

Lösen in Alkohol und Fällern mit Wasser gereinigten Oeles entsprach sehr angenähert der Formel $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$.

Durch Oxydation der Propylaldehydgruppe des Aldehydes ist die Bildung der *p*-Tolylpropionsäure oder *p*-Methylhydrozimmtsäure $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$ zu erwarten. Die Einwirkung von Silberoxyd auf den Aldehyd findet, auch bei Anwesenheit von verdünnter Natronlauge, nur schwierig statt; es wurde hierbei eine theilweise ölig bleibende Säure erhalten.

Nach längerem, mehrmonatlichem Stehen des Aldehydes an der Luft scheidet sich eine krystallinische Säure ab, in welcher voraussichtlich die reine Tolylhydrozimmtsäure vorliegt.

Chemisches Universitätslaboratorium zu Breslau.

450. Julius Schiff: Ueber das Safrol¹⁾.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Safrol ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von *Sassafras officinalis* Nees. Es wird als eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystallmasse erhalten, wenn man die zwischen 228° und 235° C. siedende Fraktion des Oeles bis zu einer Temperatur von - 25° C. abkühlt. Das Safrol krystallisirt nach den Messungen des Hrn. Prof. Arzruni²⁾ im monoklinen System. Für die Achsenverhältnisse und den Neigungswinkel fand er die Werthe

$$a : b : c = 0.31658 : 1 : 0.57834 \text{ und } \gamma\beta = 111^\circ 59.5'.$$

Das Safrol schmilzt bei + 8° C. und bildet bei mittlerer Temperatur ein farbloses, klares Oel von scharfem Geschmack und dem charakteristischen Geruch des Sassafrasöls, welches bei 18° C. das specifische Gewicht von 1.0956 besitzt. Da es erst bei - 25° C. erstarrt, so bleibt es, bis 30° unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt, nach flüssig. Es ist neutral, optisch inaktiv und siedet bei 232° C., in Alkohol und Aether ist es löslich, in Natronlauge unlöslich, es löst Jod leicht auf und bildet beim Erwärmen mit Salpetersäure ein rothes Harz.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Breslau 1882.

²⁾ Poggendorff, Annalen der Physik und Chemie Bd. 158, S. 244.

Saint Eore¹⁾, welcher zuerst das Safrol rein dargestellt hat, leitet aus seiner Elementaranalyse und Dampfdichte die Formel $C_{10}H_{10}O_2$ ab. Zu derselben Formel gelangten auch E. Grimaux und T. Ruotte²⁾. Die Analysen des von mir dargestellten Safrols führten zu demselben Resultat.

1) 0.2722 g Safrol gaben 0.1542 g Wasser und 0.7406 g Kohlensäure.

2) 0.2173 g Safrol gaben 0.1251 g Wasser und 0.5914 g Kohlensäure.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|-------|------------|
| | I. | II. | |
| C | 74.17 | 74.13 | 74.07 pCt. |
| H | 6.28 | 6.39 | 6.17 » |

Das chemische Verhalten des Safrols ist ein überaus charakteristisches.

Mehrere Tage im zugeschmolzenen Glasrohr auf 280° erhitzt, blieb es unverändert und spaltete kein Wasser ab, über 320° erhitzt verharzte es.

Metallisches Natrium war selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung, es entwickelte sich weder Wasserstoff, noch wurde Natrium vom Oel aufgenommen. Ebenso wenig wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff oder mit Phosphorpentachlorid ein chlorhaltiges Derivat erhalten. Dabei bildete sich eine dunkle, dickflüssige Masse, aus welcher durch Destillation unverändertes Safrol abgeschieden wurde, während eine schwarze, in Alkohol, Aether und Benzol unlösliche Masse zurückblieb.

Der Sauerstoff war daher nicht in der Form von Hydroxylgruppen in der Molekel des Safrols vorhanden.

