

## 105. Über die Inhaltstoffe von *Eugenia caryphyllata* (L.) Thunbg<sup>1)</sup> III. Isolierung und Konstitution des Eugenitins

von H. Schmid.

(24. XII. 48.)

In früheren Arbeiten<sup>2)</sup> haben wir über die Untersuchung der Nelken von auf Java wild wachsender *Eugenia caryphyllata* (L.) Thunbg. berichtet und als charakteristische Inhaltstoffe Eugenon und Eugenin isolieren und in ihrer Konstitution aufklären können. Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet die Strukturermittlung des Eugenitins.

Zur Gewinnung dieses neuen Pflanzenstoffes extrahierte man die getrockneten Nelken<sup>3)</sup> mit Äther. Der eingeeengte Extrakt schied ein Gemenge krystallisierter Stoffe aus, die in Benzol-Äther aufgenommen wurden. Diese, erschöpfend mit 4-proz. Kalilauge ausgeschüttelte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen das rohe Eugenitin in einer Ausbeute von etwa 0,2%. Die Alkaliauszüge enthielten das Eugenin.

Das Eugenitin schied sich nach Sublimation im Hochvakuum bei 130° beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton in schönen, farblosen Prismen vom Smp. 162° ab. Die Verbindung ist optisch inaktiv. Ihre Molekularformel ist C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Von den vier Sauerstoffatomen liegt eines als Methoxylgruppe und ein zweites in Form einer phenolischen Hydroxylgruppe vor, was aus der Methoxylbestimmung, der blauen Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid, der Bestimmung nach *Zerevitinoff* (gef. 1 aktiv. H-Atom) und der Bildung eines Monoacetylderivates C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>·OCH<sub>3</sub>·OCOCH<sub>3</sub> (II) vom Smp. 176—177° folgte. Das Acetylierungsprodukt gab mit Eisen(III)-Chlorid keine Färbung mehr. Mit p-Nitrophenylhydrazin ging Eugenitin auch in der Wärme keine Reaktion ein. Ein negatives Resultat zeitigte auch die Prüfung auf Anwesenheit einer Lactongruppe.

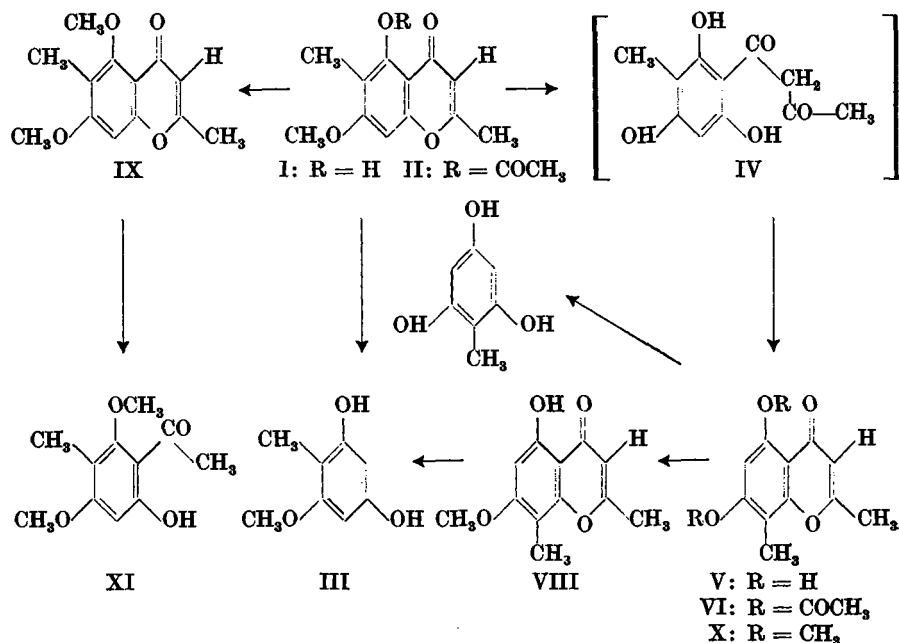
Einen näheren Einblick in die Konstitution des Eugenitins gewannen wir durch Behandeln dieses Stoffes mit siedender, 3-proz. Kalilauge. In etwa 70-proz. Ausbeute entstand dabei als leichtflüchtiges Spaltstück Aceton, welches wir als p-Nitrophenylhydrazon

<sup>1)</sup> Die für diese Pflanze häufig verwendete Bezeichnung „*Eugenia aromatica*“ ist, wie Herr Prof. Dr. A. U. *Däniker* (Zürich) in freundlicher Weise mitteilte, unrichtig.

