durch Umkrystallisation aus Xylol gereinigt, krystallisiert das Reduktionsprodukt in Blättchen und schmilzt bei 91°. In alkoholischer Lösung färbt sich diese Substanz durch Eisenchlorid dauernd grün, und durch Alkali vorübergehend leicht grün und dann allmählich rot.

¹⁾ Am. Soc. 36, 1265 [1914].

0.1096 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₂₁H₃₆O₃. Ber. C 78.62, H 11.32.

Gef. » 78.13, » 11.21.

In Acetonlösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, gab das Isohydrourushiol Palmitinsäure, wie es bei dem Hydrourushiol der Fall ist.

Isohydrourushiol-dimethyläther, (CH₃O)₂^{8,4}C₆H₃·(CH₂)₁₁·CH₃.

Die Synthese dieser Substanz ist schon früher mitgeteilt worden, aber sie wurde diesmal in anderer Weise ausgeführt.

2 g Methylvanillin wurden mit gleicher Menge Methyldecylketon in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 2 ccm Natriumhydroxyd-Lösung (10 %) versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Aus der allmählich sich gelblich färbenden Lösung schieden sich nach einigen Tagen Krystalle aus, die sich nach zwei Wochen bis zu 2.3 g vermehrten. Aus Alkohol umkrystallisiert, bilden sie leicht gelblich gefärbte flache Prismen, die bei 67—68° schmelzen. Die Analyse zeigte, daß hier die erwartete Substanz (CH₃O)₂^{8,4}C₆H₃·CH:CH·CO·(CH₂)₁₁·CH₃ vorlag.

0.1275 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.1163 g H₂O.

C₂₃H₃₆O₃. Ber. C 76.60, H 10.07.

Gef. » 76.37, » 10.21.

Bei der Reduktion in ätherischer Lösung mit Platinschwarz und Wasserstoff ließen sich dieser Substanz leicht zwei Atome Wasserstoff addieren, es entstand das gesättigte Keton (CH₃O)₂^{8,4}C₆H₃·(CH₂)₁₁·CO·(CH₂)₁₁·CH₃, das bei 62—62.5° schmolz. Beim 10-stündigen Erwärmen auf dem Sandbade mit dem 15-fachen Gewicht amalgamiertem Zink und Salzsäure (1 Tl. konz. Säure + 2 Tle. Wasser) reduzierte sich das gesättigte Keton zu Isohydrourushiol-dimethyläther, der dann durch Destillation in hohem Vakuum und darauffolgende Umkrystallisation gereinigt wurde. Die so gebildete Substanz krystallisiert in ziemlich langen, flachen Blättchen, schmilzt bei 50—51° und erwies sich identisch mit der durch die Kondensation des Veratrols mit *n* Pentadecansäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid und darauffolgende Reduktion erhaltenen Verbindung¹⁾.

Nach der Zeiselschen Methode durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) kann man leicht das Vorhandensein von zwei Methoxygruppen im Isohydrourushiol-dimethyläther nachweisen. Um das Isohydrourushiol aus seinem Dimethyläther darzustellen, erhitzen wir den letzteren mit der fünffachen Menge Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) 2 Stunden auf 180—190°. Das Produkt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, der Äther

¹⁾ B. 46, 4093 [1913].

abgedampft, der in Alkohol gelöste Rückstand wurde mit alkoholischer Bleiacetat-Lösung versetzt, der gebildete Niederschlag gut gewaschen und mit Schwefelsäure-gespalten. Das so gebildete Phenol wurde dann unter hohem Vakuum (0.5 mm) destilliert und dann aus Xylol umkrystallisiert, wobei Isohydrourushiol von dem Schmp. 91° resultierte.

Mononitro-Derivat: Isohydrourushiol-dimethyläther, in 20 Tln. Eisessig gelöst und mit 6 Tln. mit Eisessig verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 versetzt, lieferte nach kurzem Erwärmen leicht gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. $70-71^{\circ}$. Nach der Analyse erwies sich diese Substanz als das Mononitro-Derivat.

