

278. H. Thoms und W. Siebeling:

Zur Frage der Eliminierbarkeit von Methoxygruppen aus Phenoläthern durch naszierenden Wasserstoff.

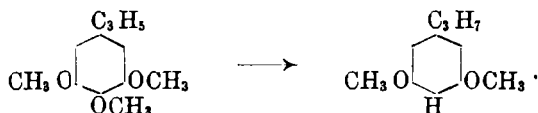
[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Über die durch Oxydationsmittel wie Salpetersäure hervorgerufenen Veränderungen an Methoxygruppen in Phenoläthern hat der eine von uns (Th.) in mehreren Arbeiten berichtet¹⁾. Über Methoxyl-Eliminierung durch naszierenden Wasserstoff (aus metallischem Natrium und Alkohol) sind erst in jüngster Zeit Arbeiten publiziert worden. Daß Methylendioxygruppen sich auf diese Weise aufspalten lassen, ist allerdings schon länger bekannt. Die Aufspaltung erfolgt z. B. beim Isosafrol²⁾, indem in *para*-Stellung zur Propenylgruppe Wasserstoff für den Substituenten eintritt, während sich in *meta*-Stellung eine Hydroxylgruppe bezw. deren Natriumverbindung bildet. Die gleiche Reaktion fanden Ciamician und Silber³⁾ beim Isapiol und Thoms⁴⁾ beim Isomyristicin.

Bei den Methoxyverbindungen war diese Art Aufspaltung bis vor kurzem noch neu. Über den ersten hierher gehörigen Fall berichten Kostanecki und Lampe⁵⁾, welche ein Trimethylpyrogallolderivat, das Leukotrimethylgalloylcumaran, hydrierten, in der Hoffnung, den Cumaranring zu öffnen; statt dessen verlief die Reaktion derart, daß die *para*-ständige Methoxygruppe durch den naszierenden Wasserstoff eliminiert wurde.

Ganz analog verhielt sich das von Semmler⁶⁾ untersuchte Elenicin. Auch hier wurde die *para*-ständige Methoxygruppe durch den naszierenden Wasserstoff entfernt:



Derselbe Autor fand, daß Trimethylgallussäure, mit Natrium und Alkohol hydriert, zwei Methoxygruppen abspaltet⁷⁾. Es entsteht dabei *m*-Methoxybenzoesäure. Semmler selbst sagt über die Abspaltbarkeit der Methoxygruppe aus dem Molekül des Elenicins: »Die Propenylgruppe verhält sich demnach analog wie die in der *para*-Stellung be-

¹⁾ Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin Bd. I, II, V, VI.

²⁾ B. 23, 1162 [1890]. ³⁾ B. 23, 2285 [1890]. ⁴⁾ B. 36, 3446 [1903].

⁵⁾ B. 41, 1327 [1908]. ⁶⁾ B. 41, 2556 [1908]. ⁷⁾ B. 41, 1774 [1908].

findliche Ketogruppe in dem von v. Kostanecki beobachteten Falle. Es muß also die bei der Reduktion nicht veränderte Carboxylgruppe sein, welche auch die zweite Methoxylgruppe herausnimmt, während sowohl das zur *n*-Propylgruppe reduzierbare Propenylradikal als auch die zum Alkohol reduzierbare Ketogruppe nicht weiter einwirken können.«

Die Ähnlichkeit des in dem Petersilienöl von Thoms¹⁾ entdeckten 1-Allyl-2.3.4.5-tetramethoxy-benzols mit dem Elemicin veranlaßte Thoms, auch diesen Körper auf sein Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff weiterhin zu prüfen. Die Versuche ergaben indes nur eine partielle Aufspaltung der Methoxylgruppen.

Die von Semmler, wie auch von Kostanecki bei Derivaten der Trimethylgallussäure beobachteten Fälle einer Methoxyl-Eliminierung legen die Vermutung nahe, daß die Konstitution dieser Säure die leichte Abspaltung von Methoxyl bedingt. Es gelang Semmler nicht, an einer anderen methoxylhaltigen Säure die Eliminierung von Methoxylgruppen durch alkalische Reduktion zu bewirken.

