

2-HYDROXY-4,6-DIMETHOXY-5-METHYLACETOPHENON AUS MUTTERNELKENÖL

S. HUNECK

Institut für Biochemie der Pflanzen Halle/Saale des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg

(Eingegangen 23. Mai 1972. Angenommen 2. Juni 1972)

Key Word Index—*Eugenia caryophyllus*; Myrtaceae; 2-hydroxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenone.

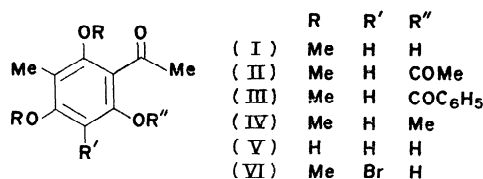
MUTTERNELKEN sind kurz vor der Reife gesammelte Beerenfrüchte des Nelkenbaumes (*Eugenia caryophyllus* (Sprengel) Bullock et Harrison); das daraus gewonnene Mutternelkenöl enthält neben anderen Verbindungen zu etwa 35% ein geruchloses kristallines Phenol vom Schmp. 44–45°,¹ bei dem es sich auf Grund der folgenden Spektraldaten und Reaktionen um 2-Hydroxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon (I) handelt. NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS, alle Werte in ppm der δ -Skala): *s* 2,07 (3 H, –Me), *s* 2,70 (3 H, –CO–Me), *s* 3,75, *s* 3,86 (je. 3 H, 2 $\times$ –OMe), *s* 6,25 (1 H, arom. –H) und *s* 13,67 (1 H, –OH), MS (Elektronenstoß, MS M. v. Ardenne, *T_v* 45°) *m/e* 210 (M⁺), *m/e* 195 (M–Me), *m/e* 180 (M–2 Me) und *m/e* 165 (M–3 Me), UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 230 (4,09) 280 (4,17) und 328 nm (3,79), $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3}$ (log ϵ): 230 (4,12), 304 (4,30) und 372 nm (3,77), IR, $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$: 670, 690, 770, 830, 850, 935, 962, 1005, 1025, 1070, 1110, 1150, 1190, 1200, 1235, 1260, 1315, 1360, 1396, 1440, 1480, 1608 (CO, chelatiert), 2940 und 3450 cm^{–1} (OH). I gibt mit Acetanhydrid-Schwefelsäure die Acetylverbindung (II), mit Benzoylchlorid-Pyridin die Benzoylverbindung (III), läßt sich mit Dimethylsulfat zum 2,4,6-Trimethoxy-5-methylacetophenon (IV) methylieren und mit Bortribromid zum bekannten 2,4,6-Trihydroxy-5-methylacetophenon (V)² entmethylieren. Bromierung von I liefert 3-Brom-2-hydroxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon (VI), während Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazon führt, das in Übereinstimmung mit Literaturangaben^{3,4} bei 206° schmilzt. I wurde von Birch und Robertson³ durch Isomerisierung des Acetyl-C-methylphloroglucin- β -dimethyläthers mit Aluminiumchlorid und von Schmid⁴ durch Alkalisplaltung von Eugenitinemethyläther, in beiden Fällen jedoch als Öl, erhalten. 2-Hydroxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon kann als mögliche biogenetische Vorstufe bei der Bildung von ebenfalls in Gewürznelken vorkommenden Eugenitolderivaten angesehen werden.

¹ E. GILDEMEISTER und F. HOFFMANN, *Die Ätherischen Öle*, Bd. VI, S. 115, Akademie, Berlin (1959).

² S. K. MUKERJEE, T. R. SESHADRI und S. VARADARAJAN, *Proc. Indian Acad. Sci.* **37A**, 127 (1953).

³ H. F. BIRCH und A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* 306 (1938).

⁴ H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* **32**, 813 (1949).



EXPERIMENTELLES

2-Hydroxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon (I). Die hier untersuchte und als 'Anthophyllol' bezeichnete Probe stammt aus der Sammlung von Prof. Wienhaus (Tharandt) und kristallisiert nach Chromatographie über Kieselgel aus Pentan in farblosen Prismen vom Schmp. 44–45° und der Retentionszeit 7,1 Min. (Gaschromatograph G CHF 18:3 der Fa. Giede, Stahlsäule 1,5 m × 4 mm, Gaschrom Q 125–160 mit 2% SE 33, 150°, 35 ml N₂/Min., FID). C₁₁H₁₄O₄ (210,2), Ber. C, 62,84; H, 6,71. Gef. C, 62,81; H, 6,73.