<sup>2)</sup> *Th. M. Meijer*, R 65, 843 (1946). *H. Schmid* und *Th. M. Meijer*, Helv. 31, 748 (1948). *Th. M. Meijer* und *H. Schmid*, Helv. 31, 1603 (1948).

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn *Ir. J. A. Nijholt*, Direktor des Laboratoriums für chemische Arbeiten, Buitenzorg (Java), bestens für die Beschaffung des Ausgangsmaterials.

gefasst haben. Das schwerer flüchtige Spaltstück schmolz bei 118° und besass die Summenformel  $C_7H_8O_2 \cdot OCH_3$ . Es erwies sich auf Grund seiner Eigenschaften — rotorange Farbreaktion mit konz. Salpetersäure, blauviolette Färbung mit Eisen(III)-chlorid — sowie der bei 118° schmelzenden Mischprobe als identisch mit dem C-Methylphloroglucin- $\beta$ -methyläther<sup>1</sup>) (III).



Diese Resultate lassen für das Eugenitin nurmehr die Auswahl zwischen den Strukturen des 2,6-Dimethyl-5-oxy-7-methoxychromons (I) oder des 2,8-Dimethyl-5-oxy-7-methoxychromons (VIII) zu. Die Anwesenheit des  $\gamma$ -Pyronringes folgt aus dem Auftreten von Aceton bei der Laugespaltung sowie aus der grossen Ähnlichkeit, die das U.V.-Absorptionsspektrum des Eugenitins (Fig. 1) mit demjenigen des Eugenins<sup>2</sup>) (2-Methyl-5-oxy-7-methoxychromon) zeigt. Die Stellung der Methoxygruppe am C-Atom 7 ergibt sich aus der Berücksichtigung der folgenden Tatsachen: 1. Eugenitin ist in verdünnten Alkalien unlöslich und gibt mit Eisen(III)-chlorid eine Farbreaktion. 2. Es wird von ätherischer Diazomethanlösung praktisch nicht angegriffen. Eine unverschlossene 7-ständige Hydroxylgruppe würde erfahrungsgemäss<sup>2</sup>) Lauge-Löslichkeit bewirken, sie würde sich glatt methylieren lassen, würde aber keine Eisenchlorid-Reaktion geben.

<sup>1</sup>) J. Herzig und F. Wenzel, M 23, 112 (1902). Zur Konstitution vgl. F. H. Curt und A. Robertson, Soc. 1933, 437.

<sup>2</sup>) Vgl. Th. M. Meijer und H. Schmid, Helv. 31, 1603 (1948).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ging Eugenitin in ein Dioxychromon V,  $C_{11}H_{10}O_4$  vom Smp. 235—236° über (Smp. des Diacetats VI 150—151°). Siedendes Alkali spaltete V in Aceton und C-Methylphloroglucin, welches wir durch Mischprobe und Überführung in das Triacetat vom Smp. 55—56° identifizierten. Es ist erwähnenswert, dass sowohl Eugenitin als auch V (und VIII) bei der Laugespaltung nur wenige Prozente Essigsäure liefern, während andere natürliche, vom Phloroglucin sich ableitende Chromone (Peucenin<sup>1</sup>), Kellin<sup>2</sup>), Visnagin<sup>3</sup>) bei dieser Behandlung 30—40% der theoretisch zu erwartenden Menge Essigsäure abspalten.

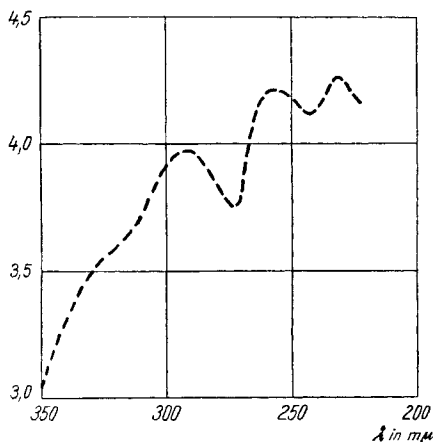


Fig. 1.

