

184. Über die Inhaltstoffe von *Eugenia caryophyllata* (L.) Thunbg. IV.

Isolierung des Isoeugenitols

von H. Schmid und A. Bolleter.

(11. V. 49.)

Aus den Nelken von wild wachsender *Eugenia caryophyllata* haben sich bisher zwei neue Vertreter der im Pflanzenreich recht selten vorkommenden Chromone, nämlich Eugenin¹⁾ und Eugenitin (I)²⁾ isolieren lassen. Wir haben nun untersucht, ob sich in den bei der Gewinnung der genannten Stoffe anfallenden Mutterlaugen noch andere Chromone nachweisen lassen. Zu diesem Zweck haben wir die ätherische Lösung dieser Mutterlaugen mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumcarbonat-Lösung fraktioniert ausgeschüttelt. Aus den letzten Sodauszügen schied sich nach dem Ansäuern ein Stoffgemisch aus, aus dem sich durch wiederholte Hochvakuumdestillationen und durch öfteres Umlösen aus Benzol, in allerdings nur sehr geringer Menge, ein neuer Pflanzenstoff, das Isoeugenitol, abtrennen liess.

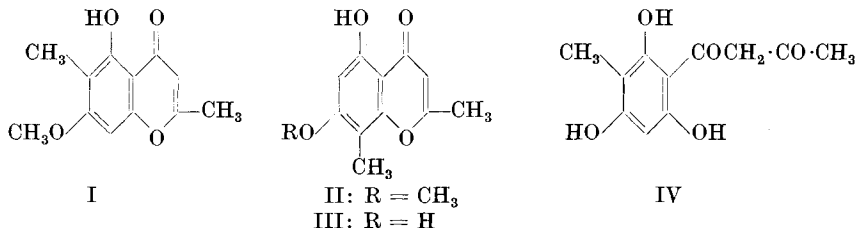
Der in farblosen Krystallen anfallende Stoff schmilzt bei 229—230° (unkorr.) und besitzt die Summenformel $C_{11}H_{10}O_4$. Der Körper ist methoxylfrei und enthält zwei nach *Zerewitinoff* nachweisbare aktive H-Atome. Er löst sich in verdünnter Lauge unter Gelbfärbung und gibt eine blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Mit Diazomethan entstand daraus ein bei 146—147° schmelzender Monomethyläther $C_{11}H_9O_3 \cdot OCH_3$, der sich in allen seinen Eigenschaften, namentlich im Schmelz- und Mischschmelzpunkt, als identisch mit dem Isoeugenitin (II) erwies. Die letztere Verbindung bildet sich, wie wir kürzlich zeigten²⁾, durch Methylierung des Dioxychromons III vom Smp. 236—237°, das selbst aus der Einwirkung von siedender Jodwasserstoffsäure auf Eugenitin (I) resultiert. Isoeugenitol ist demnach mit III identisch, was, abgesehen von den gleichen Eigenschaften, auch aus der gelungenen Mischprobe folgt.

Das gleichzeitige Auftreten von I und III in *Eugenia caryophyllata* gibt zur Vermutung Anlass, dass sich die Pflanze zum Aufbau dieser Verbindungen des 2,4,6-Trioxy-3-methyl-benzoylacetons (IV) als gemeinsames Zwischenprodukt bedient. IV kann ja je nach der

¹⁾ *Th. M. Meijer*, R. **65**, 843 (1946); *Th. M. Meijer* und *H. Schmid*, *Helv.* **31**, 1603 (1948).

²⁾ *H. Schmid*, *Helv.* **32**, 813 (1949).

Richtung des Ringschlusses entweder in ein Chromon mit 6-ständiger Methylgruppe (Eugenitin) oder in ein 8-Methylchromon (Isoeugenitol) übergehen. Das schon früher beobachtete Vorkommen des Paares Eugenin (2-Methyl-5-oxy-7-methoxy-chromon¹⁾-Eugenon (2,4,6-Tri-methoxy-benzoylacetone²⁾ in Gewürznelken stützt diese Anschauung.



