

177. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Safrol.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Analogie, welche das Apiol mit dem Safrol und dem Methyleugenol aufweist, hat uns schon vor einiger Zeit bestimmt, Versuche mit diesen leichtzugänglichen und einfacher gebauten Körpern anzustellen, um dabei Erfahrungen zu sammeln, welche zur weiteren Aufklärung der Constitution des Apiols verwerthet werden könnten.

Im 6. Hefte dieser Berichte¹⁾, welches uns soeben zugekommen ist, theilt nun Hr. Eykman einige Versuche mit, welche, da sie die unsrigen nahe berühren, uns zwingen, die von uns bisher gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen.

Von der von v. Gerichten zuerst beobachteten, von Ginsberg und von uns näher studirten Umwandlung des Apiols in Isapiol durch alkoholisches Kali geleitet, hat Hr. Eykman unter anderem die Umwandlung des Safrols in Isafrol und des Methyleugenols in Isomethyleugenol auf gleiche Weise ausgeführt. Wir haben auch seit einiger Zeit dieselben Beobachtungen gemacht, und da unsere Versuche manches enthalten, was ausserhalb des Arbeitsfelds des Hrn. Eykman liegt, so glauben wir uns berechtigt, dieselben zu veröffentlichen.

Wir werden die das Safrol und das Methyleugenol betreffenden Versuche in dieser und in der folgenden Mittheilung zur Darstellung bringen, während wir diejenigen, die sich auf das Apiol beziehen, obwohl sie die vorliegenden Arbeiten veranlasst haben, für eine spätere Veröffentlichung zurückerlassen.

Vor allem möchten wir Hrn. Eykman darauf aufmerksam machen, dass die Isomerie des Apiols und Isapiols schon vor seinen Versuchen in unzweideutiger Weise festgestellt war. Paternò und Nasini²⁾ haben schon vor Jahresfrist die Isomerie dieser Körper durch die kryoskopische Untersuchung bestätigt und wir haben schon in unserer ersten Abhandlung darauf hingewiesen, dass ihre Verschiedenheit durch den verschiedenen Bau der C₃H₅-Gruppe bedingt sei.

Wir hoffen, dass Hr. Eykman in unseren Ausführungen keine Schmälerung seiner Verdienste, die er sich durch seine schönen Versuche auf diesem Gebiete erworben hat, wird erblicken wollen.

Eine mit dem Safrol gleich zusammengesetzte Verbindung haben Poleck³⁾ und J. Schiff⁴⁾ bereits vor einigen Jahren durch Er-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 857.

²⁾ Gazz. chim. 1889, 199; diese Berichte XXII, 644 Ref.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1940.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1935.

⁵⁾ Siehe auch Grimaux und Ruotte. Ann. Chem. Pharm. 152, 91.

hitzen mit Natrium und mit festem Kali im Rohr erhalten; dieselbe Umwandlung lässt sich nun, wie Eykman und wir gefunden haben, viel leichter durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler herbeiführen. Wir haben 100 g Safrol mit einer Lösung von 250 g Kali in einem halben Liter 94procentigen Alkohols während 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Wasser verdünnte, von Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit wurde durch abermaligen Wasserzusatz gefällt, die ölige Ausscheidung abgehoben und die wässrige Schicht mit Aether erschöpft. Das so erhaltene Oel, über Chlorcalcium getrocknet, siedet zum allergrössten Theile zwischen 245—250°. Daraus lässt sich durch Fractionirung ein bei 246—248° siedender Antheil abscheiden, welcher das reine Isosafrol darstellt. Eine nach der Raoult-Beckmann'schen Methode in Eisessiglösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung führte bei einer Concentration von 1.46 pCt. zum Moleculargewichte 159, während die Formel $C_{10}H_{10}O_2$ 162 verlangt. Das Isafrol bleibt auch bei — 18° flüssig, ist in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol mischbar, löst sich dagegen weder in Wasser noch in Alkalien. Wie das Safrol löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe.

In der alkalischen Lösung hinterbleiben bei der Isafrolbereitung geringe Mengen einer phenolartigen Substanz, deren Bildung wir auch bei der Darstellung des Isapiols beobachtet haben.

Wir haben, ebenso wie Eykman, aus Isafrol durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Piperonal in reichlicher Menge erhalten können. Bei Anwendung von 5 g Isafrol und 25 g doppeltchromsaurem Kali, mit 8 g Schwefelsäure in 80 g Wasser, erhielten wir 4 g reiner Bisulfidverbindung. Neben Piperonal bildet sich bei der Oxydation Acetaldehyd. Die Oxydation des Isafrol verläuft somit genau so wie jene des Isapiols.

Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert das Isafrol neben einer Ketonsäure die Piperonylsäure. Wir haben je 5 g Isafrol, in einem halben Liter heissen Wassers suspendirt, allmählich unter lebhaftem Schütteln mit einer heissen Lösung von 26 g Kaliumpermanganat in 1250 ccm Wasser versetzt. Die Entfärbung erfolgt rasch und es tritt schwacher Piperonalgeruch auf. Die alkalischen Filtrate gaben, nach zweckmässiger Einengung, beim Ansäuern einen weissgelben, pulverigen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden kann. Die so gewonnene reine Piperonylsäure schmolz bei 228°. Aus 5 g Isafrol wurden in der Regel 2 g davon erhalten.

Die Mutterlaugen der Piperonylsäure sind gelb gefärbt und enthalten neben Essigsäure eine andere leichter lösliche Säure. Beim Ausäthern bleibt sie als gelbes, bald erstarrendes Oel zurück.

Man reinigt sie am besten durch wiederholtes Krystallisiren aus kochendem Benzol, woraus sie sich beim Erkalten in hellgelben, Krystallbenzol haltenden Nadeln abscheidet. Die Verbindung schmilzt bei 130—140° und gibt selbst beim Trocknen bei 100° das Benzol nicht vollständig ab. Zur Analyse wurde die Säure noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie wahrscheinlich das Benzol nicht gänzlich verloren hat.

Der Kohlenstoffgehalt ist deshalb etwas zu hoch ausgefallen, die Analyse lässt aber trotzdem keinen Zweifel darüber aufkommen, dass ihre Zusammensetzung durch die Formel: $C_9H_6O_5$ auszudrücken ist.

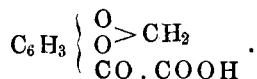
	Gefunden	Ber. für $C_9H_6O_5$
C	56.29	55.67 pCt.
H	3.15	3.09 »

Die aus Wasser krystallisirte Säure schmilzt bei 148—149°, bildet hellgelbe Nadeln, die in Wasser, heissem Benzol, Aether, Alkohol und Essigsäure leichtlöslich sind. Ihre wässrige Lösung ist gelbgefärbt, ihre Salze dagegen farblos. Erhitzt man dieselben, oder die freie Säure, so tritt Piperonalgeruch auf. Wir haben vor der Hand nur

das Silbersalz näher untersucht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln.

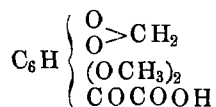
	Gefunden	Ber. für $C_9H_5AgO_5$
C	36.00	35.88 pCt.
H	1.82	1.66 »
Ag	35.86	35.88 »

Die eben beschriebene Säure ist wahrscheinlich als Dioxymethylenphenylglyoxylsäure aufzufassen und kann vielleicht bequemer Piperonylketonsäure genannt werden:



Sie giebt mit salzsaurem Phenylhydrazin eine gelbe Verbindung und wird im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

Wir wollen hier anführen, dass auch das Isapiol, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, neben Apiolsäure eine Ketonsäure liefert, die wir später beschreiben werden, und welche die Constitution



haben dürfte.

Reduction des Isafrols.

Während das Safrol und das Apiol von Natrium und Alkohol kaum verändert werden, liefern Isafrol und Isapiol, neben den entsprechenden Bihydroderivaten, phenolartige Substanzen, welche ein Sauerstoffatom weniger als die Ausgangskörper enthalten. Bei dieser Reaction wird die Methylengruppe abgespalten.

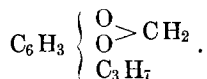
Zur Reduction des Isafrols haben wir 25 g dieser Verbindung in 200 ccm Eitelalkohol gelöst und in die, schliesslich auf dem Wasserbade erwärmte Lösung Natrium in Scheiben bis zur Sättigung eingetragen. Die anfangs gelbe, schliesslich wieder fast entfärbte Lösung wurde nach dem Verdünnen durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand ausgeäthert. Die mit Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung hinterlässt beim Abdunsten ein wenig gefärbtes Oel, welches zum grössten Theile bei 228° siedet.

Es hat die Zusammensetzung des Dihydrosafrols.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₂
C	73.21	73.17 pCt.
H	7.51	7.31 »

Das Dihydrosafrol ist eine fast farblose Flüssigkeit von schwachem Safrol-ähnlichem Geruch, die sich mit Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig mischen lässt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine gelbe Färbung, die jedoch sofort nach roth umschlägt.

Die addirten Wasserstoffatome haben zweifelsohne die doppelte Bindung der C₃H₅-Gruppe gesättigt, und die Formel des Hydrosafrols kann nur die folgende sein:



Die alkalische wässrige Lösung, welche bei der Darstellung des Hydrosafrols abfällt, enthält einen phenolartigen Körper, welcher durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden kann. Die über Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung liefert beim Abdunsten ein Oel, welches ebenfalls bei 228° siedet. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften sind indessen jene eines Propylphenols.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₂ O
C	79.21	79.41 pCt.
H	8.70	8.82 »

Der Siedepunkt und die anderen Eigenschaften unseres Phenols stimmen mit denjenigen des von Jacobsen¹⁾ dargestellten *m*-Propylphenols überein, wir konnten jedoch unsere Verbindung nicht zum Erstarren bringen, während Jacobsen für das *m*-Propylphenol den Schmelzpunkt 26° angiebt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1062.