Starke wässrige oder alkoholische Kalilauge sind selbst beim anhaltenden Erhitzen am Rückflusskühler ohne jede Wirkung auf Safrol, ebenso bleibt es bei Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd zum grössten Theil unverändert, indem sich nur eine geringe Menge einer schwarzen, nicht weiter zu charakterisirenden Substanz bildet.

Das Safrol reducirt weder ammoniakalische Silberlösung, noch bildet es mit Kaliumbisulfit eine krystallisirte Verbindung, ebenso wenig wirkt Ammoniak oder nascirender Wasserstoff ein.

Es ist daher das Safrol weder ein zusammengesetzter Aether, noch ein Aldehyd oder Keton.

Sämmtliche Reduktionsversuche des Safrols verliefen resultatlos.

Er wurden weder mit Jodwasserstoff noch mit Phosphorpentasulfid wohlcharakterisirte Reduktionsprodukte erhalten; der letztere

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. (3), t. XII, p. 107, 1844.

²⁾ Compt. rend. t. 68, p. 928, 1869.

Körper bewirkt beim Erhitzen vollständige Verkohlung des Safrols. Aetzkalk, Zinkstaub und reducirtes Kupfer waren selbst bei schwacher Rothgluth und Zinknatrium beim Erhitzen mit Safrol auf 300° im zugeschmolzenen Glasrohr ohne Wirkung. Das Safrol blieb unverändert und behielt denselben Siedepunkt.

Eine Quantität Safrol wurde mit metallischem Natrium eingeschmolzen und 24 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs war kein Druck vorhanden. Das Oel wurde von den Natriumkugeln, welche ihren metallischen Glanz bewahrt hatten, abgegossen und hatte sich dunkler gefärbt und seinen Geruch verändert. Bei der Destillation ging es zwischen 247° und 250° über, der Siedepunkt hatte sich um 20° C. erhöht, es blieb nur ein unbedeutender dunkler Rückstand, aus welchem Wasser Natriumhydroxyd auszog. Das Destillat war wasserhell.

1) 0.4595 g desselben gaben 1.2579 g Kohlensäure und 0.3205 g Wasser.

2) 0.5041 g desselben gaben 1.3739 g Kohlensäure und 0.3260 g Wasser.

| | Daraus ergibt sich: | | Safrol enthält: |
|---|---------------------|-------|-----------------|
| | I. | II. | |
| C | 74.66 | 74.33 | 74.07 pCt. |
| H | 7.75 | 7.18 | 6.17 » |
| O | 17.59 | 18.49 | 19.76 » |

Die Zusammensetzung des Safrols ist daher auch bei der Behandlung mit Natrium nahezu dieselbe geblieben.

Ebensowenig wie die Reduktion des Safrols gelang die Darstellung einer Nitroverbindung oder einer Sulfonsäure.

Beim Vermischen mit rauchender Salpetersäure entzündet sich das Sassafrasöl, wie *Tourenfort* ¹⁾ schon im Jahre 1698 beobachtete. Mit concentrirter Salpetersäure erfolgt eine heftige Verpuffung, so dass die Flüssigkeiten aus dem Gefäß geschleudert werden. Eine Säure von 30 pCt. wirkt in der Kälte nicht, dagegen bei 50—60° sehr energisch ein. Wird sie mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, so nimmt das Safrol beim Erwärmen bis auf 60° C. eine schon von *Bonastre* beobachtete charakteristische rothe Farbe an, es setzt sich ein rothes Harz ab und es entsteht neben Kohlensäure nur Oxalsäure. Bei längerem Erwärmen mit dieser verdünnten Salpetersäure wird das Safrol vollständig zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt.

Ebenso energisch wirkt eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat ein unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure, während intermediäre Oxydationsprodukte kaum auftreten. Anders gestaltete sich diese Einwirkung, als die Kaliumpermanganatlösung mit dem

¹⁾ *Kopp*, Geschichte der Chemie Bd. 4, p. 396.

vierfachen Volumen Wasser verdünnt und allmählich unter starkem Durchschütteln dem Safrol zugesetzt wurde. Unter Erwärmung und minder heftiger Kohlensäureentwicklung erfolgte dann die Reduktion des Safrols. Bei Anwendung grösserer Mengen desselben, über 300 g, wurden als Oxydationsprodukte erhalten: Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Propionsäure, deren Identität durch Analyse der Kalk- und Bleisalze ausser Zweifel gestellt wurde, und endlich in geringer Menge eine leicht schmelzbare Substanz als intermediäres Oxydationsprodukt.

