

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.

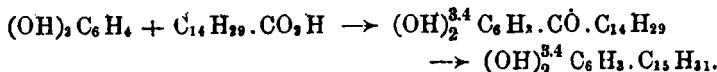
Durch die Aufklärung der Konstitution des Hydrourusbiols wurde die Struktur des Urushiols selbst auch bis auf die Natur der Seitenkette erkannt, von der die Zahl und Stellung der vorhandenen Doppelbindungen noch zu bestimmen ist. Einige wichtige Beobachtungen nach dieser Richtung hin werden ebenfalls 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 mitgeteilt<sup>1)</sup>, indem als Alkylgruppen .C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, .C<sub>15</sub>H<sub>31</sub> und .C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> 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 Zinnchlorids<sup>2)</sup> 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:



<sup>1)</sup> B. 46, 4089 [1913].

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

Das so gebildete 3.4-Dioxy-1-n-pentadecyl-benzol — das Isohydourushiol<sup>1)</sup> — und sein niederes Homologes schmelzen bei 91° resp. 84°, also viel höher als das Hydourushiol. Der auffallendste Unterschied liegt darin, daß das Iso-hydourushiol und sein Homologes, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, dauernd grüne Farbe bekommen, während das Hydourushiol, in gleicher Weise behandelt, sich vorübergehend grün und dann bald schwarz färbt und allmählich einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Die Farbenerscheinungen dieser Substanzen gegenüber Alkali sind auch verschieden. In Acetonlösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, bildete sich aus Isohydourushiol Palmitinsäure und aus seinem niederen Homologen, 3.4-Dioxytetradecylbenzol, n-Pentadecansäure.

Zur Synthese von Isohydourushiol-dimethyläther und seinem niederen Homologen versuchten wir eine Methode, die in der Kondensation von Methyl-vanillin,  $(\text{CH}_3\text{O})^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$ , mit Methyl-dodecylketon,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{CH}_3$ , resp. Methyl-undecyl-keton,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{CH}_3$ , bestand. Die zuerst von Claisen ausgeführte Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Ketonen<sup>2)</sup> ist eine häufig angewandte Reaktion, und Beckstrom konnte sogar 2.4.5-Trimethoxybenzaldehyd (Asarylaldehyd) und Methyl-nonyl-keton kondensieren<sup>3)</sup>. Wir konnten auch aus Methyl-vanillin und Methyl-dodecyl-keton ein ungesättigtes Keton,  $(\text{CH}_3\text{O})^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{CH}_3$ , erhalten, das sich dann durch geeignete Behandlung über das gesättigte Keton bis zum Isohydourushiol-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 Isohydourushiol mit dem Schmp. 91° erhalten.

In Eisessig-Lösung mit Salpetersäure behandelt, gab der Isohydourushiol-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 Isohydourushiol einen auffallenden Unterschied zum Hydourushiol, das leicht ein Mono- und ein Dinitro-Derivat lieferte<sup>4)</sup>.

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

<sup>1)</sup> Vergl. voranstehende Abhandlung, S. 1597.

<sup>2)</sup> A. 223, 137 [1884]; 306, 322 [1899]. <sup>3)</sup> Ar. 242, 102 [1904].

<sup>4)</sup> B. 46, 4084, 4085 [1913].

auch von Prof. T. B. Johnson und Kohmann<sup>1)</sup>) 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 Isohydrourusbiol-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), $(OH)_2^{3,4}C_6H_5.(CH_2)_{14}.CH_3$ .

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 Umkristallisation des unlöslichen Rückstandes aus Xylo 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  $(OH)_2^{3,4}C_6H_5.CO.(CH_2)_{14}.CH_3$  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 Tl. Wasser) 10 Stunden auf dem Sandbade erwärmt. Durch Umkristallisation aus Xylo gereinigt, kristallisiert 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.

<sup>1)</sup> Am. Soc. 36, 1265 [1914].

0.1096 g Sbst.: 0.3140 g CO<sub>2</sub>, 0.1098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>. 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, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>8.4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>.CH<sub>3</sub>.

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

2 g Methylvanillin wurden mit gleicher Menge Methyldodecylketon 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 umkristallisiert, bilden sie leicht gelblich gefärbte flache Prismen, die bei 67—68° schmelzen. Die Analyse zeigte, daß hier die erwartete Substanz (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>8.4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.CO.(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>.CH<sub>3</sub> vorlag.

0.1275 g Sbst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.1163 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>. 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 (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>8.4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CO.(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>.CH<sub>3</sub>, 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 Umkristallisation 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 darauf folgende Reduktion erhaltenen Verbindung<sup>1)</sup>.

Nach der Zeiselschen Methode durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) kann man leicht das Vorhandensein von zwei Methoxylgruppen im Isohydrourushiol-dimethyläther nachweisen. Um das Isohydrourushiol aus seinem Dimethyläther darzustellen, erhitzten 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

<sup>1)</sup> 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 Xylo umkristallisiert, 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°. 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 Brenzatechin 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 Acetolösung 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° 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  $H_2O$ .

$C_{23}H_{38}O_2$ . 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  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{CH}_3$  vom Schmp. 54—56°, welches, wiederum mit amalgamiertem Zink und Salzsäure wie bei dem höheren Homologen reduziert, 3,4-Dimethoxy-1-n-tetradecylbenzol lieferte. Diese Substanz erwies sich ganz identisch mit dem nach unserem alten Verfahren dargestellten Produkt und schmilzt bei 47—48°. Unsere Präparate konnten wir nicht in eine labile Form vom Schmp. 37—38.5° überführen, wie Johnson und Kohmann angaben<sup>1)</sup>.

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

**Mononitro-Derivat:** Wie im Falle des Isohydrourushiol-dimethyläthers mit Salpetersäure; man erhält leicht aus 3,4-Dimethoxytetradecylbenzol das Mononitro-Derivat. Dies schmilzt bei 67—67.5°.

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

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}$ . 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 Methyldodecylketon wurde durch die trockne Destillation eines Gemisches von essigsaurer Barium mit laurinsaurer Barium resp. tridecausaurem Barium erhalten; ein Teil des Methyl-dodecylketons wurde mit Hilfe der Acetessigester-Synthese dargestellt.

**Undecyl-acetessigester**,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_{11}\text{H}_{22})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . 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 Chlormalcalcium getrockneten ätherischen Lösung blieben ca. 10 ccm Öl, das, unter 1 mm Druck zweimal rektifiziert, größtenteils zwischen 145—150° überging. Ausbeute 8.7 g. Die Analyse gab für den Undecyl-acetessigester stimmende Werte.

0.1439 g Sbst.: 0.3775 g  $\text{CO}_2$ , 0.1498 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

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

Gef. » 71.53, » 11.65.

<sup>1)</sup> 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 ersten zu vergleichen, wurde die im Titel angegebene Verbindung dargestellt. Durch die schöne Entdeckung von Claisen, den Guajacol-allylätter in das o-Eugenol umzulagern<sup>1)</sup>, 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-dimethylätter 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 Dimethylätter dar und beobachtete die Ähnlichkeit ihres Verhaltens mit Isohydrourushiol und seinem Dimethylätter.

#### **Experimenteller Teil.**

1-n-Propyl-2,3-dioxy-benzol,  $(OH)_2^2,3 C_6H_3 \cdot C_3H_7$ .

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

<sup>1)</sup> Claisen und Eisleb, A. 401, 46 [1913].