Das aus Isosafrol erhaltene Propylphenol löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, in Wasser ist es selbstverständlich wenig löslich; die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend graulichblau, die alkoholische grün. Es hat deutlichen Phenolgeruch und giebt mit concentrirter Natronlauge eine feste, strahlig-krySTALLINISCHE, mit Kalilauge hingegen eine ölige Verbindung.

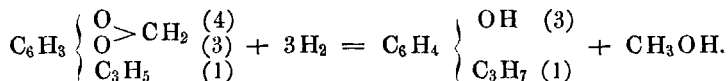
Zur Ermittlung der relativen Stellungen der Propyl- und Carbonylgruppe haben wir den Methyläther mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die Methylierung wurde mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ausgeführt und der Methyläther in üblicher Weise rein dargestellt. Er siedet [corr. 1)] bei 212—213°.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O
C	80.22	80.00 pCt.
H	9.38	9.33 »

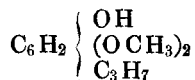
Dieser Methyläther hat uns bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Metamethoxybenzoesäure geliefert. Dieselbe zeigte den von Oppenheim und Pfaff²⁾ angegebenen Schmelzpunkt 107° und bildete farblose in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₈ O ₃
C	63.16	63.16 pCt.
H	5.53	5.26 »

Durch diese Versuche ist der Nachweis geliefert, dass das Isafrol durch Reduction mit Natrium und Alkohol das in der Parastellung befindliche Sauerstoffatom der Dioxymethylengruppe einbüsst. Der Vorgang lässt sich vielleicht durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Das Apiol wird, wie wir demnächst zeigen werden, durch eine ähnliche Reaction in ein Phenol von der Formel:



verwandelt.

Einwirkung von Brom auf Isafrol.

Apiol und Isapiol liefern nach den Untersuchungen von Ginsberg³⁾ Tribromverbindungen bei der Bromirung. Wir haben ein ähnliches Derivat aus Isafrol erhalten. Das letztere (3 g) wurde in

¹⁾ Nach den Tabellen von Rimbach in diesen Berichten XXII, 3072.

²⁾ Diese Berichte VIII, 887.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2515.

Schwefelkohlenstofflösung (10 ccm) bromirt (15 g Brom). Die braune, Bromwasserstoff entwickelnde Lösung lieferte, beim freiwilligen Eindunsten, eine feste Krystallmasse. Dieselbe wird in Chloroform gelöst, die Flüssigkeit mit wässerigem Kali geschüttelt und abgedunstet. Der getrocknete Rückstand lässt sich leicht durch Umkrystallisiren auch kochendem Petroläther reinigen, wobei man farblose, glänzende Nadeln erhält, die bei 109—110° schmelzen.

Es liegt hier ein Tribromisafrol vor, welches wahrscheinlich besser als Monobromisafrolbibromid zu bezeichnen ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}BrH_9O_2Br_2$
Br	59.88	59.85 pCt.

Dasselbe löst sich leicht in Chloroform, Benzol und heissem Petroläther. Mit Wasser oder namentlich mit Alkohol gekocht scheint es Bromwasserstoffsäure abzuspalten.

Bologna, den 18. April 1890. Universitäts-Laboratorium.

178. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Eugenol.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Eugenol zeigt ein dem Safrol, und zum Theil dem Apiol sehr ähnliches Verhalten. Wir haben zunächst versucht, das Eugenol selbst, durch alkoholisches Kali, in ein Isomeres zu verwandeln, sind aber ebensowenig wie Eykman im Stande gewesen, eine vollständige Umwandlung zu bewirken. Nach 24 stündigem Kochen auf dem Wasserbade erhält man ein Product, welches keinen constanten Siedepunkt zeigt. Die höher siedenden Portionen, welche bei 252—253° übergehen, während das ursprüngliche Eugenol constant bei 247° siedet, zeigen jedoch an, dass eine partielle Ueberführung in Iseugenol wohl stattgefunden hat.

Wir haben daher unsere Versuche mit den Aethern des Eugenols weiter ausgeführt und zwar mit dem Methyleugenol, weil dieser Aether am meisten dem Apiol vergleichbar ist. — Die Verwandlung in Isomethyleugenol verläuft in Uebereinstimmung mit den Eykman'schen Angaben in vollkommen normaler Weise.

Das Eugenomethyl haben wir durch Methylierung des Eugenols in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kali bereitet. Das mit Aetzkali gewaschene Präparat zeigte den Siedepunkt 247°