Eugenitin (in Alkohol).

Entsprechend der freien 7-ständigen OH-Gruppe löste sich V spielend in verdünnter Lauge und liess sich mit Diazomethan methylieren. Es entstand dabei ein Monomethyläther (VIII)  $C_{12}H_{12}O_4$  vom Smp. 147—148°, der sich vom Eugenitin (I) als verschieden erwies. Wir möchten dieses Isomere als Isoeugenitin bezeichnen. Isoeugenitin gab beim Verkochen mit Lauge dieselben Spaltstücke wie Eugenitin, nämlich Aceton und C-Methylphloroglucin- $\beta$ -methyläther (III), wodurch seine Chromonnatur sichergestellt ist. Aus dem Verhalten gegenüber verdünnten Alkalien und der blauen Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion folgt, dass auch im Isoeugenitin die Methoxygruppe am C-Atom 7 haften muss. Ferner liessen sich Eugenitin (I) und Isoeugenitin (VIII) mit Dimethylsulfat und Kalilauge in Aceton

<sup>1</sup>) E. Späth und K. Eiter, B **74**, 1851 (1941).

<sup>2</sup>) E. Späth und W. Gruber, B **71**, 106 (1938).

<sup>3</sup>) E. Späth und W. Gruber, B **74**, 1432 (1941).

unter bestimmten, aber energischen Bedingungen in die verschiedenen Dimethyläther IX (Smp. 136°) bzw. X (Doppelschmelzpunkt 132° und 175°) umwandeln. Die Verschiedenheit von Eugenitin (I) und Isoeugenitin (VIII) kann also nur durch eine ungleiche Stellung der am Benzolring haftenden Methylgruppe bedingt sein.

Die Zuordnung von Eugenitin und Isoeugenitin zu einer der beiden, für diese Stoffe allein möglichen Formeln I bzw. VIII liess sich durch Alkaliabbau des Eugenitinmethyläthers (IX) erreichen. Unter Spaltung des  $\gamma$ -Pyronringes zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>4</sub> — Aceton trat jetzt nur in Spuren auf — entstand ein öliges Keton mit violetter Eisen(III)-chlorid-Reaktion, das ein in roten Prismen krystallisierendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 206° gab. Aus IX müsste hierbei das 2-Oxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon (XI), aus Formel X das 2-Oxy-4,6-dimethoxy-3-methylacetophenon entstehen. Ersteres wird von *H. F. Birch* und *A. Robertson*<sup>1)</sup> als Öl mit der angegebenen Farbreaktion beschrieben; sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon besitzt die gleichen Kennzeichen wie unser Abbauprodukt. Das Isomere 2-Oxy-4,6-dimethoxy-3-methylacetophenon hingegen ist fest (Smp. 141—142°)<sup>2)</sup>. Dem Eugenitinmethyläther kommt demnach die Formel IX und somit dem Eugentin selbst die Formel I und dem Isoeugenitin die Struktur VIII zu. Mit dieser Zuordnung steht auch die Beobachtung in Einklang, dass sich Isoeugenitin (VIII), im Gegensatz zum Eugenitin (I), aus seiner ätherischen Lösung mit 5-proz. Kalilauge langsam ausschütteln lässt. Das 5-ständige Phenolhydroxyl erscheint in VIII sterisch weniger gehindert als in I.

Die Umlagerung, die Eugenitin (I) bei seiner Überführung in Isoeugenitin (VIII) erleidet, kann natürlich nur beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure eingetreten sein. Unter dem Einfluss der HJ wird nicht nur die Methoxygruppe eliminiert, sondern gleichzeitig auch der  $\gamma$ -Pyronring aufgespalten. Das Zwischenprodukt IV (oder seine Enolform) geht dann unter den angewandten Reaktionsbedingungen wieder den Ringschluss, jetzt aber nach der anderen Seite ein. Die Cyclisierung von o-Oxy-benzoylacetone und seinen Abkömmlingen mit HJ zu 2-Methylchromonen stellt eine gut bekannte Synthese dieser Stoffgruppe dar. Dem Dioxychromon vom Smp. 235—236° kommt daher die Formel V zu. Diazomethan führt dann V in Isoeugenitin (VIII) über.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sei für die Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

<sup>1)</sup> Soc. 1938, 306.

