

456. Alfred Einhorn und Carl Frey: Zur Kenntniss des Eugenols und Isoeugenols.

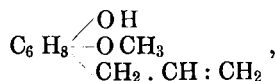
[Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Das Isoeugenol wurde zuerst von Tiemann und Kraaz¹⁾ aus der Homoferulasäure durch Abspalten von Kohlensäure dargestellt. 8 Jahre später fand Eykman²⁾, dass Eugenol bei 24stündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge theilweise in Isoeugenol übergeht, und Ciamician und Silber³⁾ bestätigten diesen Befund. Die Beobachtung Eykman's erlangte erst eine praktische Bedeutung, als Tiemann⁴⁾ den Umlagerungsprocess bei erhöhter Temperatur ausführte und zeigte, dass das Eugenol bei 16—24stündigem Kochen mit amyalkoholischem Kali vollständig in Isoeugenol übergeht. Wir haben nun gefunden, dass sich die Darstellung des Isoeugenols noch sehr viel vereinfachen lässt und man das Eugenol in ganz kurzer Zeit quantitativ in die Isoverbindung durch einfaches Schmelzen mit Aetzkali überführen kann, wenn man nur für eine richtige Regulirung der Temperatur der Schmelze — die Umlagerung beginnt nämlich erst über 195° — Sorge trägt.

Wir erhitzen unter beständigem Umrühren 1 Th. Eugenol möglichst schnell mit 4 Th. Aetzkali auf 220°, lösen die Schmelze in Wasser auf, säuern unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiren mit Aether. Der zuvor mit Soda gewaschene Extract hinterlässt beim Verdunsten des Aethers das Isoeugenol als braun gefärbtes Oel, welches nach einmaliger Destillation im Vacuum rein ist, bei einem Druck von 20 mm bei 150—152° siedet und leicht zur Krystallisation zu bringen ist⁵⁾.

Bekanntlich haben Hlasiwetz und Grabowski⁶⁾ schon vor längerer Zeit gezeigt, dass das Eugenol in der hoch erhitzten Kalischmelze (über 280°) in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt. Die Bildung dieser Substanzen aus dem Eugenol,



erscheint unverständlich, sie erklärt sich aber nun in ungezwungener Weise durch den Umstand, dass das Eugenol sich in der Kalischmelze bei einer gewissen Temperatur sofort gänzlich in Isoeugenol,

¹⁾ Diese Berichte 15, 2063.

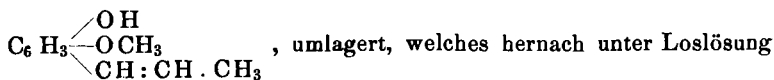
²⁾ Diese Berichte 23, 855.

³⁾ Diese Berichte 23, 1159.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 2870.

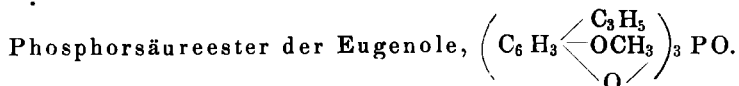
⁵⁾ D. R.-P. 76982.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 139, 96.



von Methyl an der Stelle der doppelten Bindung gespalten wird.

Es wurden aus dem Isoeugenol eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt, über welche wir mit den zum Vergleich hergestellten entsprechenden Eugenolderivaten im Folgenden berichten werden.



Wir haben die Beobachtung gemacht, dass sich die Schotten-Baumann'sche Acylierungsmethode, welche Hinsberg vor einiger Zeit auch auf das Benzolsulfochlorid ausgedehnt hat, auch auf ein anorganisches Säurechlorid, nämlich das Phosphoroxychlorid, übertragen lässt. Es gelingt mittels desselben leicht, in alkalischer Lösung die neutralen Phosphorsäureester der beiden Eugenole darzustellen.

Der Phosphorsäuretriengenylester scheidet sich als Oel ab, wenn man 15 g Phosphoroxychlorid allmählich in eine sehr stark abgekühlte verdünnte wässrige Lösung, welche 5 g Eugenol und 80 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.25 enthält, einträgt. In der alkalischen Flüssigkeit zersetzt er sich leicht und wird deshalb sofort mit Aether extrahirt und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als angenehm aromatisch riechendes, braungelbes, dickflüssiges Oel. Da sich der Ester bei den Versuchen, welche zu seiner Reinigung angestellt wurden — selbst bei der Destillation im Vacuum — zersetzte, wurde er als Rohproduct direct zur Analyse gebracht.

Analysen: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \cdot \text{PO}$.

Procente: C 67.15, H 6.16, P 5.78.

Gef. » » 67.47, » 6.67, » 5.43.

Zur Darstellung des Phosphorsäuretriisoeugenylesters verfährt man genau in der vorstehend beschriebenen Weise. Man erhält denselben in einer Ausbeute von etwa 75 pCt. als hellgelbes, dickflüssiges Oel von angenehmem aromatischen Geruch, welches Neigung zum Verharzen hat. Auch dieser Ester ist im Vacuum nicht destillirbar und musste mangels weiterer Reinigungsmethoden ebenfalls direct analysirt werden.

