

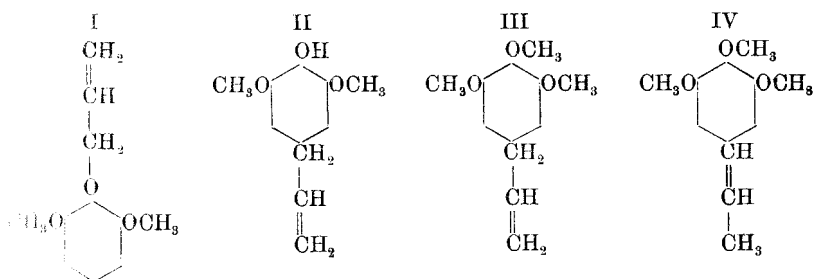
Die Synthese des Elemicins und Isoelemicins;

von F. Mauthner.

(Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.)

(Eingelaufen am 8. Oktober 1916.)

Vor einigen Jahren hatte F. Semmler¹⁾ aus den hochsiedenden Bestandteilen des Elemiöles das Elemicin isoliert und in einer Reihe von Arbeiten seine Konstitution aufgeklärt. Frühere Untersuchungen²⁾ über Pyrogallolderivate führten mich jetzt zur Synthese des Elemicins. Ich ging aus vom Dimethylpyrogallol, das nach dem Verfahren von Claisen³⁾ mittelst Allylbromid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in den *Dimethylpyrogallolallyläther* (I) verwandelt wurde:



Nach den Untersuchungen dieses Forschers lagern sich beim Erhitzen die Allyläther der Phenole derart um, daß die Allylgruppe an den Benzolkern wandert und in diesem Falle das *3,5-Dimethoxy-4-oxyallylbenzol* (II) entsteht. Daß die Umlagerung ausschließlich in diesem Sinne erfolgt, konnte dadurch bewiesen werden, daß letzteres nach der Methylierung und darauffolgender Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Trimethylgallussäure lieferte. Aus dem *3,5-Dimethoxy-4-oxyallylbenzol*

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1768, 1918, 2183, 2556 (1908).

²⁾ Diese Annalen **395**, 273 (1913).

³⁾ Diese Annalen **401**, 21 (1913).

entsteht durch Alkylierung mit Dimethylsulfat das 3,4,5-Trimethoxyallylbenzol (III), welches mit *Elemicin* identisch ist. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali ging dieses in das 3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol (IV) oder *Isoelemicin* über. Die Lage der doppelten Bindung in den letzten beiden Verbindungen wurde durch die Ozonreaktion geprüft, wobei beim Elemicin Trimethylhomogallusaldehyd und beim Isoelemicin Trimethylgallusaldehyd entstand. Der auf diesem Wege erhaltene Trimethylhomogallusaldehyd stellt die erste Synthese dieser beim Abbau des Isoelemicins zuerst von Semmler erhaltenen Verbindung dar.

Experimenteller Teil.

2,6-Dimethylpyrogallol-allyläther (Formel I).

60 g Dimethylpyrogallol und 50 g Allylbromid, in 200 ccm Aceton gelöst, wurden mit 55 g gepulvertem Kaliumcarbonat 8 Stunden lang im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung kleiner Mengen unveränderten Ausgangskörpers öfter mit zehnprozentiger Natronlauge durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das zurückbleibende Öl durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Siedep. 140—141° unter 14 mm Druck.

0,1689 g gaben 0,3190 CO₂ und 0,0832 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	68,04	68,02
H	7,21	7,27

Die Verbindung bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl, welches sich in den üblichen Solventien leicht löst.

4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (Formel II).

104 g 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther wurden in einem Literkolben über freier Flamme bis 220° erwärmt.

Sobald die Reaktion beginnt, entfernt man sofort die Flamme, wonach unter äußerst stürmischem Aufkochen der Lösung die Umlagerung in einigen Minuten sich vollzieht. Sodann wurde aus einem Claisenkolben mit Glasperlenaufsatz im Vakuum fraktioniert. Die mittlere Fraktion wurde zur weiteren Reinigung nochmals fraktioniert und siedete zwischen 168—169° unter 11 mm Druck.

0,1573 g gaben 0,3915 CO₂ und 0,1019 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	68,04	67,92
H	7,21	7,26

Das 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol bildet ein farbloses Öl, welches in verdünnter Natronlauge vollkommen löslich ist.

3,4,5-Trimethoxyallylbenzol (*Elemicin*) (Formel III).

