

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.

zwischen 245 und 248° destillierte. Dasselbe Produkt wurde erhalten, als ein gleiches Gemisch drei Stunden lang in einem Kolben mit Rückflusskühler auf 240—245° erhitzt wurde.

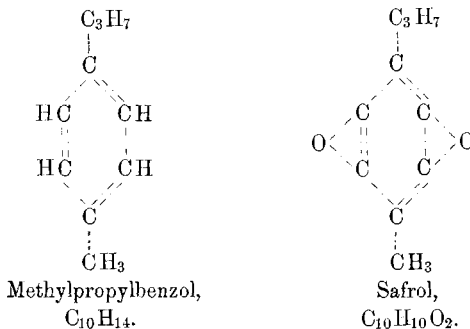
- 1) 0.2924 g gaben 0.7839 g Kohlensäure und 0.1553 g Wasser.¹⁾
- 2) 0.5372 g gaben 0.4551 g Kohlensäure und 0.3028 g Wasser.

| | Gefunden | | Safrol, C ₁₀ H ₁₀ O ₂ , enthält |
|---|----------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C | 73.11 | 73.86 | 74.07 pCt. |
| H | 5.90 | 6.25 | 6.17 » |
| O | 20.99 | 19.89 | 19.76 » |

Das Oel besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Safrol und unterscheidet sich nur durch die Erhöhung des Siedepunkts, mithin ist es identisch mit der Verbindung, welche beim Erhitzen des Safrols mit Natrium erhalten wurde. Es liegen hier Polymerisationsprodukte des Safrols vor.

Die Oxydationsversuche haben, neben Oxalsäure, Ameisen- und Propionsäure geliefert, die beiden letzteren setzen eine Methyl- und eine primäre Propylgruppe voraus. Andere intermediäre Oxydationsprodukte treten nur untergeordnet auf. Durch Chromsäure wird das Safrol wie das Naphthalin, vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

In der Methyl- und Propylgruppe sind 10 Atome Wasserstoff und 4 Atome Kohlenstoff enthalten. Die noch übrigen 6 Atome Kohlenstoff gestatten kaum eine andere Anordnung, als wir sie im Benzol kennen. Unter solchen Umständen erscheint das Safrol als ein Methylpropylbenzol, Cymol, in welchem 4 Wasserstoffatome des Benzols durch 2 Atome Sauerstoff vertreten sind, wie nachstehende Formeln zeigen.



Die Auffassung erklärt vollständig das eigenartige chemische Verhalten des Safrols, welches weder mit Alkoholen und Estern, noch mit Phenolen, Chinonen oder anderen Klassen organischer Verbindun-

¹⁾ Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Schiff ausgeführt.

gen Analogien zeigt, sie erklärt die grosse Beständigkeit des Safrols und die äusserst feste Bindung des Sauerstoffs, ferner die Entstehung der Ameisen- und Propionsäure bei der Oxydation. Es könnte zwar auffällig erscheinen, dass keine vom Benzol derivirenden Säuren erhalten werden konnten, doch erinnert dies einerseits an das Verhalten des Naphthalins gegen Chromsäure, andererseits findet es grade in der aufgestellten Strukturformel seine Erklärung, welche ebensowohl durch die Thatsache gestützt wird, dass keine Nitroderivate und keine Sulfonsäuren erhalten werden konnten, als sie auch andererseits damit im Einklang steht, dass nur ein Theil des Wasserstoffs durch Brom ersetzt werden konnte, entsprechend dem Verhalten der primären Propylderivate gegen Halogene.

Der volle Beweis für die Richtigkeit der Formel würde geführt sein, wenn es gelungen wäre, den Sauerstoff des Safrols durch Wasserstoff zu ersetzen und so zum Cymol zu gelangen. Alle Reduktionsversuche verliefen aber, wie bereits erwähnt, resultatlos.

Dagegen spricht das optische Verhalten, die Molekularrefraktion des Safrols und der Umstand, dass mit Hydroxylamin kein Acetoxim erhalten werden konnte, zu Gunsten der in Frage stehenden Struktur des Safrols.

Hr. Professor Dr. O. E. Meyer in Breslau hatte auf meine Bitte die Freundlichkeit, den Brechungsquotienten des Safrols mittelst eines Meyerstein'schen Spektrometers, an dessen Theilkreise die Winkelablesungen bis auf etwa 10 Sekunden genau gemacht werden konnten, nach der Fraunhofer'schen Methode zu bestimmen. Ich verdanke ihm nachstehende Mittheilungen:

»Das Safrol befand sich bei 17.8° C. in einem Steinheil'schen Prisma, dessen brechender Winkel 60° 1' 50" beträgt. Die Messungen ergaben für die Natrium- und für zwei Wasserstofflinien nachstehende Werthe des Ablenkungswinkels α , denen die aus denselben berechneten Werthe des Brechungsverhältnisses n und die zugehörigen Werthe der Wellenlänge nach Fraunhofer's Messungen beigelegt sind:

| | α | n | R |
|------------------------|-------------|--------|--------------|
| Rothe Wasserstofflinie | 39° 57' 40" | 1.5313 | 0.0006564 mm |
| Natriumlinie . . . | 40° 22' 10" | 1.5363 | 0.0005888 » |
| Blaue Wasserstofflinie | 41° 35' 50" | 1.5495 | 0.0004851 » |

