

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].

fikation 11 g *o*-Dihydroeugenol, das zwischen 144—146° unter 25 mm Vakuum siedet.

Zur Entmethylierung wurden 4 g *o*-Dihydroeugenol mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (48%) im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die mit wenig Wasser gewaschene ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand unter Vakuum destilliert, wobei die beim Erkalten bald erstarrende Substanz bei 150—158° überging. Sie wog 3.2 g. Aus Petroläther wiederholt umkrystallisiert, scheidet sie sich in bei 70—72° schmelzenden farblosen Nadeln aus.

0.1098 g Sbstz.: 0.2849 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.02, H 7.95.

Gef. > 70.77, > 8.15.

In wäßriger Lösung färbt sich diese Substanz durch Eisenchlorid erst braun, dann allmählich schwarz und erzeugt einen violettschwarzen Niederschlag, wird aber in alkoholischer Lösung durch dasselbe Reagens vorübergehend grün und bald schwarz, also ganz wie das Hydrourushiol. In wäßriger Lösung durch Alkali färbt sich das 1-*n*-Propyl-2.3-dioxy-benzol allmählich rot, in alkoholischer Lösung erst grün, dann braun und allmählich bräunlichrot. Es ist interessant, daß kleine Mengen dieser Substanz, an die Haut gerieben, allmählich Entzündung und heftiges Jucken erregen wie das Hydrourushiol.

1-*n*-Propyl-2.3-dimethoxy-benzol, (CH₃O)₂C₆H₃·C₃H₇.

16.4 g *o*-Eugenol wurden in äquivalenter Menge Natriumäthylat enthaltender Alkohol zugesetzt, mit 12.3 g Dimethylsulfat versetzt, und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten nochmal dem Reaktionsgemisch die halbe Menge des Natriumäthylates und Dimethylsulfates nacheinander zugefügt und wieder 1/2 Stunde erwärmt. In der gewöhnlichen Weise kann man daraus leicht den unter 20 mm Druck zwischen 139—146° siedenden *o*-Eugenolmethyläther gewinnen. Ausbeute 12.5 g. Mit Wasserstoff und Platinschwarz katalytisch reduziert, absorbierte die letztere Substanz ca. 1.7 l Wasserstoff und siedete dann zwischen 134—137° unter 22 mm Druck. Ausbeute 10.4 g. Nach der Analyse hat sie die Zusammensetzung des 1-*n*-Propyl-2.3-dimethoxy-benzols.

0.1546 g Sbst.: 0.4122 g CO₂, 0.1230 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.27, H 8.97.

Gef. > 72.72, > 8.92.

Mononitroderivat: Da das 1-*n*-Propyl-2.3-dimethoxy-benzol sehr leicht in ein Dinitroderivat übergeht, muß man in diesem Falle vorsichtiger arbeiten, um das Mononitroderivat zu erhalten.

5.5 g 1-*n*-Propyl-2.3-dimethoxy-benzol wurden in 56 ccm Eisessig gelöst, gut abgekühlt und mit in 50 ccm Eisessig gelösten 11 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) innerhalb 1 Stunde allmählich versetzt, und noch 1 Stunde in Eis gestellt, dann mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen der mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung blieb ein Öl zurück, das bei der Rektifikation hauptsächlich zwischen 185—186° unter 20 mm Druck überdestillierte. Nach der Analyse besaß dieses Öl die Zusammensetzung des Mononitroderivates.

0.2091 g Sbst.: 11.80 ccm N (24.5°, 757.2 mm).

$C_{11}H_{15}O_4N$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.26.

Nach monatelangem Aufbewahren krystallisierte ein Teil dieses Öls in langen Nadeln vom Schmp. 32.5°, die auch die Zusammensetzung des Mononitroderivates zeigten. Wahrscheinlich lag hier ein Gemisch von isomeren Mononitroderivaten vor, was zu entscheiden aber natürlich noch weitere Untersuchungen nötig macht.

Dinitroderivat: Wenn man kurze Zeit mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 erwärmt, wandelt sich das Mononitroderivat in die Dinitroverbindung um, die sich aus dem Reaktionsgemisch beim Verdünnen mit Wasser in leicht gelblich gefärbten, langen, monoklinischen Tafeln abschied. Schmp. 91—91.5°. Dieselbe Substanz bildete sich leicht, wenn man 1-*n*-Propyl-2.3-dimethoxy-benzol (1 g) in Eisessig (5 ccm) mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 (3 ccm) einige Minuten erwärmte.