Die Alkylierung des 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzols führt man am zweckmäßigsten wie folgt aus: 20 g der Substanz werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 60 ccm 10prozentiger Natronlauge übergossen, wobei sich das Natriumsalz des Phenols ausscheidet. Dann fügt man 20 ccm Dimethylsulfat hinzu, erwärmt langsam und wiederholt die obige Operation mit 60 ccm Natronlauge und 20 ccm Dimethylsulfat. Die Lösung zeigt nach kurzem Erhitzen saure Reaktion; man gibt noch 100 ccm Natronlauge hinzu und erhitzt 1 Stunde lang. Die Reaktionsflüssigkeit wird mehrfach mit Äther extrahiert und die Lösung wiederholt mit 10prozentiger Natronlauge gut durchgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wird abgedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion wurde zwischen 144—147° unter 10 mm Druck aufgefangen.

0,1428 g gaben 0,3624 CO₂ und 0,1000 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O ₃	Gef.
C	69,23	69,21
H	7,69	7,83

d₂₀²⁰ = 1,068,

n_D²⁰ = 1,52914.

Zur Feststellung der Lage der Seitenkette wurde die Verbindung oxydiert. 7,2 g wurden in 200 ccm Aceton gelöst und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben im Wasserbade im Laufe einer Stunde mit 29 g gepulvertem Kaliumpermanganat nach und nach versetzt. Sodann wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand zur Lösung des Braunsteins mit Natriumbisulfitlösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schieden sich weiße Krystalle aus, die abfiltriert wurden. Der Rest der entstandenen Säure konnte durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde aus siedendem Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert.

0,1311 g gaben 0,2728 CO₂ und 0,0678 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₅	Gef.
C	56,60	56,75
H	5,66	5,78

Der Körper schmolz bei 167° und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit der Trimethylgallussäure. Ein Mischschmelzpunkt mit synthetischer Trimethylgallussäure zeigte keine Depression. Da bei diesem Versuch als einziges Oxydationsprodukt in guter Ausbeute die Trimethylgallussäure entstand, so ist damit die Lage der Seitenkette bewiesen.

Zum Nachweis der Lage der doppelten Bindungen beim synthetischen Produkt wurde mit Ozon oxydiert. 10 g der Verbindung wurden, in 10 ccm Benzol gelöst, mit 4 ccm Wasser versetzt und 4 Stunden lang ozonisiert. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, dann nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Das Destillat zeigte den von Semmler¹⁾ für den Trimethylhomogallusaldehyd angegebenen Siede-

¹⁾ a. a. O.

punkt; außerdem wurde es durch das *Semicarbazon* identifiziert.

0,1213 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.		
	Ber. für $C_{12}H_{17}O_4N_3$	Gef.
N	15,73	15,77

Damit ist die Lage der doppelten Bindungen erwiesen und außerdem ist dies die erste Synthese des Trimethylhomogallusaldehyds.

3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol (Isoelemicin) (Formel IV).

Zur Umwandlung des 3,4,5-Trimethoxyallylbenzols in 3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol wurde dasselbe 24 Stunden lang mit alkoholischem Kali erwärmt. Sodann wurde im Vakuum fraktioniert und die mittlere Fraktion unter 10 mm Druck bei 153—156° aufgefangen.

0,1304 g gaben 0,3309 CO_2 und 0,0916 H_2O .		
	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gef.
C	69,23	69,21
H	7,69	7,85
$d_{20} = 1,077,$	$n_D^{20} = 1,54735.$	

Zum Nachweis des Ortes der Doppelbindung in der Seitenkette wurden 4 g der Substanz, in 10 ccm Benzol gelöst, mit 4 g Wasser versetzt und 4 Stunden lang ozonisiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf abgeblasen, aus dem Kolbenrückstand krystallisierte nach dem Erkalten der Trimethylgallusaldehyd aus, der zur weiteren Reinigung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 74°.

0,0980 gaben 0,2195 CO_2 und 0,0550 H_2O .		
	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$	Gef.
C	61,22	61,31
H	6,12	6,27

Das daraus hergestellte Nitrophenylhydrazon zeigte den von mir früher angegebenen¹⁾ Schmelzpunkt. Die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 920 (1908).

Mutterlauge wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Beim Ansäuern der Carbonatlösung konnte daraus durch Extraktion mit Äther die Trimethylgallussäure gewonnen werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Fräulein Klementin Kelenfy ausgeführt worden.

Budapest, den 4. Oktober 1916.

Berichtigung über die Krystallform der 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihres Glykoldimethyläthers;

von *Heinrich Biltz* und *Fritz Max*.

Bei Zusammenstellung der im 414. Bande dieser Annalen auf Seite 79ff. veröffentlichten Arbeit über 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge ist ein Fehler untergelaufen. Die bei 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure auf Seite 80 bis 81 angeführte Krystallbeschreibung gehört nicht zu ihr, sondern zu dem auf Seite 81 ihr folgenden 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäureglykoldimethyläther. Die Diäthyl-dimethylharnsäure krystallisiert in kleinen, aber ähnlichen Krystallen von Rhomboedergestalt mit abgestumpften Ecken.

(Geschlossen den 29. Oktober 1917.)