0.1525 g Sbst.: 4.3 ccm N (14° , 754 mm).

$C_{23}H_{39}O_4N$. Ber. N 3.56. Gef. N 3.95.

Es gelang nicht, diesen Körper in ein Dinitro-Derivat überzuführen.

3.4-Dioxy-1-n-tetradecyl-benzol, $(OH)_2^{3,4}C_6H_3.(CH_2)_{12}.CH_3$.

8 g Brenzcatechin wurden mit gleichen Teilen Myristinsäure und 20 g Zinnchlorid auf dem Wasserbade erwärmt; nach ganz derselben Behandlung wie in dem Falle vom Isohydrourushiol konnten wir ein Keton von der Zusammensetzung $(OH)_2^{3,4}C_6H_3.CO.(CH_2)_{12}.CH_3$ vom Schmp. 103° erhalten. Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink entstand daraus 3.4-Dioxy-tetradecylbenzol vom Schmp. 84° , das sich ganz ähnlich wie das Isohydrourushiol verhielt.

0.1370 g Sbst.: 0.3914 g CO_2 , 0.1360 g H_2O .

$C_{20}H_{34}O_2$. Ber. C 78.38, H 11.20.

Gef. » 77.92, » 11.11.

In Acetonlösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, lieferte der Körper *n*-Pentadecansäure.

3.4-Dimethoxy-1-n-tetradecyl-benzol,
 $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3.(CH_2)_{12}.CH_3$.

2 g Methylvanillin wurden mit gleicher Menge Methylundecylketon in alkoholischer Lösung mit einer kleinen Menge von Natronlauge (10 %) kondensiert. Alles verlief in ähnlicher Weise wie in dem Falle vom Isohydrourushiol-dimethyläther. Das zuerst gebildete ungesättigte Keton bildete leicht gelblich gefärbte Krystalle vom Schmp. $67-67.5^{\circ}$ und hat die Zusammensetzung von $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3.CH:CH.CO.(CH_2)_{10}.CH_3$.

0.1291 g Sbst.: 0.3592 g CO_2 , 0.1186 g H_2O .

$C_{27}H_{34}O_4$. Ber. C 76.23, H 9.90.

Gef. » 75.88, » 10.28.

Bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platin (katalytisch) entstand aus dieser Substanz das gesättigte Keton $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}$ $(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ vom Schmp. $54-56^\circ$, welches, wiederum mit amalgamiertem Zink und Salzsäure wie bei dem höheren Homologen reduziert, 3,4-Dimethoxy-1-*n*-tetradecyl-benzol lieferte. Diese Substanz erwies sich ganz identisch mit dem nach unserem alten Verfahren dargestellten Produkt und schmilzt bei $47-48^\circ$. Unsere Präparate konnten wir nicht in eine labile Form vom Schmp. $37-38.5^\circ$ überführen, wie Johnson und Kohmann angaben¹⁾.

Wie bei dem höheren Homologen kann man leicht mit Bromwasserstoffsäure diesen Äther entmethylieren, wobei sich 3,4-Dioxy-tetradecylbenzol bildet.

Mononitro-Derivat: Wie im Falle des Isohydrourushiol-dimethyläthers mit Salpetersäure; man erhält leicht aus 3,4-Dimethoxy-tetradecylbenzol das Mononitro-Derivat. Dies schmilzt bei $67-67.5^\circ$.

0.1516 g Sbst.: 4.95 ccm N (18° , 762.3 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 3.69. Gef. N 3.76.

Es gelang ebenfalls nicht, diese Substanz in ein Dinitro-Derivat überzuführen.

Die Darstellung von Methyl-dodecyl-keton.