<sup>2)</sup> *F. H. Curd* und *A. Robertson*, Soc. 1933, 437 (Eisen(III)-chlorid-Reaktion: schmutzig-purpur).

## Experimenteller Teil.

### Isolierung von Eugenitin aus wild wachsender *Eugenia caryphyllata* (L.) Thunbg.

950 g Nelken von wild wachsender *Eugenia caryphyllata* (L.) Thunbg., die aus Buitenzorg (Java) stammten, wurden wie früher beschrieben<sup>1)</sup> extrahiert und aufgearbeitet. Die Eugenin und Eugenitin enthaltende Benzol-Ätherlösung hat man erschöpfend mit verdünnter, zuletzt 4-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Die getrocknete Äther-Benzollösung wurde dann eingedampft und das rohe Eugenitin aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,8 g. Zur Reinigung löste man den Naturstoff mehrmals aus Aceton und Methyläthylketon um und sublimierte bei 130°/0,02 mm. Schmelzpunkt der farblosen Prismen 162°.

$C_{12}H_{12}O_4$	Ber. C 65,43	H 5,50	OCH <sub>3</sub> 14,10	activ. H 0,46%
(220,10)	Gef. ,, 65,74; 65,54	,, 5,70; 5,57	,, 14,16	,, 0,43%

Eugenitin ist optisch inaktiv. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos und zeigt im Ultraviolett eine schwache, gelbgrüne Fluoreszenz. Eugenitin gibt in wässrig-alkoholischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine intensive blaue Farbreaktion. Mit p-Nitrophenylhydrazin ging Eugenitin in verdünntem Eisessig auch beim Erwärmen keine Reaktion ein. Liess man den Naturstoff, gelöst in wenig Methanol, 20 Stunden mit überschüssiger, ätherischer Diazomethanolösung stehen und arbeitete darauf in üblicher Weise auf, so liess sich nur unverändertes Ausgangsmaterial isolieren (Schmelz- und Mischschmelzpunkt; blaue Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion).

Zur Prüfung auf Anwesenheit einer Lactongruppe löste man 40 mg Eugenitin bei 20° in 12 cm<sup>3</sup> Methanol, welches 0,6 g Kalilauge enthielt, unter öfterem Umschütteln während 1 Stunde auf. Nachher versetzte man mit 15 cm<sup>3</sup> Wasser und stellte in den Eisschrank. Die am nächsten Tag abgesaugten Krystalle (27,4 mg) erwiesen sich auf Grund von Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als unverändertes Eugenitin. Die alkalische Mutterlauge schüttelte man mit Äther aus. Der eingedampfte Ätherauszug gab nach einer Hochvakuumsublimation noch 10 mg Eugenitin vom Smp. 161–162°. Eugenitin enthält demnach keine Lactongruppe.

### Eugenitin-acetat.

100 mg Eugenitin, 300 mg wasserfreies Kaliumacetat und 3 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden 1¼ Stunden auf 160° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten goss man in Eiswasser und saugte nach längerem Stehen ab. Das Eugenitinacetat wurde aus Alkohol umkrystallisiert, bei 145–150° (Luftbadtemperatur) und 0,02 mm sublimiert und nochmals aus Aceton-Wasser umgelöst (70 mg). Smp. 176–177°. In wässrigem Alkohol trat mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion auf.

$C_{14}H_{14}O_5$	Ber. C 64,10	H 5,39	OCH <sub>3</sub> 11,84%
(262,11)	Gef. ,, 64,33	,, 5,73	,, 12,26%

### Abbau des Eugenitins mit Kalilauge.

In einer mit einem Gaseinleitrohr, Dephlegmator und absteigendem *Liebig*-Kühler versehenen Schlifffapparat erwärmte man 250 mg fein zerriebenes Eugenitin mit 30 cm<sup>3</sup> 3-proz. Kalilauge unter Durchleiten von Stickstoff so lange zum gelinden Sieden, bis eine vorgelegte wässrige Lösung von p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid keine Fällung mehr gab. Nach einstündigem Stehen in der Kälte saugte man das Nitrophenylhydrazon ab (154 mg entsprechend 70% der Theorie). Smp. 147°, nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser 151°. Im Gemisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Acetons trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