Mit Hilfe der hieraus abgeleiteten Cauchy'schen Formel

$$n = 1.5089 + 95.42 \cdot 10^{-10} \cdot R^{-2}$$

wurden statt der beobachteten nachstehende Werthe für n berechnet

$$1.5311, 1.5364 \text{ und } 1.5495.$$

Um aus diesen Beobachtungen, gestützt auf Brühl's und Landolt's Entdeckungen, Schlüsse auf die chemische Constitution des Körpers ziehen zu können, ist zunächst die Molekularrefraktion des-

selben zu berechnen und dann ihr Werth mit dem aus den bekannten Atomrefraktionen hergeleiteten zu vergleichen. Hierzu bieten sich vier verschiedene Möglichkeiten dar, indem man erstens entweder den für die rothe Wasserstofflinie α gemessenen Werth $n_\alpha = 1.5313$ allein benutzen oder den aus allen drei Messungen für unendlich grosse Wellenlänge berechneten Werth $A = 1.5089$ aus der Cauchy'schen Formel entnehmen kann. Zweitens hat man ausserdem die Wahl zwischen der Brühl'schen und der Landolt'schen Formel, so dass im Ganzen folgende vier nach der Weise Landolt's geschriebene Formeln zur Verwendung kommen können; sie liefern für das Safröl die beigefügten Zahlenwerthe, wenn das Molekulargewicht $P = 162$ und die Dichte $\delta = 1.0956$ gesetzt wird.

$$M_\alpha = P \frac{n_\alpha - 1}{\delta} = 79.30 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = \frac{P}{\delta} \cdot \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} = 46.13.$$

$$M_A = P \frac{A - 1}{\delta} = 75.25 \qquad \mathfrak{M}_A = \frac{P}{\delta} \cdot \frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} = 44.14.$$

Mit diesen beobachteten Werthen sind die nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$ aus den Atom-Refraktionen berechneten zu vergleichen, wobei die Zahlenwerthe, welche Landolt¹⁾ am Schlusse seiner Abhandlung tabellarisch zusammengestellt hat, zweckmässige Verwendung finden.

Nimmt man zunächst die Kohlenstoffatome einfach gebunden an, so ergeben sich unter der Voraussetzung, dass auch die Sauerstoffatome einfach gebunden seien, die zu kleinen Werthe

$$M_\alpha = 68.6 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = 38.36$$

$$M_A = 66.92 \qquad \mathfrak{M}_A = 37.62.$$

Diese werden mit den beobachteten zu angenäherter Uebereinstimmung gebracht werden können, wenn vier Kohlenstoffatome als doppelt gebunden angenommen werden, dann erhält man

$$M_\alpha = 78.2 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = 45.48$$

$$M_A = 74.92 \qquad \mathfrak{M}_A = 43.98.$$

Wenn dagegen die Sauerstoffatome nicht einfach, sondern doppelt gebunden sind, so ergeben sich bei einfacher Bindung des Kohlenstoffes die zu geringen Werthe

$$M_\alpha = 69.8 \qquad \mathfrak{M}_\alpha = 39.88$$

$$M_A = 68.08 \qquad \mathfrak{M}_A = 39.08.$$

Von diesen sind drei Werthe durch dieselbe Annahme, dass vier von den Kohlenstoffatomen doppelt gebunden seien, ebenfalls zu ge-

¹⁾ Berliner akad. Sitzungsbericht 1882, S. 91.

nügender Uebereinstimmung mit der Beobachtung zu bringen, indem durch diese Annahme

$$W_{\alpha} = 79.4 \quad M_A = 76.08 \quad \mathfrak{M}_{\alpha} = 47.00$$

wird. Dagegen würde, um \mathfrak{M}_A mit dem empirischen Werthe gleich zu machen, besser angenommen werden, dass nur drei Kohlenstoffatome doppelt gebunden seien; dann wird

$$\mathfrak{M}_A = 43.85,$$

während die frühere Annahme von vier doppelten Bindungen den zu grossen Werth

$$\mathfrak{M}_A = 45.44$$

liefern wird.

Hiernach berechtigt das optische Verhalten des Safrols zu keinem ganz bestimmten Schlusse auf die chemische Constitution des Safrols. Jedoch erlangt die Vermuthung, dass drei oder vier Kohlenstoffatome doppelte Bindung besitzen, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.«

Die Wahrscheinlichkeit hat eine neue Stütze dadurch gewonnen, dass es in wiederholten Versuchen nicht gelungen ist, das Safrol durch Hydroxylamin in eine Nitroverbindung, ein Acetoxim, überzuführen. Die Entdeckung dieser überaus interessanten Kategorie chemischer Verbindungen durch Victor Meyer bietet, wie bekannt, ein sehr bequemes Mittel für die Entscheidung, ob der in der Molekel vorhandene Sauerstoff durch doppelte Bindung an ein Kohlenstoffatom oder mit zwei Kohlenstoffatomen vereinigt ist. Alle Körper, welche die Gruppe

$C=O$, wie die Ketone, oder die Gruppe $C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown O \end{array}$, wie die Aldehyde

enthalten, führen diese durch Behandlung mit Hydroxylamin in die

Gruppe $C=N-OH$ oder $C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown N-OH \end{array}$ über, während Hydroxyl-

verbindungen, wie die Alkohole oder jene Körper, welche ein Sauerstoffatom an zwei Kohlenstoffatome gebunden, enthalten, wie Aether, Aethylenoxyd u. s. w. gegenüber dem Hydroxylamin unwirksam sind und keine Nitroverbindungen geben. Der Umstand, dass aus dem Safrol auch bei wochenlangem Zusammenstehen mit Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat und in wiederholten Versuchen bei mehrfacher Abänderung der Gewichtsmengen keine derartige Verbindung erhalten werden konnte, ist eine neue Bestätigung der aufgestellten Strukturformel des Safrols, in welcher die beiden Sauerstoffatome an je zwei Kohlenstoffatome gebunden gedacht werden.

Die weitere Verfolgung des chemischen Verhaltens dieses interessanten Körper behalte ich mir vor.

Breslau, Laboratorium des Prof. Poleck.