Das zur Kondensation mit Methylvanillin gebrauchte Methylundecylketon und Methyl-dodecylketon wurde durch die trockne Destillation eines Gemisches von essigsäurem Barium mit laurinsäurem Barium resp. tridecansäurem Barium erhalten; ein Teil des Methyl-dodecylketons wurde mit Hilfe der Acetessigester-Synthese dargestellt.

Undecyl-acetessigester, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_{11}\text{H}_{21})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. In 24 ccm absolutem Alkohol wurden 1.46 g Natrium gelöst und mit 8.6 g Acetessigester versetzt. Nach eintägigem Stehen wurden 18.8 g Undecyljodid zugefügt und in eingeschmolzenem Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten öffneten wir das Rohr, filtrierten den Inhalt, destillierten den Alkohol ab, versetzten den Rückstand mit Wasser und schüttelten ihn mit Äther aus. Beim Abdampfen der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung blieben ca. 10 ccm Öl, das, unter 1 mm Druck zweimal rektifiziert, größtenteils zwischen $145-150^\circ$ überging. Ausbeute 8.7 g. Die Analyse gab für den Undecyl-acetessigester stimmende Werte.

0.1439 g Sbst.: 0.3775 g CO_2 , 0.1498 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_3$. Ber. C 71.75, H 11.35.

Gef. » 71.53, » 11.65.

¹⁾ loc. cit.

7.7 g (1 Mol.) dieser Substanz wurden mit 3.2 g (ca. 2 Mol.) Kaliumhydroxyd in 35 ccm Alkohol 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde dem Rückstand Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wurde der Rückstand zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei 7.6 g Methyl-dodecyl-keton vom Schmp. 33–34° entstand.

197. Junzo Kurosawa: Über 1-*n*-Propyl-2,3-dioxy-benzol.

Eingegangen am 21. August 1915.

Um eine dem Hydrourushiol ähnlich konstruierte einfache Substanz darzustellen und ihr Verhalten mit dem ersteren zu vergleichen, wurde die im Titel angegebene Verbindung dargestellt. Durch die schöne Entdeckung von Claisen, den Guajacol-allyläther in das *o*-Eugenol umzulagern¹⁾, ist das 1-*n*-Propyl-2,3-dioxy-benzol leicht zugänglich geworden. Das durch die Reduktion des *o*-Eugenols erhaltene *o*-Dihydroeugenol lieferte einerseits bei der Entmethylierung 1-*n*-Propyl-2,3-dioxy-benzol, andererseits bei der Methylierung 1-*n*-Propyl-2,3-dimethoxy-benzol. Nun verhält sich, wie erwartet, 1-*n*-Propyl-2,3-dioxy-benzol sehr ähnlich wie Hydrourushiol gegen Eisenchlorid und gegen Alkali, während 1-*n*-Propyl-2,3-dimethoxy-benzol wie Hydrourushiol-dimethyläther ein Mononitro- und ein Dinitroderivat gibt. Die Stellung der Nitrogruppe in diesen letzteren Substanzen ist noch nicht bestimmt, aber sie könnten vielleicht ganz wie im Falle der Nitroderivate des Isohomobrenzcatechin-dimethyläthers konstituiert sein. Über die Konstitution dieser Isohomobrenzcatechin-Derivate soll bald von anderer Seite etwas mitgeteilt werden.

Inzwischen stellte Dr. Nakamura 1-*n*-Propyl-3,4-dioxy-benzol und seinen Dimethyläther dar und beobachtete die Ähnlichkeit ihres Verhaltens mit Isohydrourushiol und seinem Dimethyläther.

Experimenteller Teil.

1-*n*-Propyl-2,3-dioxy-benzol, $(\text{OH})_2^{2,3} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

15 g des nach der Claisenschen Methode dargestellten *o*-Eugenol, mit Platinschwarz und Wasserstoff reduziert, absorbierte 2.45 l des letzteren Gases. Das von Platin abfiltrierte Öl lieferte bei der Rekti-

¹⁾ Claisen und Eisleb, A. 401, 46 [1913].