

In der Beschreibung des mehrfach erwähnten Zusatzpatentes sind der α - und β -Nitrometoxybenzaldehyd resp. deren Methyl-derivate als α - und β -*o*-Nitrometoxybenzaldehyde, bezw. als α - und β -*o*-Nitrometamethoxybenzaldehyde bezeichnet. Wir haben daher geprüft, ob diese Körper nicht vielleicht durch andere Reactionen als Derivate des Orthonitrobenzaldehyds gekennzeichnet sind. Durch ein von der badischen Anilin- und Sodafabrik ¹⁾ genommenes Patent ist es bekannt geworden, dass in glattester Weise krystallisirter Indigo entsteht, wenn man eine Auflösung des *o*-Nitrobenzaldehyds in Aceton mit Alkalilauge gelinde erwärmt. Wir haben den α - und β -Nitromethylmetoxybenzaldehyd der gleichen Reaction unterworfen, dabei aber bislang nur amorphe, tiefgefärbte Harze und nicht krystallisirte Farbstoffe erhalten, welche sich ohne Weiteres als Abkömmlinge des Indigo charakterisiren lassen. Wir haben unsere Versuche nach dieser Richtung zunächst nicht fortgesetzt, um nicht in unberechtigter Weise in eine von anderer Seite begonnene Untersuchung einzugreifen und beschränken uns zur Zeit darauf, zu constatiren, dass die Auffassung des α - und β -Nitrometoxybenzaldehyds als Derivate des *o*-Nitrobenzaldehyds der weiteren experimentellen Begründung bedarf.

416. Ferd. Tiemann und R. Kraaz: Zur Constitution des Eugenols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat D; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns ist durch die von ihm in Gemeinschaft mit N. Nagai ²⁾ nachgewiesene Bildung von Acetvanillin aus Aceteugenol, welche unter analogen Bedingungen wie die Bildung von Benzaldehyd aus den Gliedern der Zimmtreihe und wie die Bildung von Anisaldehyd aus dem Anethol erfolgt, früher zu der Ansicht geführt worden, dass die von E. Erlenmeyer und M. Wassermann ³⁾ gemachte Annahme, das Eugenol $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OH)$ enthalte eine nach der Formel: $---CH::CH--CH_3$, zusammengesetzte Kohlenstoffseitenkette, die richtige sei. Nachdem N. Nagai und der eine von uns ⁴⁾ gezeigt

¹⁾ Deutsches Patent, unter No. 8384 am 23. Februar 1882 angemeldet.

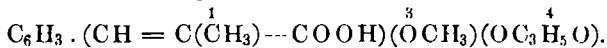
²⁾ Diese Berichte IX, 52.

³⁾ Sitzungsberichte der Bayr. Akad. d. Wissenschaften 1875, 114. Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 387.

⁴⁾ Diese Berichte X, 201.

hatten, dass das Aceteugenol $C_6H_3(C_3H_5)^1(OCH_3)^3(O C_2H_3O)^4$ unter geeigneten Bedingungen bei der Oxydation in die nach der Formel: $C_6H_3(CH_2COOH)^1(OCH_3)^3(O C_2H_3O)^4$ zusammengesetzte Acetalphahomovanillinsäure übergeht, ist E. Erlenmeyer¹⁾ von der soeben erwähnten Ansicht zurückgekommen und hat die Annahme: »die Kohlenstoffseitenkette des Eugenols sei nach der Formel $--CH_2 \cdot CH::CH_2$ zusammengesetzt«, für die wahrscheinlichste erklärt. Der eine von uns hat später²⁾ die Gründe dargelegt, welche ihn verhindert haben, alsbald den gleichen Schluss zu ziehen, und in der nämlichen Abhandlung weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution des Eugenols in Aussicht gestellt. Wir berichten im Folgenden über die dabei bis jetzt erhaltenen Resultate.

