

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 $C_{10}Br_3H_9O_2Br_2$
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°

bis 248°, während Matsumoto ¹⁾ 244—245° angiebt. Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigte, dass das gesuchte Präparat vorlag, dass aber wahrscheinlich, in kleiner Menge, auch eine Methylierung des aromatischen Kernes erfolgt war.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)_2$
2 (OCH ₃)	34.26	34.83 pCt.

Das in üblicher Weise daraus bereitete Isomethyleugenol ist eine farblose und fast geruchlose Flüssigkeit, die bei 263° siedet. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$
C	74.53	74.16 pCt.
H	8.07	7.86 »

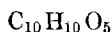
Die Oxydation des Isoeugenmethyls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure verläuft sehr glatt, es bildet sich jedoch ausser dem erwarteten Aldehyd auch die entsprechende Säure. — Wir haben auf 2 g Isoeugenmethyl 7 g doppelchromsaures Kali und 10 g Schwefelsäure in 150 g Wasser verwendet. Nach beendeter Reduction der Chromsäure, während welcher sich grosse Mengen Acetaldehyd entwickeln, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Die neutrale Verbindung, die in kohlen-saurem Natron unlöslich ist und durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen wird, hat alle Eigenschaften des Methylvanillins. Die in die alkalische Flüssigkeit übergehende Substanz fällt beim Ansäuern als weisser Niederschlag heraus und konnte leicht als Veratrumsäure erkannt werden.

Die Oxydation des Isomethyleugenols mit Kaliumpermanganat liefert zwei Säuren, welche durchaus denjenigen, die aus Isapiol und Isafrol erhalten werden, entsprechen. Die eine davon ist die längst bekannte Veratrumsäure, die auch durch die Einwirkung von Chromsäure auf das Isomethyleugenol gebildet wird, die andere ist eine Ketonsäure, deren Studium im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden wird.

Wir haben bei der Oxydation je 5 g Isoeugenmethyl in einem halben Liter heissen, mit etwas Kali versetzten Wassers suspendirt und unter heftigem Schütteln nach und nach mit einer heissen Lösung von 24 g Kaliumpermanganat in 1200 ccm Wasser behandelt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit giebt, nach zweckmässiger Concentration, beim Ansäuern eine weisse Fällung. Dieselbe wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt und lieferte bei 179° schmelzende Nadeln, welche alle Eigenschaften der Veratrumsäure be-

¹⁾ Diese Berichte XI, 123.

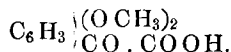
sassen. Die von der Veratrumsäurefällung ablaufenden, gelbgefärbten Filtrate liefern beim Ausäthern eine neue Säure, welche in ihrem Verhalten ausserordentlich an die aus Isafrol erhaltene Ketonsäure erinnert. Zunächst wurden dieselben durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Ausäthern von geringen Substanzen einer krystallinischen, intensiv nach Vanille riechenden Substanz befreit und hierauf nach dem Ansäuern wieder mit Aether erschöpft. Die auf diese Weise gewonnene Verbindung liess sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol leicht reinigen, wobei man weisse krystallbenzolhaltende Warzen erhielt, die schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 137° und lieferten bei der Analyse Zahlen, welche der Formel:



entsprechen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$
C	56.75	57.14 pCt.
H	4.89	4.76 »

Die neue Säure krystallisirt aus Wasser in weissen Wäzchen oder langen Nadeln und löst sich ausserdem in Benzol, Alkohol, Aether und Essigsäure. Ihre wässrige Lösung ist gelb gefärbt, die Salze dagegen farblos. Die geschmolzene Säure hat eine gelbe Farbe und entwickelt beim ferneren Erhitzen deutlichen Geruch nach Vanille. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin. — Wir vermuthen, dass diese Säure als Dioxymethylphenylglyoxylsäure zu betrachten sei und die folgende Constitution besitze:

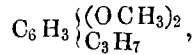


Die Ausbeute an den genannten Säuren ist eine sehr gute. Wir erhielten z. B. aus 15 g Isoeugenmethyl 5.8 g reine Veratrumsäure und 9.7 g Ketonsäure.

Reduction des Isomethyleugenols.

Das Isoeugenmethyl lässt sich wie das Isapiol und das Isafrol in ein Dihydroderivat verwandeln, dabei erleidet es aber keine Sauerstoffentziehung wie die letztgenannten Körper, so dass man annehmen darf, dass dieser Vorgang durch die Dioxymethylengruppe bedingt sei. Die Reduction wurde wie beim Isafrol ausgeführt, 10 g Isomethyleugenol wurden in 100 ccm Eitelalkohol gelöst und auf dem Wasserbade so lange Natrium in die Lösung eingetragen, als solches gelöst wurde. Die mit Wasser versetzte, vom Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit liefert beim Ausäthern ein farbloses Oel, welches hauptsächlich bei 246° siedet. Die Analyse bewies, dass auch in

diesem Falle ein Bihydroderivat, wahrscheinlich folgender Constitution:



vorlag.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$
C	73.18	73.33 pCt.
H	8.99	8.88 »

Das Hydromethyleugenol riecht dem Hydrosafrol ähnlich und löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit schwach rother Färbung. Die wässerigen alkalischen Lösungen, welchen das beschriebene Hydroproduct mit Aether entzogen wurde, enthalten nur Spuren eines phenolartigen Körpers.

Bromirung des Isomethyleugenols.

Zur besseren Charakterisirung des Isoeugenmethyls haben wir dasselbe in eitelätherischer Lösung bromirt. 3 g desselben wurden in 20 ccm Eiteläther gelöst und in die durch eine Kältemischung stark gekühlte Lösung langsam, bis zur andauernden Gelbfärbung Brom eingetragen. Aus der, durch etwas schwefelige Säure zuletzt entfärbten Lösung scheidet sich alsbald eine weisse Fällung aus, die aus Petroleumäther umkrystallisirt wurde. Man erhält farblose Krystalle, die bei $101-102^{\circ}$ schmelzen. Die Bromverbindung dürfte wahrscheinlich ein Additionsproduct sein und den Namen Isomethyleugenolbibromid verdienen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$
Br	47.29	47.33 pCt.

Es löst sich in Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol; in Wasser ist es unlöslich. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es und ertheilt demselben saure Reaction; das letztere tritt auch beim Kochen der alkoholischen Lösung ein.

Wir möchten zum Schlusse noch bemerken, dass wir im Hinblick auf die Analogie des Isomethyleugenols mit dem Anethol auch dieses letztere in den Kreis unserer weiteren Untersuchung ziehen werden.

Bologna, den 20. April 1890. Chem. Universitätslaboratorium.