2-Acetoxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon (II). Aus 1 g I, 10 ml Ac₂O und 1 Tropfen konz. H₂SO₄ in 24 Std. bei 20°; nach Chromatographie über Al₂O₃ und Kristallisation aus Pentan prismatische Nadeln vom Schmp. 45–46°. C₁₃H₁₆O₅ (252,2), Ber. C, 61,89; H, 6,39. Gef. C, 61,94; H, 6,36. NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ 2,13 (3 H, -Me), δ 2,25 (3 H, -O-CO-Me), δ 2,53 (3 H, -CO-Me), δ 3,74 s 3,85 (je 3 H, 2 × -O Me) und 6,42 (1 H, arom. H), MS (Elektronenstoß, T_v 45°): m/e 252 (M⁺), m/e 210 (M - CH₂=C=O), m/e 193 (M - Me-COO), IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 820, 850, 892, 930, 965, 1010, 1060, 1115, 1142, 1190, 1200, 1262, 1315, 1350, 1362, 1390, 1440, 1460, 1595, 1670 (CO-Me), 1750 (O-CO-Me) und 2950 cm⁻¹.

2-Benzoyloxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon (III). Aus 1 g I in 10 ml Pyridin und 3 ml Benzoylchlorid in 24 Std. bei 20°. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan prismatische Nadeln vom Schmp. 89–90°. C₁₈H₁₆O₄ (296,3), Ber. C, 72,96; H, 5,44. Gef. C, 72,93; H, 5,40.

2,4,6-Trimethoxy-5-methylacetophenon (IV). Aus 21,0 g I in 50 ml 2 N NaOH und 10 ml Me₂SO₄, zunächst bei Raumtemperatur, dann 30 Min. bei 100°; nach Verdünnen mit H₂O, Ausäthern und Waschen mit NaOH wird das resultierende Öl i. Vak. destilliert: Kp.₁₂ 203–204°. Das Destillat kristallisiert spontan: die Kristalle werden mit wenig Pentan gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; 12 g IV vom Schmp. 44–45°. C₁₂H₁₆O₄ (224,2), Ber. C, 64,27; H, 7,19. Gef. C, 64,29; H, 7,21. NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ 2,05 (3 H, -Me), δ 2,47 (3 H, -CO-Me), δ 3,70, δ 3,80, δ 3,84 (je 3 H, 3 × -OMe) und δ 6,27 (1 H, arom. H), IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 770, 815, 842, 910, 962, 1010, 1030, 1120, 1155, 1200, 1212, 1260, 1322, 1355, 1400, 1470, 1595, 1680 (CO-Me) und 2950 cm⁻¹.

2,4,6-Trihydroxy-5-methylacetophenon (V). 2,1 g I in 25 ml CH₂Cl₂ werden bei 0° mit 6 ml BBr₃ in 25 ml CH₂Cl₂ versetzt; nach Aufbewahren über Nacht bei 20° wird mit 100 ml H₂O verdünnt, ausgeäthert, die Ät₂O Lösung mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und aus MeOH-H₂O umkristallisiert: 1,4 g gelbliche Nadeln vom Schmp. 211–212°, im Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit synthetischem Material.² NMR (60 MHz, Hexadeuteroacetone, TMS): δ 2,01 (3 H, -Me), δ 2,66 (3 H, -CO-Me), δ 6,12 (1 H, arom. H), breites Signal 9,44 (2 H, 2 -OH) und breites Signal 13,99 (1 H, -OH), IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 690, 750, 815, 900, 955, 1005, 1022, 1080, 1110, 1150, 1245, 1290, 1362, 1400, 1450, 1520, 1562, 1620 (CO, chelatiert), 2920 und 3400 cm⁻¹ (OH).

3-Brom-2-hydroxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon (VI). 6,3 g I werden in 100 ml ÄtOH gelöst und innerhalb 5 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 1,6 ml Brom und 10 g KBr in 50 ml H₂O versetzt; dann wird mit H₂O verdünnt, nach 2 Std. der Niederschlag abgesaugt, auf einem Tonteller abgepreßt, getrocknet und aus Hexan umkristallisiert: 4 g gelbliche Nadeln vom Schmp. 75–76°. C₁₁H₁₃BrO₄ (298,1) Ber. C, 45,70; H, 4,53. Br, 27,64. Gef. C, 45,64; H, 4,53. Br, 27,50. NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ 2,20 (3 H, -Me), δ 2,72 (3 H, -CO-Me), δ 3,77, δ 3,84 (je 3 H, 2 × -OMe) und δ 13,83 (1 H, -OH), IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 730, 880, 942, 1120, 1170, 1200, 1260, 1280, 1310, 1380, 1440, 1600, 1640 (CO, chelatiert), 3100 und 3850 cm⁻¹ (OH).

2-Hydroxy-4,6-dimethoxy-5-methylacetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon. Aus I und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in üblicher Weise: aus Benzol rote sechseckige Plättchen vom Schmp. 205–206°.