Propiohomoferulasäure,



Diese Säure bildet sich, wenn man 1 Theil Vanillin, 1 Theil trockenes, geschmolzenes, propionsaures Natrium und 3 Theile Propionsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben fünf Stunden lang im gelinden Sieden erhält. Beim Eingiessen des Reactionproductes in warmes Wasser scheidet sich am Boden des Gefässes ein braunes Oel ab, welches man durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser möglichst von propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid befreit. Man löst es darauf in Aether, behandelt die ätherische Lösung zur Entfernung von unangegriffenem Vanillin und von gebildetem Propiovanillin mit einer Lösung von Natriumbisulfit und schüttelt sie danach mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium. Diese nimmt die gebildete Propiohomoferulasäure auf, welche sich daraus beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure als gelbes, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Propiohomoferulasäure in Gestalt schöner, weisser Nadeln gewonnen, die bei 128—129° schmelzen. Sie ist in Wasser und Ligroin unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch |
|-----------------|---------|--------|---------|
| C ₁₄ | 168 | 63.64 | 63.50 |
| H ₁₆ | 16 | 6.06 | 6.24 |
| O ₅ | 80 | 30.30 | — |
| | 264 | 100.00 | |

¹⁾ Diese Berichte X, 630.

²⁾ Diese Berichte XI, 663.

Wenn man Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zusammen erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser auskocht, so erhält man bekanntlich Zimmtsäure.

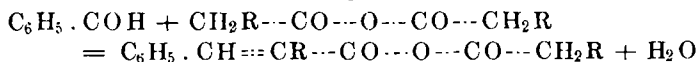
Wenn man an Stelle von Essigsäureanhydrid das Anhydrid eines höheren Homologen der Essigsäure anwendet, so bildet sich, wie die von W. H. Perkin und anderen Chemikern gemachten Erfahrungen lehren, eine Säure, welche man sich durch Austritt von Wasser aus dem Benzaldehyd und dem dem angewandten Anhydrid entsprechenden höheren Homologen der Essigsäure entstanden denken kann.

Wenn man Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und das Natriumsalz einer kohlenstoffreichen Fettsäure auf einander einwirken lässt, so entsteht, wie R. Fittig¹⁾ zuerst gezeigt hat, eine Säure, welche als ein Condensationsproduct aus Benzaldehyd und der dem angewandten Natriumsalz entsprechenden kohlenstoffreichen Fettsäure aufzufassen ist.

Als Endproduct der Reaction wird daher immer ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und der kohlenstoffreichsten Säure erhalten, gleichgültig, ob das Natriumsalz derselben in Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder ihr Anhydrid in Anwesenheit von Natriumacetat in Wechselwirkung mit Benzaldehyd tritt.

Da die kohlenstoffärmeren Fettsäuren stärkere Säuren als die kohlenstoffreicheren Fettsäuren sind, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Natriumsalze der kohlenstoffreicheren Fettsäuren sich bei dem Erhitzen mit den Anhydriden der kohlenstoffärmeren Fettsäuren zunächst zu Natriumsalzen der letzteren und Anhydriden resp. gemischten Anhydriden der kohlenstoffreicheren Fettsäuren umsetzen, und dass die Condensation nicht, wie Fittig²⁾ glaubt, alsbald zwischen Benzaldehyd und den Natriumsalzen der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, sondern erst zwischen den gebildeten Anhydriden der kohlenstoffreicheren Säuren und Benzaldehyd stattfindet.

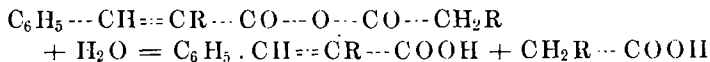
Die gesättigten, einbasischen, kohlenstoffreicheren Säuren der aliphatischen Reihe sind alkylirte Essigsäuren. Bezeichnet man mit R das im Molekül derselben mit dem Essigsäurerest ($--CH_2--COOH$) verbundene Alkyl oder ein in der Methylgruppe der Essigsäure vorhandenes Wasserstoffatom und nimmt man ferner an, dass die Reaction bei der Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd, Natriumsalzen und Anhydriden der Essigsäurereihe stets in genau analoger Weise verläuft, so lässt sich dieselbe ganz allgemein durch die Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XIV, 1825.

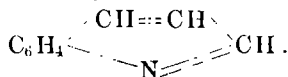
²⁾ loc. cit.

veranschaulichen. Ein zunächst gebildetes gemischtes Anhydrid würde beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



in seine Componenten zerfallen, und es würde als Endproduct der Reaction immer entweder Zimmtsäure oder eine in der Seitenkette alkylierte Zimmtsäure entstehen.

