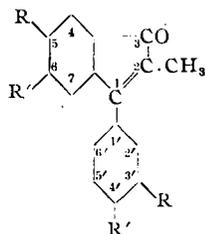


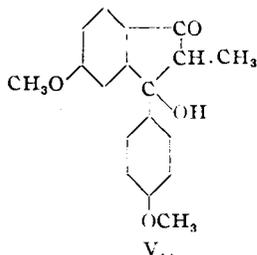
Abbild. Vergleich der Absorptionsspektren in Alkohol.

- a) 2-Methyl-1-phenyl-indenon-(3) (IVa).
 b) Gelbes Abbauprodukt des Methanethols (IVb).
 c) Rotes Oxydationsprodukt des Dehydrodiisohomogenols (IVc).

indenon-(3) (IVb) ist, während das rote Oxydationsprodukt des Dehydrodiisohomogenols das entsprechende 5.6.3'.4'-Tetramethoxy-Derivat (IVc) darstellt.



- IV. a: R = R' = H
 b: R = H, R' = OCH₃
 c: R = R' = OCH₃



V..

Das bei der Oxydation des Methanethols erhaltene Oxyketon ist somit als 6.4'-Dimethoxy-Derivat des 1- oder 2-Oxy-2-methyl-1-phenyl-hydrindenons-(3) zu formulieren, wobei die 1-Stellung der Oxygruppe (V) die wahrscheinlichere ist.

geschritten, indem zwei Kohlenstoffatome des ursprünglichen Kohlenstoffgerüsts bereits fehlen. Auch bildet das neue Oxyketon mit Mineralsäuren keine Carbeniumsalze, sondern spaltet bei der Einwirkung von Säuren (oder Alkalien) Wasser ab.

Das hierbei entstandene goldgelbe Anhydroderivat, in welchem die Carbonylgruppe nachweisbar bleibt, entspricht in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften dem, in der IV. Mitteilung beschriebenen, um zwei Methoxyle reicheren roten Oxydationsprodukt des Dehydrodiisohomogenols. Beide Produkte sind zu den entsprechenden *o*-Benzoyl-benzoesäuren oxydierbare ungesättigte Ketone, die dem 2-Methyl-1-phenyl-hydrindenon-(3) (IVa) recht nahe stehen. Diese Beziehung ließ sich zwar durch Synthese nicht beweisen, da die methoxylierten Benzophenone der Kondensation mit α -Brom-propionester nicht zugänglich sind, doch der Vergleich der Lichtabsorption der drei Verbindungen (Abbild.) spricht mit größter Wahrscheinlichkeit dafür, daß das gelbe Methanol-Abbauprodukt ein 6.4'-Dimethoxy-2-methyl-1-phenyl-

Unsere Ergebnisse sprechen eindeutig für die von Baker und Enderby vermutete Phenylhydrindenstruktur des Metanethols. Eine klare Entscheidung zwischen I und II lassen zwar die erhaltenen Abbauprodukte nicht treffen, allein die Analogie des Metanethols mit Diisohomogenol scheint, durch die Verwandtschaft der Abbauprodukte und durch die gleichartige Bildungsweise aus den entsprechenden α -Methyl-zimtsäuren, hinreichend gesichert zu sein, um annehmen zu dürfen, daß in beiden Fällen das gleiche Kohlenstoffgerüst vorliegt. Methanethol ist demnach 6,4'-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylhydrinden (II).

Beschreibung der Versuche.

Chromsäureoxydation des Metanethols.

Einer Lösung von 10 g Metanethol²⁾ in 500 ccm Eisessig werden unter Eiswasser-Außenkühlung 25 g Chromtrioxyd in 25 ccm Wasser und 125 ccm Eisessig zugetropft und nach 12-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur 3 l Wasser zugefügt. Das Gemisch wird mit Benzol ausgeschüttelt und der Benzolazug mit verd. Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vak. eingedampft. Der dunkelbraune ölige Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen nur zum Teil.

Die Krystalle werden nach 2 Tagen abgesaugt (1.4 g, Schmp. 112—113⁰) und aus Alkohol, dann 2-mal aus Essigester-Alkohol umkristallisiert. Lange farblose Nadeln des 6,4'-Dimethoxy-1-oxy-2-methyl-1-phenylhydrindens-(3) (V). Schmp. 117⁰. Ausb. 0.8 g. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Wasser oder kalten verd. Alkalien. Nicht acetylierbar.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.33). Ber. C 72.5, H 6.1, OCH_3 20.8. Gef. C 72.4, H 6.2, OCH_3 21.3 (Zeisel).

Semicarbazon: Farblose Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 135⁰.

$C_{19}H_{21}O_4N_3$ (355.38). Ber. N 11.8. Gef. N 11.8.

