

für die Hydrolyse der Xanthine durch *n*-Kalilauge ein. Bei der großen Verschiedenheit zwischen Fischers und unseren Versuchsbedingungen kann ein Vergleich allerdings nur bezüglich der Reihenfolge der einzelnen Stoffe Wert beanspruchen.

431. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Eliminierung von Methoxygruppen durch Wasserstoff bei *p*-ständigen Allyl- bzw. Propenylgruppen).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

Durch Oxydation sowohl des Elemicins als auch des Isoelemicins ¹⁾ war die Trimethylgallussäure vom Schmp. 169° erhalten worden. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Reduktion dieser Säure mit Natrium und Alkohol zwei Methoxygruppen durch Wasserstoff ersetzt werden, wobei die *m*-Methoxybenzoesäure entsteht. Diese Ersetzung von Methoxyl durch Wasserstoff war auffallend, und es gelang mir bisher nicht, an einer anderen Säure eine derartige Substitution vorzunehmen. v. Kostanecki ²⁾ berichtet über den Ersatz von Methoxyl- bei einer analogen Reduktion, wobei es sich ebenfalls um ein Derivat der Trimethylgallussäure handelte. Hierbei jedoch konnte nur eine Methoxygruppe in der *p*-Stellung durch Wasserstoff ersetzt werden. In einer früheren Abhandlung (l. c.) hatte ich bereits gezeigt, daß, bei der Reduktion des Elemicins und in besserer Ausbeute des Isoelemicins ebenfalls eine Eliminierung von Methoxyl durch Wasserstoff stattfinden muß. Es mag vorausgeschickt werden, daß bei der Reduktion des Elemicins mit Natrium und Alkohol wahrscheinlich zuerst Isoelemicin gebildet wird durch das Erwärmen mit Natriumalkoholat. Bei dieser Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht also ein Körper vom Sdp₁₀. = 125.5°, d₂₀ = 0.998, n_D = 1.51248, Mol.-Ref. gef. 54.11, ber. für C₁₁H₁₆O₂ $\frac{1}{3}$ = 52.82. Die frühere Analyse hatte ergeben C 73.88, H 9.37, ber. für C₁₁H₁₆O₂ 73.33, H 8.89. Der geringe Überschuß im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dürfte auf etwas beigemengtes Sesquiterpen zurückzuführen sein.

Da dem Elemicin und Isoelemicin die Bruttoformel C₁₂H₁₆O₂ zukommt, so muß bei dieser Reduktion eine Methoxygruppe durch Wasserstoff ersetzt sein und gleichzeitig die Propenylgruppe zur Pro-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1771, 1918 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 783 [1908].

pylgruppe reduziert sein; im obigen Reduktionsprodukt mußte demnach ein Dimethoxy-*n*-propylbenzol vorliegen, womit die physikalischen Daten übereinstimmen. Es war nun die Frage, welche Methoxygruppe durch Wasserstoff ersetzt war. Zur Aufklärung dieser Frage wurde das Reduktionsprodukt $C_{11}H_{16}O_2$ der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

2 g der Verbindung $C_{11}H_{16}O_2$ wurden auf dem Wasserbade mit einer 5-prozentigen Kaliumpermanganatlösung (6 O) am Rückflußkühler oxydiert; das Öl ging in Lösung, von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd wurde abfiltriert und die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Ansäuern schied sich eine Säure aus, deren Schmp. bei 176° liegt, und die sich in jeder Weise als identisch erwies mit der 3.5-Dimethoxybenzoesäure.

Hieraus geht hervor, daß bei der Reduktion des Isoeemicins die in der *p*-Stellung befindliche Methoxygruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, während bei der Trimethylgallussäure sowohl die in der *p*-Stellung befindliche Methoxygruppe, als auch eine in der *m*-Stellung vorhandene durch Wasserstoff ersetzt werden. Die Propenylgruppe verhält sich demnach analog wie die in der *p*-Stellung befindliche Ketogruppe in dem von v. Kostanecki beobachteten Falle. Es muß also die bei der Reduktion nicht veränderte Carboxylgruppe sein, die auch die zweite Methoxygruppe herausnimmt, während sowohl das zur *n*-Propylgruppe reduzierbare Propenylradikal¹⁾, als auch die zum Alkohol reduzierbare Ketogruppe nicht weiter einwirken können.

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß die durch Reduktion des Isoeemicins entstandene Verbindung $C_{11}H_{16}O_2$ 3.5-Dimethoxy-1-*n*-propylbenzol ist und daß auch hier wiederum die doppelte Bindung analoge Funktionen besitzt wie eine Ketogruppe.

Berlin, Ende Juni 1908.

¹⁾ Versehentlich ist in der letzten Abhandlung (diese Berichte **41**, 2183 [1908]) an einigen Stellen die Bezeichnung Allyl- bzw. Propenyl- vertauscht worden, jedoch läßt der Zusammenhang einen sachlichen Irrtum nicht zu.