Analysen: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \text{PO}$.

Procente: C 67.15, H 6.16, P 5.78.

Gef. » » 66.94, » 6.84, » 5.25.

Tiemann¹⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, dass sich beim Erhitzen des Isoeugenols mit Säurechloriden die acyilirten Diiso-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2870.

eugenoie bilden, dass aber bei der Einwirkung in alkalischer Lösung unter Benutzung der Schotten-Baumann'schen Methode monomoleculare Acylderivate des Isoeugenols entstehen. Es war daher zu erwarten, dass auch unser Phosphorsäuretriisoeugenylester der monomolecularen Reihe zugehören würde, was eine Moleculargewichts-Bestimmung nach Raoult, unter Berücksichtigung, dass sich der Ester nicht vollständig reinigen lässt, zur Genüge bestätigte.

Moleculargewicht: Ber. 536, gef. 490.

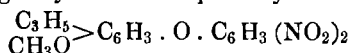
Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf die Eugenoie.

Das zu diesen Versuchen nöthige Dinitrochlorbenzol,



wurde in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten, als man Chlorbenzol allmählich unter Umschütteln in concentrirte Schwefelsäure eintrug, welche die zwei Molekülen entsprechende Menge Salpeter enthält, die Flüssigkeit dann auf Eis goss und das ausgeschiedene Dinitrochlorbenzol aus Alkohol umkrystallisirte.

Eugenyl dinitrophenyläther,



Giebt man zu einer auf dem Wasserbad erwärmten, absolut alkoholischen Lösung von 5 g Eugenol und 6.17 g Dinitrochlorbenzol allmählich portionenweise 1.7 g in Sprit gelöstes Aetzkali, so färbt sich die Flüssigkeit bei jedesmaliger Zugabe von Kali dunkel, jedoch verschwindet diese Färbung beim Erwärmen wieder. Schliesslich scheidet sich beim Abkühlen der Eugenyl dinitrophenyläther in gelben Nadeln ab, die zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden und bei 114—115° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$.

Procente: C 58.16, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.17, » 4.19, » 8.08.

Isoeugenyl dinitrophenyläther.

Derselbe wird genau so wie der zuvor beschriebene Aether dargestellt und in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt er in glänzenden gelben Nadeln, die bei 129—130° schmelzen, auch in Aether und Eisessig ist die Verbindung löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$.

Procente: C 58.16, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.48, » 4.33, » 8.01.

Vanillindinitrophenyläther, C_6H_3 $\begin{cases} \text{O C}_6\text{H}_3 (\text{NO}_2)_2 \\ \text{O CH}_3 \\ \text{CHO} \end{cases}$

Wenn man den Isoeugenyl dinitrophenyläther in den verschiedenartigsten Lösungen mit Oxydationsmitteln behandelt, so erhält man

als Reactionsproduct eine grüne Masse, aus welcher sich der Dinitrophenyläther des Vanillins abscheiden lässt, wenn man Ligroin zur Lösung der Reactionsmasse in Aceton fügt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Verbindung in weissen Nadeln, die bei 131° schmelzen und sich aus verdünntem Eisessig umkrystallisiren lassen, in Aether schwer und in Ligroin und Wasser so gut wie unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_7$.

Procente: C 52.82, H 3.14.

Gef. » » 52.64, » 3.11.

Zum Vergleich haben wir den Aether auch aus dem Vanillin direct dargestellt, indem wir zur alkoholischen Lösung desselben die entsprechende Menge Dinitrochlorbenzol gaben und hernach die moleculare Menge alkoholisches Kali in der Wärme hinzufügten. Beim Abkühlen schied sich dann der Dinitrophenylvanillinäther ab, welcher übrigens beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Kali glatt in Dinitrophenol und Vanillin zerfällt.

Einwirkung von Pikrylchlorid auf die Eugenole.

Zur Darstellung des Pikrylchlorids haben wir 50 g Pikrinsäure in Chloroform suspendirt und in die unter Rückfluss siedende Flüssigkeit allmählich 50 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Man unterhält das Sieden noch einige Zeit, dunstet alsdann das Chloroform ab, giesst den Rückstand auf Eis und krystallisirt das abgeschiedene Pikrylchlorid, welches in einer Menge von etwa 70 pCt. erhalten wird, aus absolutem Alkohol um.

Pikryleugenol, $\begin{matrix} C_3H_5 \\ CH_3O \end{matrix} > C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$

Fügt man bei Wasserbadtemperatur in kleinen Portionen eine alkoholische Lösung von 1.5 g Aetzkali zu einer alkoholischen Lösung von 5 g Eugenol und 7.5 g Pikrylchlorid, so findet beim Einträufeln des Alkalis jedes Mal eine schwache Dunkelfärbung der Reactionsmasse statt, welche aber bald wieder verschwindet. Beim Abkühlen scheidet sich das Pikryleugenol in verfilzten, feinen gelben Nadeln ab, es ist in Aether leicht löslich und wird aus absolutem Alkohol und besser noch aus Eisessig umkrystallisirt. Auffallender Weise schmilzt die Verbindung bei $92-93^{\circ}$, also 22° niedriger als der Dinitrophenyleugenyläther.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_8$.