Wir haben nun aus einem besonderen Grunde einige weitere, auf ihre Methoxyl-Eliminierbarkeit durch naszierenden Wasserstoff noch nicht untersuchte Phenoläther geprüft, und zwar das Anethol bezw. Dihydroanethol, den *m*-Propyl-phenoläther, das Methylisoeugenol und das Asaron bezw. Dihydroasaron. Bei den monomethoxylierten Phenoläthern und beim Asaron konnte eine Eliminierung von Methoxyl durch Natrium nicht beobachtet werden; beim Methylisoeugenol ließ sich in geringer Menge eine Methyl-Abspaltung unter Bildung eines Phenols nachweisen. Beim Pyrogalloltrimethyläther gelang es uns aber, in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium eine Methoxylgruppe glatt abzuspalten und Resorcin-dimethyläther zu bilden.

In eine alkoholische Lösung von 29 g Pyrogalloltrimethyläther (Schmp. 47°) wurde bei Wasserbadwärme metallisches Natrium nach und nach eingetragen. Beim Zersetzen mit Wasser schieden sich 22 g eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles ab, welches innerhalb 208—216° vollständig überging und sich als nahezu reiner Resorcin-dimethyläther erwies.

0.1375 g Sbst.: 0.4549 g AgJ. — 0.1094 g Sbst.: 0.3629 g AgJ. — 0.1001 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₆H₄(OCH₃)₂. Ber. OCH₃ 44.9, C 69.5, H 7.2.

C₆H₃(OCH₃)₃. » » 55.4, » 64.3, » 7.15.

Gef. » 43.67, 43.8, » 68.75, » 7.35.

¹⁾ B. 41, 2753 [1908]; Arbeiten aus dem Pharmaz. Institut der Universität Berlin, Bd. VI.

Aus den Analysenwerten geht mit genügender Sicherheit hervor, daß eine Methoxygruppe aus dem Pyrogalloltrimethyläther eliminiert wurde. Daß der Dimethyläther des Resorcins und nicht der des isomeren Brenzcatechins (Veratrol) vorliegt, bewies außer seinen physikalischen Eigenschaften:

1. die charakteristische Farbstoffbildung der sehr stark verdünnten Eisessiglösung mit Salpetersäure: starke dunkelgrüne Färbung, die Veratrol nicht gibt;

2. die Weinsäurereaktion der Resorcinderivate: kirschrote Lösung beim Erhitzen mit Weinsäure und Schwefelsäure. Veratrol gibt diese Reaktion nur unter gleichzeitiger Verkohlung.

Aus dem Ergebnis des vorstehend besprochenen Versuchs läßt sich folgern, daß

1. die Häufung der Methoxygruppen an benachbarten Stellen im Pyrogalloltrimethyläther vermutlich die Ursache ist, daß bei der Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung die mittelständige Methoxygruppe sich als sehr labil erweist und leicht eliminiert werden kann;

2. die Methoxyl-Eliminierung im Pyrogalloltrimethyläther nicht an das Vorhandensein anderer, *para*-ständiger Substituenten gebunden ist.

279. Hermann Leuchs und Rudolph Anderson: Zur Kenntnis der Brucin-Salpetersäure-Reaktion und über die Darstellung eines neuen Alkaloids, des Bis-apomethyl-brucins. (Über Strychnosalkaloide. XI.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Die für den Nachweis von Salpetersäure früher viel verwendete Farbreaktion mit Brucin, die auf der Bildung einer anfangs rosenroten, später intensiv gelbroten Lösung beruht, wird auch von fast allen bekannten Derivaten und Abbauprodukten des Brucins gegeben. Ihre Aufklärung gelang zuerst bei solchen, in denen der basische Charakter des Alkaloids aufgehoben ist. Die Brucinsulfosäure I¹⁾, $C_{23}H_{26}O_7N_2S$, ließ mit verdünnter kalter Salpetersäure behandelt, einen leuchtendroten krystallinischen Körper ausfallen von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_7N_2S + 3H_2O$. Er verhielt sich wie ein Chinon; denn durch

¹⁾ H. Leuchs und W. Geiger, B. **42**, 3068 [1909].