Die Kaliumsalze der flüchtigen Säuren wurden durch Alkohol von dem Kaliumoxalat und Ameisen- und Propionsäure in ihren Bleisalzen getrennt. Von dem Calciumsalz der nicht flüchtigen Säure gaben:

0.6245 g 0.4840 g Calciumcarbonat mit 0.1963 g Calcium = 31 pCt. Calcium, das Calciumoxalat enthält 31.25 pCt. Calcium.

Die flüchtigen Säuren wurden durch Destillation ihrer Kaliumsalze mit Phosphorsäure erhalten. Das Destillat reducirte Silbernitrat und Quecksilberchlorid, färbte, nach Sättigung mit Ammoniak, Eisenchlorid roth und gab beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure den angenehmen Geruch des Aethylformiats.

0.3230 g des Calciumsalzes gaben 0.2293 g Calciumcarbonat = 28.39 pCt. Calcium, in einer zweiten Analyse wurden 28.54 pCt. Calcium gefunden.

| | Gefunden | | Ameisensaures Calcium verlangt |
|----|----------|-------|-----------------------------------|
| | I. | II. | |
| Ca | 28.39 | 28.54 | 30.77 pCt. |

Das untersuchte Salz enthielt daher noch Kalksalze flüchtiger Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt.

1) 0.4016 g des krystallisirten Bleisalzes gaben 0.3457 g Bleisulfat, entsprechend 58.71 pCt. metallischem Blei.

2) 0.3460 g gaben 0.2973 g Bleisulfat, entsprechend 58.61 pCt. metallischem Blei.

| | Gefunden | | $(C_2H_5COO)_2Pb$ |
|----|----------|-------|-------------------|
| | I. | II. | |
| Pb | 58.71 | 58.61 | 58.52 pCt. |

Die die Ameisensäure begleitende Säure ist daher Propionsäure.

Neben diesen Säuren wurde in geringer Menge, aus 300 g Safrol nur 1.5 g, ein nicht flüchtiges, intermediäres Oxydationsprodukt von neutraler Beschaffenheit erhalten. Es war in warmem Wasser, Alkohol und Aether löslich und wurde daraus als eine krystallinische Masse von mikroskopischen, rhombischen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt constant bei 59° lag. Dieser Körper ist nicht flüchtig, er färbte sich schon beim Erhitzen auf 100° gelb und wurde bei 120° unter Schwärzung und gleichzeitiger Wasserbildung zerlegt. In Kali-

lauge und Ammoniak ist er löslich, ohne mit diesen Körpern Verbindungen einzugehen.

- 1) 0.1966 g gaben 0.1118 g Wasser und 0.4325 g Kohlensäure.
- 2) 0.2234 g gaben 0.1250 g Wasser und 0.4921 g Kohlensäure.

| | Gefunden | | Von einer anderen Bereitung | Berechnet nach der Formel $C_3H_6O_2$ |
|---|----------|-------|--------------------------------|--|
| | I. | II. | | |
| C | 60.00 | 60.07 | 61.01 | 61.22 pCt. |
| H | 6.31 | 6.22 | 6.56 | 6.12 » |
| O | 33.67 | 33.71 | 32.43 | 32.66 » |

Die chemische Analyse führte als einfachster Ausdruck zu der Formel $C_3H_6O_2$, welche mit Rücksicht auf die Entstehung dieses Körpers wohl verdoppelt werden muss, aber durch eine Dampfdichtebestimmung nicht controlirt werden konnte. Diese verdoppelte Formel $C_{10}H_{12}O_4$ unterscheidet sich durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff vom Safrol. Durch verdünnte Salpetersäure wird dieses intermediäre Oxydationsprodukt vollständig zu Kohlensäure oxydirt. Die vorhandene geringe Menge desselben gestattete leider keine weiteren Versuche zur Feststellung seiner chemischen Struktur.