Die aus dem Benzaldehyd auf dem angegebenen Wege dargestellten Homologen der Zimmtsäure verhalten sich chemisch genau wie die Zimmtsäure; ihre orthohydroxylierten und orthoamidirten Abkömmlinge werden genau unter denselben Bedingungen wie die orthohydroxylierte und die orthoamidirte Zimmtsäure durch Wasserabspaltung in innere Anhydride, sogenannte Cumarine bezw. Carbostyryle umgewandelt; ebenso gehen die orthohydroxylierten und orthoamidirten Derivate der durch Addition von zwei Wasserstoffatomen an die fraglichen Homologen der Zimmtsäure entstehenden Hydrosäuren unter den nämlichen Bedingungen wie die analog zusammengesetzten Abkömmlinge der Hydrozimmtsäure unter Austritt von Wasser in innere Anhydride (Anhydride der homologen *o*-Hydrocumarsäuren, bezw. Hydrocarbostyryle) über. Es ist daher im hohen Grade wahrscheinlich, dass die aus dem Benzaldehyd dargestellten Homologen der Zimmtsäure eine analoge Constitution wie die Zimmtsäure selbst haben. Die Auffassung der fraglichen Homologen der Zimmtsäure als in der Seitenkette alkylierte Zimmtsäuren, und der denselben entsprechenden Homologen der Hydrozimmtsäure als in der Seitenkette alkylierte Hydrozimmtsäuren, trägt diesem Umstande Rechnung. Diese Auffassung wird ferner durch den von A. Baeyer und O. R. Jackson¹⁾ geführten Nachweis gestützt, dass *o*-Amidophenylvaleriansäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\overset{1}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{2}{\text{CH}_2}\text{---}\text{CH}_2\text{---COOH})$, welche keinenfalls in der soeben erläuterten Beziehung zu der Hydrozimmtsäure steht, nicht mehr im Stande ist, ein inneres Anhydrid zu bilden. Ihre Richtigkeit ergibt sich weiter aus den von A. Baeyer, A. Baeyer und O. R. Jackson, sowie Friedländer und Weinberg nachgewiesenen Beziehungen des Hydrocarbostyryls²⁾, der homologen Hydrocarbostyryle³⁾ und des Carbostyryls⁴⁾ zu dem Chinolin:



¹⁾ Diese Berichte XIII, 118.

²⁾ Diese Berichte XII, 1320.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von P. Friedländer und A. Weinberg.

Es ist demnach kaum zweifelhaft, dass durch die im Vorstehenden angeführte Gleichung thatsächlich der Verlauf der Reaction gekennzeichnet wird, welche bei der Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd, Natriumsalzen und Anhydriden von Säuren der Essigsäurereihe eintritt.

Das Vanillin ist ein parahydroxylierter, metamethoxylierter Benzaldehyd. Dasselbe wird unter der Einwirkung von Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid zunächst in Propiovanillin, d. i. einen parapropionoxylierten, metamethoxylierten Benzaldehyd, umgewandelt, welcher sich bei dem Erhitzen mit den genannten Agentien genau in der gleichen Weise, wie Benzaldehyd unter den nämlichen Bedingungen, umsetzt und mithin dadurch schliesslich in eine parapropionoxylierte, metamethoxylierte, in der Kohlenstoffseitenkette methylierte Zimmtsäure übergeführt wird. Wir haben dieselbe als Propiohomoferulasäure bezeichnet; die mitgetheilte Formel bringt ihre soeben erläuterte Constitution zum Ausdruck.

Säureanhydride werden bei dem Schütteln ihrer ätherischen Lösungen mit Sodalösung meist langsam zersetzt. Aus dem Umstande, dass die ätherische Lösung des nur kurze Zeit mit Wasser gekochten Productes der Reaction von Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf Propiovanillin beim Schütteln mit Sodalösung an diese nicht alsbald die gesammte Menge der daraus zu gewinnenden Propiohomoferulasäure abgibt, was der Fall sein würde, wenn dieselbe nur freie Propiohomoferulasäure enthielte, glauben wir daher folgern zu sollen, dass auch bei der geschilderten Darstellung der Propiohomoferulasäure zunächst ein gemischtes Anhydrid entsteht. Die Zersetzung erfolgt in diesem Falle so langsam, dass es sich, behufs Verhütung von Verlusten, empfiehlt, aus der mit Sodalösung geschüttelten ätherischen Lösung des Reactionsproductes den Aether zu verdunsten und den Rückstand mit Alkalilauge zu kochen. Aus der dabei erhaltenen alkalischen Lösung haben wir bei den meisten Darstellungen weitere, häufig nicht unerhebliche Mengen von der hiernach beschriebenen Homoferulasäure gewonnen, welche aus der Propiohomoferulasäure beim Erhitzen mit Alkalilauge entsteht.