<sup>1)</sup> *Th. M. Meijer und H. Schmid, Helv. 31, 1603 (1948).*

Den Destillationsrückstand versetzte man mit 2 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure (d = 1,7) und 3 g sek. Natriumphosphat und destillierte mit Wasserdampf. Das Destillat verbrauchte nur 0,62 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge, was 2,8% des theoretisch zur Neutralisation von 2 Mol Essigsäure benötigten Volumens 0,1-n. Lauge entspricht. Den Destillationsrückstand sättigten wir jetzt mit Kaliumchlorid und extrahierten mit Äther. Aus der ätherischen Lösung wurden die Phenole mit 3-proz. Kalilauge herausgeholt und nach dem Ansäuern des Laugeextraktes wieder mit Äther extrahiert. Den die Phenole enthaltenden Ätherrückstand haben wir unter 0,03 mm Druck destilliert. Bis 120° ging ein geringer Vorlauf über. Die Hauptmenge destillierte als Öl bei 120—140° (Badtemperatur). Nachlauf war nur wenig vorhanden. Die Fraktion 120—140° krystallisierte nach dem Anreiben mit Petroläther. Man löste die Krystalle aus Äther-Petroläther um, sublimierte bei 105—115°/0,05 mm und erhielt schliesslich aus Benzol-Petroläther schöne, farblose Nadeln vom Smp. 118—119°. Die Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid ist blauviolett, diejenige mit konz. Salpetersäure rotorange. Das gleiche Verhalten zeigte synthetischer C-Methylphloroglucin- $\beta$ -methyläther<sup>1)</sup>. Die Mischprobe mit diesem Stoff schmolz bei 118°.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 62,30	H 6,54	OCH <sub>3</sub> 20,14%
(154,08)	Gef. „ 61,97	„ 6,86	„ 19,85%

Bei einem zweiten Versuch haben wir 0,2485 g Eugenitin wie oben beschrieben mit 20 cm<sup>3</sup> 3-proz. Kalilauge gespalten. Nach dem Abkühlen säuerten wir den Destillationsrückstand mit 4 cm<sup>3</sup> 50-proz. Schwefelsäure an und destillierten unter Stickstoff bis auf ein kleines Volumen ab. Nun wurde Wasser (CO<sub>2</sub> frei!) zugesetzt und wieder abdestilliert. Diesen Vorgang wiederholte man so oft, bis das Destillat keine Lauge mehr verbrauchte (Phenolphalein). Auch bei diesem Versuch waren nur 4,6% (entsprechend 1,05 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge) der theoretisch zu erwartenden Menge Essigsäure abgespalten worden.

Aus dem Destillationsrückstand konnten wir bei diesem Versuch nur C-Methylphloroglucin isolieren, denn durch die starke Schwefelsäure ist der C-Methylphloroglucin- $\beta$ -methyläther zum grössten Teil gespalten worden.

#### Entmethylierung von Eugenitin.

203 mg Eugenitin wurden mit 3,5 cm<sup>3</sup> frisch destillierter Jodwasserstoffsäure 2 Stunden auf 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen goss man in eiskalte, sehr verdünnte Natriumhydrogensulfidlösung, brachte die Lösung mittels Natriumhydrogencarbonat auf pH 5 und saugte nach längerem Stehen im Eisschrank ab (188 mg vom Smp. 227—230°). Zur Reinigung wurde bei 165—175° (Badtemperatur) im Hochvakuum sublimiert und mehrmals aus Essigester umkrystallisiert (153 mg). Smp. 235—236°. Die Verbindung löste sich spielend in 0,5-proz. Kalilauge und gab mit Eisen(III)-chlorid eine blaue Farbreaktion.

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (206,08)	Ber. C 64,05	H 4,89%	Gef. C 63,84	H 5,15%
---	--------------	---------	--------------	---------

Es handelt sich um das 2,8-Dimethyl-5,7-dioxychromon.