Durch Chromsäure wird das Safrol unmittelbar zu Kohlensäure oxydirt, unter den sehr geringen Mengen intermediärer Produkte konnte nur Ameisensäure nachgewiesen werden.

Die Versuche, den Wasserstoff des Safrols durch Halogene zu ersetzen, verliefen bei Einwirkung von Chlor und Jod resultatlos. Durch letzteres wurde die Substanz vollständig zerstört und im ersteren Falle ein Gemisch mehrerer flüssiger Chlorprodukte erhalten, welche sich schon bei 100° zersetzten und nicht von einander getrennt werden konnten.

Dagegen entstand beim vorsichtigen Behandeln des Safrols mit Brom ein Bromsubstitutionsprodukt in weissen, rhombischen Prismen, dessen Schmelzpunkt bei 169.5° lag und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_5Br_3O_2$ ihren Ausdruck findet.

- 1) 0.3185 g gaben 0.5240 g Bromsilber, entsprechend 70.05 pCt. Brom.
- 2) 0.3281 g gaben 0.5397 g Bromsilber, entsprechend 70.04 pCt. Brom.
- 2) 0.3421 g gaben 0.0541 g Wasser und 0.2842 g Kohlensäure.

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{10}H_5Br_3O_2$ |
|----|----------|-------|-------------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 22.65 | — | 21.54 pCt. |
| H | 1.75 | — | 0.90 » |
| Br | 70.01 | 70.04 | 71.81 » |
| O | 5.59 | — | 5.75 » |

Dieses gebromte Substitutionsprodukt ist identisch mit dem von Grimaux und Ruotte¹⁾ beschriebenen safrol pentabromé, welches bei 169—170° schmolz.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr wenig, dagegen in Benzol leicht löslich, Kaliumhydroxyd entzieht ihm kein Brom.

451. Th. Poleck: Ueber die chemische Constitution des Safrols.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]
(Eingegangen am 13. August.)

Das ganze, in der vorstehenden Abhandlung klar gelegte Verhalten des Safrols führt zu nachstehenden Schlüssen bezüglich der chemischen Struktur seiner Molekel.

Die Formel des Safrols, $C_{10}H_{10}O_2$ steht durch die Analyse und die Bestimmung seiner Dampfdichte fest. Die Molekel des Safrols enthält nach dem Ergebniss der chemischen Untersuchung keine Hydroxylgruppen, ebensowenig ist dieser Körper ein zusammengesetzter Aether, ein Aldehyd, Keton oder ein Phenol.

Da alle Reduktionsversuche scheiterten, so enthält es den Sauerstoff sehr fest und, da Hydroxylgruppen fehlen, unmittelbar an Kohlenstoff gebunden.

Ausser den bereits beschriebenen Reduktionsversuchen habe ich noch nachstehende Behandlung des Safrols eingeleitet.

In einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurde ein Gemisch von Kaliumhydroxyd und Eisenpulver, welches mit der entsprechenden Quantität Safrol getränkt war, längere Zeit erhitzt. Es fand eine lebhaft Wasserstoffentwicklung statt. Nach Beendigung derselben wurde der Inhalt des Kolbens der Destillation unterworfen. Das Destillat war, wie seine Siedetemperatur zeigte, reines Safrol, welches trotz der doppelten Einwirkung des heissen Eisenpulvers und des nascirenden Wasserstoffs nicht verändert worden war.

Ein Gemisch von 2.76 g Ameisensaurem Kalium, 0.92 g Kaliumhydroxyd und 1 g Safrol wurde in Glasröhren eingeschmolzen und zehn Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Die meisten Röhren sprangen in Folge des hohen Druckes der Wasserstoffentwicklung, zwei blieben unversehrt. In ihnen war ein wasserhelles Oel enthalten, welches

¹⁾ Compt. rend. t. 68, p. 929.