Homoferulasäure, $C_6H_3 \cdot (C^{11}H^2=C^{10}(CH_3)^1---COOH)(OCH_3)^3(OH)^4$.

Die Homoferulasäure wird erhalten, wenn man die Propiohomoferulasäure mit verdünnter Natronlauge etwa zehn Minuten lang erhitzt. Sie scheidet sich aus der rothbraun gefärbten alkalischen Lösung auf Zusatz von Säuren in Nadeln aus. Man darf zum Verseifen der Propiohomoferulasäure nicht zu starke Natronlauge verwenden und nicht zu lange kochen, da sonst eine weitergehende Zersetzung stattfindet, welche sich besonders durch das Auftreten eines eugenolartigen Geruchs bemerkbar macht. Behufs Reinigung der rohen Homoferula-

säure führt man dieselbe durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat in ihr Bariumsalz über.

Die aus der durch Thierkohle entfärbten Lösung des Bariumsalzes durch Salzsäure abgeschiedene Homoferulasäure wird durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in schwach gelb gefärbten, rhombisch zugespitzten, grossen, flachen, zum Theil büschelförmig gruppirten Tafeln erhalten, welche bei 167—168°, also fast genau bei derselben Temperatur wie die Ferulasäure (168—169°), schmelzen und bei 154° wieder erstarren.

Die Säure ist in kaltem Wasser und Ligroin nahezu unlöslich, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Chloroform und Benzol wird sie nur schwierig aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Homoferulasäure roth. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung derselben eine rothbraune Färbung hervor, welche jedoch beim Kochen wieder verschwindet.

Elementaranalysen:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C ₁₁ | 132 | 63.46 | 63.66 | 63.59 |
| H ₁₂ | 12 | 5.77 | 5.99 | 6.02 |
| O ₄ | 64 | 30.77 | — | — |
| | 208 | 100.00 | | |

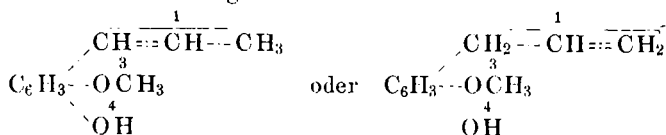
In einer im Verhältniss von 1 : 50 hergestellten, neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Homoferulasäure bewirkt Silbernitrat einen flockigen, weissen Niederschlag, der sich rasch schwärzt; Kupfersulfat bringt eine, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe lösliche, graugrüne, amorphe Fällung hervor; Bleiacetat erzeugt einen hellgelben Niederschlag; auf Zusatz von Zinksulfat scheiden sich feine, weisse, in siedendem Wasser lösliche Nadeln aus. Das durch Kochen der Homoferulasäure mit Bariumcarbonat dargestellte, in Wasser lösliche Bariumsalz krystallisirt in gelben Nadeln und ist nach der Formel (C₁₁H₁₁O₄)₂Ba zusammengesetzt.

Bei der Bestimmung des Bariums in diesem Salze wurde das folgende Resultat erhalten:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Ba | 24.86 | 24.51 pCt. |

Abspaltung von Kohlensäure aus der Homoferulasäure.

Wir haben bereits erläutert, dass die Constitution des Eugenols durch eine der beiden folgenden Formeln:



auszudrücken ist. Eine nach der ersten der beiden Formeln zusammengesetzte Verbindung lässt sich durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Homoferulasäure darstellen. Wir haben dieselbe etwas eingehender untersucht, um zu entscheiden, ob dieselbe identisch oder nur isomer mit dem Eugenol ist, ob diesem also die erste oder die zweite der obigen Formeln zukommt.