Das in der Mutterlauge verbliebene Öl wird in 100 ccm 5-proz. Natrium-methylatlösung aufgelöst bzw. von dem ungelöst gebliebenen Anteil abgegossen. Das unlösliche, schwarzbraune Öl verfestigt sich unter verd. wäbr. Salzsäure und liefert beim Krystallisieren aus Alkohol 0.3 g Anissäure. Schmp. 187⁰.

Die abgegossene Methylatlösung wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und das ausgeschiedene gelbrote Öl mit Benzol herausgelöst. Dieses Öl besteht hauptsächlich aus der Anhydroverbindung IVb. Aus Alkohol kristallisiert und aus demselben Lösungsmittel 4-mal umgelöst, 0.3 g orange-gelbe Plättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 127—129⁰ und der Zusammensetzung C 76.7, H 5.8.

Beim Ansäuern der mit Benzol ausgeschüttelten und klar filtrierten alkalischen Lösung scheidet sich ein halbfestes Produkt aus, welches mit Benzol isoliert und aus Alkohol kristallisiert, 1.1 g Anisoylanissäure vom Schmp. 211⁰ liefert. Aus der bei der Aufarbeitung des Oxydationsgemisches gewonnenen Sodalösung wird durch Ansäuern und Ausschütteln mit Benzol die gleiche Säure erhalten (Schmp. 210⁰, 0.6 g), womit die Gesamtausbeute an dieser Säure 1.7 g beträgt.

$C_{16}H_{14}O_3$ (286.27). Ber. C 67.1, H 4.9. Gef. C 67.3, H 4.9.

6.4'-Dimethoxy-2-methyl-1-phenyl-indenon-(3) (IVb) (= Gelbes Abbauprodukt des Metanethols):

a) 0.5 g des Oxyketons V werden auf dem Wasserbad mit 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge 20 Min. erwärmt. Die gelbbraune Lösung krystallisiert nach Verdünnen mit Wasser. Aus Alkohol umgelöst goldgelbe Plättchen vom Schmp. 130—131°. Ausb. 0.3 g. — b) Die Lösung von 1.0 g Oxyketon V in 3 ccm Eisessig wird auf Zusatz von 0.3 ccm konz. Schwefelsäure dunkelrot. 40 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit 10 ccm Alkohol versetzt, krystalliner Niederschlag, der aus Alkohol umgelöst wird. Schmp. 132°. Ausb. 0.5 g.

Die Verbindung ist in konz. Schwefelsäure mit ölgrüner, beim Erwärmen mit smaragdgrüner Farbe löslich.

$C_{18}H_{16}O_3$ (280.31). Ber. C 77.1, H 5.8, OCH_3 22.1.

Gef. a) „ 77.1, „ 5.9.

„ b) „ 76.9, „ 5.6, OCH_3 21.2 (Zeisel).

Phenylhydrazon: Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkohol. Lösung und Umkrystallisieren des in der Kälte ausgeschiedenen Produktes aus Alkohol, unter sehr allmählichem Abkühlenlassen. Lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 141°.

$C_{24}H_{22}O_2N_2$ (370.44). Ber. N 7.4. Gef. N 7.0.

Semicarbazon: Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. 182°.

$C_{19}H_{19}O_3N_3$ (337.37). Ber. C 67.1, H 5.6. Gef. C 67.6, H 6.0.

1.2-Dibromid: 200 mg des Phenylindenon-Derivats werden in 2 ccm Eisessig mit 0.1 ccm Brom bei Raumtemp. versetzt und nach 15 Min. in Eiswasser gegossen. Der an der Luft getrocknete Niederschlag wird in 1.5 ccm Essigester gelöst, mit 4 ccm Petroläther versetzt und schnell filtriert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 156—159°.

$C_{18}H_{16}O_3Br_2$ (446.14). Ber. C 48.4, H 3.6. Gef. C 47.8, H 3.6.

Oxydation: 0.5 g Phenylindenon-Derivat, in 10 ccm Eisessig mit 0.4 g Chromtrioxyd 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, liefert nach Ausschütteln des mit Wasser versetzten Gemisches mit Benzol und Ausziehen der Benzolösung mit verd. Sodalösung 0.1 g Anisoylanissäure vom Schmp. 210°.

5.6.3'.4'-Tetramethoxy-2-methyl-1-phenyl-indenon-(3) (IVc)
(Rotes Oxydationsprodukt des Dehydrodiisohomogenols):

Hydrazon: 0.2 g des roten Oxydationsproduktes ergeben mit 0.3 g Hydrazinhydrat und 0.2 ccm Eisessig in 4 ccm Alkohol etwa 10 Min. gekocht lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 179°. Ausb. 0.25 g.

$C_{20}H_{22}O_4N_2$ (354.40). Ber. C 67.8, H 6.3, N 7.9. Gef. C 67.5, H 6.3, N 7.9.