Das Diacetat dieser Verbindung erhielt man aus 41 mg Dioxychromon, 1 cm<sup>3</sup> Pyridin und 1,5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid durch 24-stündiges Stehen bei 37°. Die im Vakuum eingedampfte Reaktionsmischung gab nach dem Verreiben mit Eiswasser seidige Nadelchen, die nach zweimaligem Umlösen aus 50-proz. Alkohol bei 150—151° schmolzen (50 mg). Keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid.

C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (290,11)	Ber. C 62,04	H 4,87%	Gef. C 61,72	H 4,97%
---	--------------	---------	--------------	---------

#### Abbau des 2,8-Dimethyl-5,7-dioxychromons mit Kalilauge.

200 mg Dioxychromon wurden mit 8 cm<sup>3</sup> 10-proz. Kalilauge 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit HCl (1:1) angesäuert und mit Äther extrahiert.

<sup>1)</sup> *J. Herzig und F. Wenzel*, M. **23**, 112 (1902). Vgl. *F. H. Curd und A. Robertson*, Soc. **1933**, 437.

Der eingedampfte Ätherrückstand gab bei der Hochvakuumsublimation (150–160° Badtemperatur; 0,02 mm) 120 mg farblose Krystalle, die nach dem Umlösen aus Essigester-Benzol bei 215–216° schmolzen. Die Mischprobe mit C-Methylphloroglucin schmolz bei derselben Temperatur. Die wässrige Lösung zeigte mit Eisen(III)-chlorid eine rotviolette Farbreaktion. Bei einem zweiten Versuch wurde die abgespaltene Essigsäure bestimmt; man fand auch hier nur wenige Prozente.

$C_7H_8O_3$  (140,07) Ber. C 59,97 H 5,76% Gef. C 60,01 H 5,96%

35,7 mg C-Methylphloroglucin wurden mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das C-Methylphloroglucin-triacetat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser und Äther-Petroläther bei 55–56°; nach dem Animpfen der Schmelze mit der dimorphen Form, bei 70–71°. Im Gemisch mit einem authentischen Vergleichspräparat trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

$C_{13}H_{14}O_6$  (266,11) Ber. C 58,62 H 5,30% Gef. C 58,74 H 5,35%

#### Isoeugenitin.

Man liess 143 mg Dioxychromon, gelöst in wenig Methanol, einige Stunden mit überschüssiger ätherischer Diazomethanolösung bei 0° stehen. Nach dem Verdünnen mit Äther wurde mit 2-n. Salzsäure, mit 8-proz. Sodalösung und schliesslich in Portionen mit insgesamt 40 cm<sup>3</sup> 0,5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 130–140° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert (134 mg vom Smp. 135–137°). Das reine Isoeugenitin schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol und Äther bei 147–148° (105 mg). Die Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid war blau.

$C_{12}H_{12}O_4$  Ber. C 65,43 H 5,50 OCH<sub>3</sub> 14,10%  
(220,10) Gef. „ 65,25 „ 5,47 .. 14,55%

50 mg Isoeugenitin hat man in Methanol gelöst, mit reichlich Äther verdünnt und den Methylalkohol mit Wasser ausgewaschen. 0,5-proz. Kalilauge extrahierte aus der Ätherlösung praktisch keine Substanz. Nach dem oftmaligen Ausschütteln mit insgesamt 150 cm<sup>3</sup> 5-proz. Kalilauge erhielt man aus den angesäuerten Laugeauszügen 30 mg Isoeugenitin vom Smp. 146–147°. Weitere Mengen befanden sich noch in der Ätherlösung. Isoeugenitin lässt sich also, im Gegensatz zum Eugenitin, mit 5-proz. Kalilauge langsam ausschütteln.

#### Abbau des Isoeugenitins mit Kalilauge.

52 mg Isoeugenitin wurden mit 15 cm<sup>3</sup> 3-proz. Kalilauge unter Stickstoff in üblicher Weise behandelt. Man erhielt 35 mg (77% der Theorie) des p-Nitrophenylhydrazons des Acetons (Schmelz- und Mischschmelzpunkt 150°) neben dem C-Methylphloroglucin-β-methyläther (Schmelz- und Mischschmelzpunkt 117–118°; Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid und Salpetersäure).