Wenn man die Homoferulasäure im Kohlensäurestrome erhitzt, so destillirt zwischen 240 und 300° ein rothbraunes Oel, welches zum grösseren Theile aus unzersetzter Substanz und zum kleineren Theile aus der gesuchten Verbindung besteht. Um eine vollständigere Abspaltung der Kohlensäure zu bewirken, haben wir ein inniges Gemisch von 1 Mol. Homoferulasäure und 1 Mol. gebranntem Kalk in Portionen von 3—5 g der trockenen Destillation unterworfen. Man erhält dabei ein gelbbraunes Oel, welches zwischen 250 und 270° übergeht. Durch Auflösen in Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat konnte dasselbe von Spuren darin noch vorhandener unzersetzter Homoferulasäure, sowie von färbenden Verunreinigungen befreit werden. Bei der fractionirten Destillation ging der weitaus grösste Theil zwischen 258—262°, ein kleiner Theil unterhalb dieser Temperatur und eine geringe Menge gelber Condensationsproducte über 262° über.

Das zwischen 258 und 262° siedende Hauptproduct ist ein klares, kaum gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel. Dasselbe löst sich schwierig in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Die damit angestellten Elementaranalysen zeigen, dass es in der That die gesuchte Verbindung ist.

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₁₀ | 120 | 73.17 | 75.35 | 72.68 | 72.90 |
| H ₁₂ | 12 | 7.31 | 7.85 | 7.70 | 7.78 |
| O ₂ | 32 | 19.52 | — | — | — |
| | 164 | 100.00 | | | |

Die Formel C₁₀H₁₂O₂ wird auch durch die Bestimmung der Dampfdichte des Oeles bestätigt, welche zu der nachstehenden, auf Wasserstoff bezogenen Zahl geführt hat:

| Berechnet | Gefunden |
|-----------|------------|
| 82 | 82.66 pCt. |

Um festzustellen, ob die etwas niedriger siedenden Antheile des Spaltungsproductes der Homoferulasäure im Wesentlichen noch aus der Verbindung C₁₀H₁₂O₂ bestehen, haben wir auch eine zwischen 252 bis 256° siedende Fraction, welche im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften wie das bei 258—262° siedende Oel zeigte, der Elementaranalyse unterworfen und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

| Berechnet | | Gefunden | |
|-----------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 73.17 | 72.75 | 72.81 pCt. |
| H | 7.31 | 7.50 | 7.68 » |

Durch die Analyse wird mithin keinerlei Verunreinigung der obigen Fraction angezeigt.

Die aus der Homoferulasäure dargestellte Verbindung besitzt einen Geruch, welcher dem des Eugenols zwar ähnlich, aber davon doch scharf zu unterscheiden ist. Das zum Zweck eines genauen Vergleiches sorgfältig gereinigte Eugenol siedete bei 247—249°, die neue Verbindung, wie angegeben, bei 258—262°. Mit concentrirter Kali- oder Natronlauge übergossen, erstarrt das bei 258—262° siedende Oel ebenso wie Eugenol zu krystallinischen Verbindungen, welche sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und gar nicht in ätherhaltigem Alkohol lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst das fragliche Oel ebenso wie das Eugenol mit blutrother Farbe auf. Beim Eingiessen der dicklichen Flüssigkeit in Wasser scheidet sich in beiden Fällen ein blassrothes, in heissem Wasser lösliches Harz aus. Dasselbe wird von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen. Die im durchfallenden Lichte braune, alkalische Lösung des aus dem Eugenol erhaltenen Productes zeigt eine stark grüne Fluorescenz; diese Erscheinung tritt in der braunen, alkalischen Lösung des Harzes, welches von dem bei 258—262° siedenden Oele her stammt, in weit geringerem Grade auf. Alkoholische Lösungen von Eugenol werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt, auf Zusatz von Ammoniak geht die dunkelblaue Färbung in ein schmutziges Roth über. Alkoholische Lösungen der neuen Verbindung werden dagegen durch Eisenchlorid hellgrün und auf Zusatz von Ammoniak schmutzig dunkelviolett gefärbt.

Auffallend verschieden von dem Eugenol verhält sich die neue Substanz bei längerem Aufbewahren. Das Eugenol geht bei der Destillation zwar farblos über, wird aber in der Vorlage bald grün und nach einiger Zeit völlig undurchsichtig. Die ebenfalls farblos überdestillirende neue Verbindung hält sich dagegen beliebig lange völlig unverändert.