Phenylhydrazon: In obiger Weise bereitet. Große, dicke, orangefarbene Prismen aus Alkohol. Schmp. 168°.

$C_{28}H_{26}O_4N_2$ (430.49). Ber. C 72.5, H 6.1, N 6.9. Gef. C 72.0, H 6.2, N 6.9.

Oxim: In Eisessig mit Hydroxylaminacetat 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und durch Zusatz von Wasser isoliert. Gelblich-rote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 221°.

$C_{20}H_{21}O_5N$ (355.38). Ber. N 3.9. Gef. N 3.9.

Bromierung: Die Eisessiglösung des Indenon-Derivats färbt sich bei der Zugabe von Brom intensiv smaragdgrün. Die Bromierung in Methylalkohol ergibt ein farbloses Dibromid (Nadeln aus Essigester-Petroläther). Schmp. des nicht analysenrein gewonnenen Produktes 147—148°.

Oxydation: Eine unter Rückfluß gekochte Lösung von 1 g des roten Oxydationsproduktes in 30 ccm Eisessig wird mit 1 g Chromtrioxyd in 2 ccm

Wasser und 20 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Nach 2-stdg. Erwärmen wird das aus der abgekühlten Lösung ausgeschiedene 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon abfiltriert (lange goldgelbe Nadeln aus Diamylphthalat, 0.15 g, Schmp. 336°). Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit verd. Schwefelsäure und Benzol aufgelöst. Aus der Benzollösung wird durch Ausschütteln mit 15-proz. Sodalösung 0.18 g Veratroylveratrumensäure vom Schmp. 221° gewonnen.

2-Methyl-1-phenyl-indenon-(3) (IVa).

1 g α -Methyl- β -oxy- β -phenyl-hydrozimtsäure-äthylester⁷⁾ wird in 10 ccm Eisessig mit 1 ccm konz. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Der Rückstand der äther. Lösung wird aus Alkohol, nachher aus Eisessig umgelöst. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 91°. Ausb. 0.5 g⁸⁾.

Die Verbindung wird von konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe gelöst, die beim Erwärmen rotbraun wird.

Hydrazon: Goldgelbe Nadelchen. Schmp. 117—120°.

$C_{16}H_{18}N_2$ (238.32). Ber. N 11.6. Gef. N 10.5.

1.2-Dibromid: 500 mg Methyl-phenylindenon werden in 5 ccm Eisessig mit 0.3 ccm Brom bei Raumtemp. zusammengebracht, nach 30 Min. in Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag, nach Trocknen an der Luft, aus Essigester-Petroläther in langen, farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 149°.

Oxydation: 1 g Methyl-phenylindenon wird in 15 ccm Eisessig auf dem Wasserbad mit 0.8 g Chromtrioxyd 20 Min. erwärmt. Die übliche Aufarbeitung ergibt 0.6 g *o*-Benzoyl-benzoensäure. Aus Wasser umgelöst und über Phosphorpentoxyd getrocknet: Farblose Schuppen vom Schmp. 126°.

Metanethol aus *p*-Methoxy- α -methyl-zimtsäure.

5 g *p*-Methoxy- α -methyl-zimtsäure werden in einem Gemisch von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm 50-proz. Essigsäure 4 Stdn. unter energischem Rühren rückfließend gekocht. Die beim Abkühlen erstarrende obere Schicht wird abgetrennt und in Benzol gelöst. Die Lösung wird mit Sodalösung ausgewaschen und verdampft. Öliges Rückstand, der aus Alkohol in farblosen Nadeln kristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit aus Anethol bereitetem Metanethol: 131—132°. Ausb. 2 g = 52% d. Theorie.

Diisohomogenol aus 3.4-Dimethoxy- α -methyl-zimtsäure:

5 g 3.4-Dimethoxy- α -methyl-zimtsäure werden mit 20 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser in obiger Weise 90 Min. gekocht. Der beim Abkühlen erstarrte Anteil wird, wie oben angegeben, aufgearbeitet und ergibt aus Alkohol Diisohomogenol vom Schmp. 104°. Ausb. 1.8 g = 45% d. Theorie.

Frl. cand. chem. M. Horváth sprechen wir für die Ausführung der Analysen, dem Országos Természettudományi Tanács (Ungarischer Landesausschuß zur Förderung der Naturwissenschaftlichen Forschung) für materielle Unterstützung der Arbeit unseren besten Dank aus.

⁷⁾ H. Rupe u. E. Busolt, B. **40**, 4538 [1907].

⁸⁾ Vergl. H. Rupe, H. Steiger u. F. Fiedler, B. **47**, 63 [1914]; R. de Fazi, Gazz. chim. Ital. **46**, 257 [1916].