#### Eugenitin-methyläther.

Man löste 158 mg Eugenitin in 13 cm<sup>3</sup> siedendem Aceton und fügte 2,4 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat zu. Die kochende Lösung wurde hierauf möglichst rasch 6mal abwechselnd mit je 0,6 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat und 0,8 cm<sup>3</sup> 50-proz. Kalilauge versetzt. Die Lösung farbte sich sofort intensiv rot. Man hielt noch 2 Stunden im Sieden. Hierauf wurde die fast feste Reaktionsmasse in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und die Lösung mit 10-proz. Kalilauge auf pH 9 gebracht. Man ätherte aus und wusch die ätherische Lösung mit 3-proz. Lauge und Wasser. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde bei 0,01 mm destilliert. Die Hauptmenge, welche Eugenitinnmethyläther darstellte, destillierte als orange gefärbtes Öl bei 160° (Badtemperatur; 131 mg). Es war etwas Vor- und Nachlauf vorhanden.

Aus Äther-Petroläther und Aceton-Petroläther erhielt man schliesslich den gewünschten Eugenitinmethyläther als farblose Nadelchen vom Smp. 135—136° (113 mg).

$C_{13}H_{14}O_4$	Ber. C 66,64	H 6,03	$OCH_3$ 26,51%
(234,11)	Gef. ,, 66,74	„ 6,12	„ 26,19%

#### Isoeugenitin-methyläther.

31 mg Isoeugenitin in 4 cm<sup>3</sup> Aceton und 0,6 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat wurden wie oben 6mal mit je 0,15 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat und 0,2 cm<sup>3</sup> 50-proz. Kalilauge in der Wärme behandelt. Der Isoeugenitinmethyläther schmolz schliesslich nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther und dem Sublimieren bei 140°/0,02 mm bei 175°. Die erstarrte Schmelze zeigte den Smp. 132°. Liess man die Schmelze aber längere Zeit bei Zimmertemperatur liegen, so beobachtete man wieder den höheren Smp. 175°. Es dürfte sich demnach um Dimorphie handeln. Die Mischprobe mit Eugenitinmethyläther gab eine starke Schmelzpunktniedrigung. Für eine Analyse war die Substanzmenge nicht ausreichend. Keine Eisen(III)-chloridreaktion.

#### Abbau des Eugenitin-methyläthers mit Kalilauge.

87 mg reiner, fein zerriebener Eugenitinmethyläther wurden 1 Stunde unter Stickstoff mit 15 cm<sup>3</sup> 5-proz. Kalilauge verkocht. Aceton entstand jetzt nur in Spuren. (Erhalten wurden 4,5 mg Aceton-p-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 147°.) Nach dem Erkalten säuerte man den Destillationsrückstand mit Salzsäure an, sättigte mit Kaliumchlorid und extrahierte mit Äther. Aus dem Ätherextrakt erhielt man durch Destillation bei 105° (Luftbadtemperatur) unter 0,02 mm Druck 72 mg eines einheitlich übergehenden, schwach gelblichen Öles, welches in Alkohol-Wasser mit Eisen(III)-chlorid eine intensive violette Farbreaktion gab. Das aus dem Keton in üblicher Weise bereitete 2,4-Dinitrophenylhydrazon krystallisierte aus Benzol in roten Prismen vom Smp. 206°. Violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{17}H_{18}O_7N_4$	Ber. C 52,28	H 4,65	$OCH_3$ 15,91%
(390,18)	Gef. ,, 52,17	„ 4,57	„ 16,02%

Die gleichen Eigenschaften besitzen nach *H. F. Birch* und *A. Robertson*<sup>1)</sup> das ölige 2-Oxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon bzw. sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

#### Zusammenfassung.

Aus wild wachsender *Eugenia caryophyllata* (L.) Thunbg. wurde ein neues Chromon, das Eugenitin, isoliert, für das auf Grund von Abbaureaktionen die Struktur I des 2,6-Dimethyl-5-oxy-7-methoxychromons bewiesen wurde. Eugenitin ging mit siedender HJ unter Umlagerung des  $\gamma$ -Pyroneinges in das 2,8-Dimethyl-5,7-dioxychromon (V) über, welches mit Diazomethan das Isoeugenitin VIII lieferte.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Soc. 1938, 306.