Procente: C 51.2, H 3.47, N 11.2.

Gef. » » 51.25, » 3.5, » 11.35.

Pikryliso Eugenol.

Dasselbe wird genau so wie das entsprechende normale Eugenol-derivat dargestellt und in einer Ausbeute von etwa 65 pCt. erhalten.

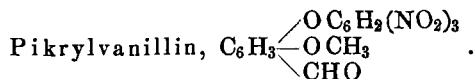
Es ist in Alkohol schwer löslich und lässt sich am besten aus Eisessig umkrystallisiren und bildet dann glänzende, bernsteingelbe, prismatische Nadeln, die bei 145—146° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_9$.

Procente: C 51.2, H 3.47, N 11.2.

Gef. » » 50.95, » 4.02, » 11.5.

Oxydirt man das Pikrylisoegenol, so lassen sich aus dem Reactionsproducte Pikrylvanillin und Pikrylvanillinsäure isoliren.



5 g Pikrylisoegenol werden in Eisessig mit 2.7 g Chromsäure oxydirt und die Reactionsmasse in Wasser eingetragen. Es scheidet sich eine schmutzig-grüne Masse aus, die man der sauren Flüssigkeit, welche man zweckmässig zuvor mit Alkali etwas abstumpft, durch Extraction mit Aether entzieht. Zur Entfernung in Lösung gegangener Essigsäure wäscht man den Aether wiederholt mit Wasser. Hierauf schüttelt man die ätherische Lösung mit Soda, welche die Pikrylvanillinsäure aufnimmt, und dunstet nun den Aether ab. Es hinterbleibt eine theils harzige, theils erstarrte Masse, die man in Aceton aufnimmt und nach erfolgter Behandlung mit Thierkohle mit einem Gemisch von Aether und Ligröin versetzt. Hierbei scheidet sich allmählich das Pikrylvanillin ab, welches, nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisirt, grosse tafelförmige Krystalle vom Schmp. 114—116° darstellt.

Zur Identificirung haben wir das Pikrylvanillin genau so, wie es beim Vanillindinitrophenyläther beschrieben wurde, in alkoholischer Lösung auch direct aus Vanillin durch die Einwirkung von Pikrylchlorid und Aetzkali dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3O_9$.

Procente: C 46.28, H 2.48.

Gef. » » 46.29, » 2.55.

Kocht man das Pikrylvanillin einige Zeit mit alkoholischem $\frac{1}{2}$ Kali, so wird es in Pikrinsäure und Vanillin zerlegt.

Als wir zur alkoholischen Pikrylvanillin-Lösung die moleculare Menge Phenylhydrazin hinzufügten, schied sich statt des erwarteten Pikrylvanillinphenylhydrazons das rothe, aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmp. 181° krystallisirende Pikrylphenylhydrazin aus, welches E. Fischer¹⁾ aus Pikrylchlorid und Phenylhydrazin schon vor längerer Zeit dargestellt hat. Kocht man das Pikrylphenyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 132; vergl. auch Willgerodt und Ferko, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 346.

hydrazin mit Eisessig auf, so krystallisirt beim Erkalten das Acetyl-pikrylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot COCH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, in goldgelben Blättchen aus, die bei 236° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_5O_7$.

Procente: C 46.53, H 3.04.

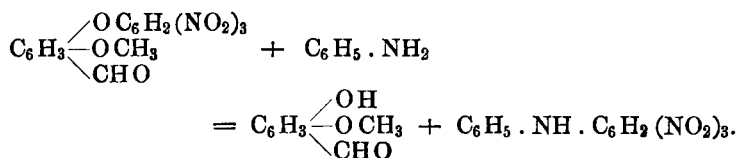
Gef. » » 46.52, » 3.07.

Wie ausserordentlich leicht sich der Pikrylrest aus dem Pikrylanilin abspalten lässt, geht auch aus seinem Verhalten dem Anilin gegenüber hervor. Giebt man nämlich in Eisessiglösung die moleculare Menge Anilin zum Pikrylvanillin, so entsteht unter Abspaltung von Vanillin das schon von Clemm¹⁾ beschriebene Pikrylanilid, welches aus Eisessig in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. $177-178^{\circ}$ krystallisirt (Clemm 175°).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_4O_6$.

Procente: C 47.36, H 2.63, N 18.42.

Gef. » » 46.84, » 2.94, » 18.73.



Die Pikrylvanillinsäure, welche man dem Oxydationsproducte des Pikrylisoegenols, wie schon erwähnt, mit Soda entziehen kann, wird auf Zusatz einer Mineralsäure zur alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt und dann ausgeäthert. Beim Umkrystallisiren aus Aceton wird sie in Form einer verfilzten, gelben Masse erhalten, sie ist sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig löslich und schmilzt bei $184-186^{\circ}$.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali zerfällt die Pikrylvanillinsäure in Pikrinsäure und Vanillinsäure.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3O_{10}$.

Procente: C 44.32, H 2.37.

Gef. » » 44.2, » 2.52.

¹⁾ Diese Berichte 3, 126.