Über die Synthese der aus *Eugenia caryophyllata* gewonnenen Chromone wird in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich danken wir bestens.

Experimenteller Teil.

Isolierung von Isoeugenitol aus wild wachsender *Eugenia caryophyllata* (L.) Thunbg.

Zur Verarbeitung gelangten die nach der Abtrennung des Eugenin-Eugenitngemisches verbleibenden, ätherischen Mutterlaugen des Extraktes aus 955 g Nelken³⁾. Die stark mit Äther verdünnte Lösung wurde zuerst erschöpfend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, hierauf in Portionen zu 30 cm³ fraktioniert mit 8-proz. Soda-lösung ausgeschüttelt. Die Sodafraktionen 5–7 und 8–12 wurden vereinigt, sofort angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther hinterliess nach dem Verdampfen ein Öl, das man im Hochvakuum bei 0,02 mm destillierte. Die zwischen 140–170° (Luftbad) übergehende Fraktion bestand aus Krystallen, die von öligen Stoffen begleitet waren. Man krystallisierte aus Aceton-Petroläther um, sublimierte die farblosen Krystalle bei 150–160°/0,01 mm und löste zweimal aus Benzol um. Nach nochmaliger Hochvakuumsublimation lag der Smp. des Isoeugenitols bei 229–230° (unkorr.) Ausbeute etwa 40 mg. Mischschmelzpunkt mit 2,8-Dimethyl-5,7-dioxy-chromon⁴⁾ 230–231°. Die Substanz löst sich in verdünntem Alkali unter Gelbfärbung und gibt in wässrig-alkoholischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine intensive Blaufärbung.

C₁₁H₁₀O₄ Ber. C 64,05 H 4,89 2 aktive H 0,978% —OCH₃ 0%
 (206,08) Gef. „ 63,49 „ 5,28 „ „ 0,887% „ 0%

Zur Überführung in das Isoeugenitin liess man 20 mg des in wenig Methanol gelösten Naturstoffes mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung 12 Stunden bei –10° stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde bei 120°/0,01 mm (Luftbad) destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt der fast farblosen Nadelchen 146–147°. Im Gemisch mit authentischem Isoeugenitin⁴⁾ (Smp. 147–148°) keine Schmelzpunktserniedrigung. Blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

C₁₂H₁₂O₄ (220,10) Ber. C 65,43 H 5,50% Gef. C 65,40 H 5,61%

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

²⁾ *H. Schmid* und *Th. M. Meijer*, *Helv.* **31**, 748 (1948).

³⁾ *Helv.* **31**, 1603 (1948).

⁴⁾ *Helv.* **32**, 813 (1949).

Zusammenfassung.

Aus den Nelken wild wachsender *Eugenia caryophyllata* (L.) Thunbg. wurde ein neues Chromon, das Isoeugenitol, isoliert und als 2,8-Dimethyl-5,7-dioxy-chromon identifiziert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

Lehrbuch der Pharmakognosie. Drogen aus dem Pflanzen- und Tierreich, von Dr. *Robert Jaretsky*, ord. Professor für Pharmakognosie und Direktor des Pharmakognostischen Instituts der Technischen Hochschule in Braunschweig. VIII + 427 Seiten, 17 × 24 cm. *Friedr. Vieweg & Sohn*, Braunschweig 1949. Preis geb. halbleinen DM 21,50.

Errata.

Helv. **32**, 813 (1949), Abhandlung Nr. 105 von *H. Schmid*, lies überall „*Eugenia caryophyllata*“ anstatt „. . . *caryophyllata*“.

Helv. **32**, 1001 (1949), Abhandlung Nr. 131 von *F. Fleck*, *A. Rossi* und *H. Schinz*, 12. Zeile, lies „Das Bromatom“, anstatt „Das Brom-aceton“; *ibid.* Seite 1006, lies im Untertitel „B. Ketale von α -Keto- β -brom- γ -lactonen“, anstatt „Ketale des α -Keto . . .“.