Das Volumgewicht des Eugenols ist von Stenhouse¹⁾ zu 1.076, von Williams²⁾ bei 14° zu 1.0684, von Wassermann³⁾ bei 18° zu 1.063 und bei 0° zu 1.0779, sowie von uns bei 14° neuerdings zu 1.0703 gefunden. Die neue Verbindung dagegen hat bei 16° ein Volumgewicht von 1.080.

Die angeführten Verschiedenheiten lassen keinen Zweifel darüber, dass das aus der Homoferulasäure dargestellte Oel mit dem Eugenol

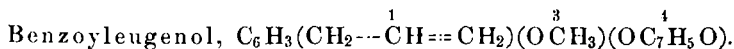
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCV, 106.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CVII, 240.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 371.

nur isomer und nicht identisch ist; wir haben dasselbe daher im Folgenden als Isoeugenol bezeichnet.

Um das Eugenol und das Isoeugenol noch schärfer als zwei von einander verschiedene Verbindungen zu charakterisiren, haben wir auch ihre Benzoylabkömmlinge einer vergleichenden Untersuchung unterworfen.



Das Benzoyleugenol ist bereits von Cahours ¹⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Eugenol dargestellt worden. Man erhält es leicht, wenn man 1 Volum Eugenol mit etwa 2 Volumen Benzoylchlorid erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäure aufhört. Ueberlässt man das Gemisch danach sich selbst, so scheidet sich nach einiger Zeit das gebildete Benzoyleugenol in Gestalt grosser Krystalle aus, welche durch Waschen mit Alkohol leicht von überschüssigem Benzoylchlorid und unzersetztem Eugenol befreit werden können. Das Benzoyleugenol ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Diese Schwerlöslichkeit bedingt, dass dasselbe ausfällt, wenn man das erhitzte Gemisch aus Eugenol und Benzoylchlorid alsbald mit 96procentigem Alkohol versetzt. Es scheidet sich dabei zunächst als Oel ab, welches beim Schütteln erstarret. Aus einer Lösung in siedendem Alkohol krystallisirt das Benzoyleugenol beim Erkalten in weissen, federartig zusammengewachsenen Nadeln; bei dem langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erhält man dagegen grosse, glasglänzende, durchsichtige Krystalle des monosymmetrischen Systems. Die reine Verbindung schmilzt bei 69—70° und nicht, wie Cahours angiebt, bereits bei 50—55°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem, hochprocentigem Alkohol und leicht löslich in Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch |
|-----------------|---------|---------|---------|
| C ₁₇ | 204 | 76.12 | 76.04 |
| H ₁₆ | 16 | 5.97 | 6.26 |
| O ₃ | 48 | 17.91 | — |
| | 268 | 100.00. | |

Das Benzoyleugenol erweist sich auffallend beständig bei der Einwirkung siedender Alkalilauge; schmelzendes Alkali erst spaltet daraus Benzoësäure ab. Dieses Verhalten hat Zweifel in uns erweckt, ob dem Benzoyleugenol in der That die oben mitgetheilte Constitution

¹⁾ Ann. chim. phys. LII, 201; Ann. Chem. Pharm. CVIII, 312.

zukommt. In diesem Falle muss es durch oxydirende Agentien in Benzoylvanillinsäure übergeführt werden.

Benzoylvanillinsäure, $C_6H_5 \cdot (COOH)^1(OCH_3)^3(OC_7H_5O)^4$.

Die Kohlenstoffseitenkette des Benzoyl Eugenols ist am besten abzuoxydiren, wenn man auf die Verbindung Kaliumbichromat und Eisessig einwirken lässt. Wir haben zu dem Ende 6 Theile Benzoyl Eugenol mit 10 Theilen gepulverten Kaliumbichromats und 100 Theilen Eisessig in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben unter häufigem Umschütteln 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtrirt man von unangegriffenem Benzoyl Eugenol ab, verdünnt das tiefgrüne Filtrat mit dem zweifachen Volum Wasser und zieht mit Aether aus. Der ätherischen Lösung wird die darin vorhandene Benzoylvanillinsäure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Die beim Ansäuern der letzteren sich abscheidende Krystallmasse wird durch Ueberführen in das Bariumsalz (durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat), sowie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im reinen Zustande gewonnen. Sie bildet dann weisse, schimmernde Blättchen, welche bei 178^0 schmelzen, sich in Wasser schwer, aber in Alkohol und Aether leicht lösen.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch |
|-----------------|------------|---------------|---------|
| C ₁₅ | 180 | 66.18 | 66.31 |
| H ₁₂ | 12 | 4.41 | 4.77 |
| O ₅ | 80 | 29.41 | — |
| | <u>272</u> | <u>100.00</u> | |