0.1676 g Sbst.: 16.1 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{11}H_{14}O_6N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.8.

A n h a n g.

Über einige Eigenschaften des 1-*n*-Propyl-3.4-dioxy-benzols und seines Dimethyläthers (Dihydro-methyl-eugenol).

Diese Substanzen wurden aus Eugenol in ähnlicher Weise wie bei den oben beschriebenen Isomeren dargestellt. Sie verhielten sich ganz ähnlich wie das Isohydrourushiol und sein Dimethyläther. Also in alkoholischer Lösung färbt sich 1-*n*-Propyl-3.4-dioxy-benzol durch Eisenchlorid grün und durch Alkali erst bläulich und dann rot, während es sich in wäßriger Lösung gegen Eisenchlorid erst grün, dann braun färbt, und gegen Alkali rot.

Beim Nitrieren gab der Dimethyläther dieser Substanz leicht ein Mononitroderivat, aber es gelang uns vorläufig nicht, dieses letztere

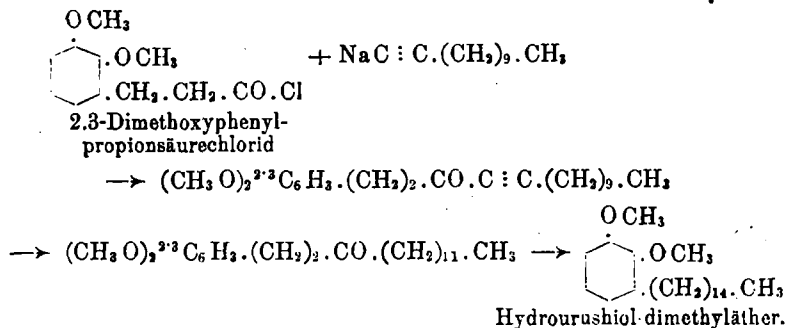
durch die weitere Behandlung mit Salpetersäure in ein Dinitroderivat überzuführen, trotz der Beschreibung von Thoms¹⁾, der die Darstellung eines Di- und sogar Trinitroderivates aus diesem Dihydromethyleugenol und dem chemisch sehr nahe verwandten Dihydrosafrol angab.

198. Rikō Majima und Joshihide Tahara: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.

VI. Mitteilung: Über die Synthese des Hydro-urushiol.

(Eingegangen am 21. August 1915.)

Daß dem Hydrourushiol-dimethyläther die Konstitution eines 1-*n*-Pentadecyl-2,3-dimethoxy-benzols zukommt, scheint aus verschiedenen schon mitgeteilten Gründen²⁾ ziemlich sicher nachgewiesen. Aber zur endgültigen Feststellung wollten wir noch die Synthese dieser Substanz ausführen, die auch zuletzt in folgender Weise erledigt wurde. 2,3-Dimethoxyphenyl-propionsäurechlorid (*o*-Dimethylhydrokaffeesäurechlorid) reagiert leicht mit Dodekinnatrium unter Abscheidung von Chlornatrium. Da aber das ungesättigte Keton, welches das direkte Kondensationsprodukt bildet, weder krystallisiert, noch sich unzersetzt destillieren läßt, reduzierten wir das Produkt mit Platinschwarz und Wasserstoff. Das so gebildete gesättigte Keton krystallisiert leicht. Reduziert mit amalgamiertem Zink und Salzsäure, läßt sich das gesättigte Keton in das 1-*n*-Pentadecyl-2,3-dimethoxy-benzol verwandeln, das bei 36–37° schmilzt und, mit Hydrourushiol-dimethyläther vermischt, keine Schmelzpunkterniedrigung zeigte. Die synthetische Substanz liefert ein Mononitro- und ein Dinitroderivat, die sich auch als identisch mit den entsprechenden Derivaten aus dem Hydrourushiol-dimethyläther erwiesen. Die Synthese verläuft wie folgt:



¹⁾ B. 36, 862 [1903]; Ar. 242, 90 [1904].

²⁾ s. voranstehende Mitteilungen.