Durch Kochen mit Alkalilauge wird die Benzoylvanillinsäure in Vanillinsäure und Benzoësäure zerlegt. Es ist somit festgestellt, dass das Benzoyl Eugenol in der That ein Benzoësäureäther des Eugenols von der angegebenen Constitution ist.

Benzoyliso Eugenol, $C_6H_5 \cdot (CH=CH-CH_3)^1(OCH_3)^3(OC_7H_5O)^4$.

Das Benzoyliso Eugenol wurde genau in derselben Weise wie das Benzoyl Eugenol bereitet. Wenn man das mit Benzoylchlorid erhitzte Isoeugenol nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Erhitzen mit Alkalilauge können dem Reactionsproduct färbende Verunreinigungen entzogen werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der so gereinigten Substanz aus siedendem Alkohol werden schliesslich hellgelb gefärbte Krystalle erhalten, welche bei $159-160^0$ schmelzen und durch die damit angestellten Elementaranalysen als Benzoyliso Eugenol charakterisirt worden sind.

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|---------|---------|-------|
| | | | I. | II. |
| C ₁₇ | 204 | 76.12 | 75.96 | 75.72 |
| H ₁₆ | 16 | 5.97 | 6.31 | 6.32 |
| O ₃ | 48 | 17.91 | — | — |
| | 268 | 100.00. | | |

Das Benzoyliso Eugenol ist in Alkohol etwas leichter löslich als das Benzoyl Eugenol und wird von Aether und Benzol ebenso leicht wie dieses aufgenommen. Es theilt mit dem Benzoyl Eugenol ferner eine grosse Beständigkeit bei der Einwirkung heisser Alkalilauge.

Wir haben, da geringe Antheile des aus der Homoferulasäure dargestellten Isoeugenols unterhalb von 258—262° siedeten, um jeden Irrthum auszuschliessen, auch diese der Behandlung mit Benzoylchlorid unterworfen und constatirt, dass daraus genau dasselbe bei 159—160° schmelzende Benzoyliso Eugenol gewonnen wird.

Trotz der angeführten Aehnlichkeiten im Verhalten des Benzoyl Eugenols und Benzoyliso Eugenols lassen doch die weit auseinander liegenden Schmelzpunkte beider Verbindungen keinen Zweifel darüber, dass dieselben nicht identisch, sonder nur isomer sind.

Da die Formel $C_6H_3---(CH=CH-CH_3)(O^3CH_3)(O^4H)$ dem Isoeugenol zukommt, so kann dem Eugenol selbst nur noch die Formel $C_6H_3(CH_2---CH=CH_2)(O^3CH_3)(O^4H)$ zugeschrieben werden. Die Bildung von Homovanillinsäure, $C_6H_3(CH_2---COOH)(O^3CH_3)(O^4H)$, aus einer so constituirten Substanz ist, wie bereits Erlenneyer¹⁾ betont hat, leicht zu erklären. Das Anethol, $C_6H_4---(CH=CH-CH_3)(O^4CH_3)$, ist von W. H. Perkin²⁾ als paramethoxyirtes Phenylpropylen charakterisirt worden. Dieser Verbindung völlig analog ist das Isoeugenol zusammengesetzt, welches man auch als parahydroxyirtes, metamethoxyirtes Phenylpropylen bezeichnen kann. Das Eugenol dagegen ist nunmehr als parahydroxyirtes, metamethoxyirtes Phenylallylen aufzufassen und wird vielleicht durch die Einwirkung von Allylhalogenid und Aluminiumchlorid auf Guajacol, $C_6H_4(O^1H)(O^2CH_3)$, synthetisch darzustellen sein. Versuche nach dieser Richtung werden zur Zeit im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1877, I, 412; II, 669,