

475. Ferd. Tiemann: Zur Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol.

(Eingegangen am 15. August.)

Die in diesem Hefte enthaltene Mittheilung von A. Einhorn und Carl Frey (S. 2455) veranlasst mich zu den folgenden Bemerkungen:

J. F. Eykman¹⁾ hat von einer Anzahl aromatischer Verbindungen, welche eine am Benzolkern haftende C_3H_5 gruppe enthalten, z. B. von Methyl und Aethyläthern des Chavicolis und Eugenols, sowie vom Safrol u. s. f. dargethan, dass dieselben bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Isomere übergehen, welche eine höhere Dichte, eine stärkere Refraction und Dispersion und höhere Siedepunkte als die Ausgangskörper zeigen.

G. Ciamician und P. Silber²⁾ haben die auf die Umwandlung von Safrol in Isosafrol sowie von Methyleugenol in Methylisoeugenol bezüglichen Beobachtungen Eykman's bestätigt.

Sowohl Eykman³⁾ wie auch Ciamician und Silber⁴⁾ haben versucht, das Eugenol durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge ebenfalls in ein Isomeres überzuführen. Der zuerst genannte Forscher hat beobachtet, dass das Product dieser Reaction dem Ausgangskörper gegenüber eine erhebliche Steigerung der Dichte und Dispersion zeigt, und die zu zweit genannten Forscher haben constatirt, dass das während 24 Stunden mit alkoholischer Kalilauge gekochte Eugenol einen constanten Siedepunkt nicht hat, dass aber Antheile desselben bei $252-253^{\circ}$ übergehen, während das Eugenol bei 247° und das Isoeugenol um 262° siedet.

Angesichts der beobachteten Umwandlungen von Safrol in Isosafrol, von Methyleugenol in Methylisoeugenol u. s. f. folgert Eykman aus der Zunahme der Dichte und Dispersion des mit alkoholischer Kalilauge erhitzten Eugenols, und folgern Ciamician und Silber aus dem höheren Siedepunkte einer Fraction des Reactionsproductes, dass Eugenol durch siedende alkoholische Kalilauge wenigstens theilweise in ein Isomeres übergeführt werde. Es ist aber weder Eykman, noch Ciamician und Silber gelungen, aus den Reactionsproducten ein Isomeres des Eugenols zu isoliren und damit den endgültigen Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen.

Damals waren gut krystallisirende Derivate des Isoeugenols, welche die leichte Charakterisirung dieser Verbindung gestatten, sowie Methoden zur Abtrennung des Isoeugenols von grossen Mengen beigemengten Eugenols noch nicht bekannt. Unter den von Eykman einerseits sowie von Ciamician und Silber andererseits inne-

1) Diese Berichte 23, 857.

2) Diese Berichte 23, 1159 u. 1164.

3) Diese Berichte 23, 860.

4) Diese Berichte 23, 1164.

gehaltenen Versuchsbedingungen werden, wie ich wiederholt constatirt habe, nur sehr geringe Antheile des Eugenols in Isoeugenol übergeführt. Zu jener Zeit und unter den angegebenen Umständen sind die genannten Forscher mithin garnicht in der Lage gewesen, die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, ob die von ihnen beobachtete Veränderung der Eigenschaften des mit alkoholischer Kalilauge gekochten Eugenols von einer theilweisen Umwandlung desselben in Isoeugenol oder andersartige Verbindungen herrührt.

Vielmehr ist der definitive Nachweis für die Thatsache, dass Eugenol durch das unter Zusatz eines Lösungsmittels erfolgende Erhitzen mit Alkalihydraten in ein Isomeres umgewandelt werden kann, sowie für die weitere Thatsache, dass das gebildete Isomere identisch mit dem von Kraaz und mir¹⁾ aus der Homoferulasäure dargestellten Isoeugenol ist, zuerst in den Beschreibungen der Deutschen Reichspatente No. 57808 und No. 57568 der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden und in einer von mir gemachten Mittheilung²⁾ über die diesen Patenten zu Grunde liegende Untersuchung geführt worden. Aus diesen Veröffentlichungen ergibt sich, dass die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol durch Erhitzen mit Alkalihydrat und einem Lösungsmittel in leicht nachweisbarer Menge nur dann erfolgt, wenn man dabei die Temperatur erheblich über den Siedepunkt der von Eykman, sowie Ciamician und Silber zu ihren Versuchen benutzten alkoholischen Kalilauge steigert, dass die Temperatursteigerung die einzig wesentliche Bedingung des Erfolges ist, wie ich bereits in der soeben angezogenen Veröffentlichung besonders betont habe, und dass das Lösungsmittel bei dem Umwandlungsprocess eine wesentliche Rolle nicht spielt, da man, eine geeignete Temperatursteigerung vorausgesetzt, den Aethylalkohol durch andere Alkohole und Wasser ersetzen kann.

Ferner sind durch diese Publicationen auch diejenigen Abkömmlinge und Eigenschaften des Isoeugenols (Acylisoeugenole und besonders Benzoylisoeugenol, Uebergang von Isoeugenol in Diisoeugenol u. s. f.) zuerst bekannt geworden, welche den Nachweis selbst kleiner Mengen von Isoeugenol ermöglichen.

Es versteht sich von selbst, dass die vorstehende Erläuterung des Sachverhalts in keiner Weise darauf abzielt, die Verdienste zu schmälern, welche die HHrn. Eykman, sowie Ciamician und Silber sich um die Aufklärung der Reaction siedender alkoholischer Kalilauge auf aromatische, die Gruppe C_3H_5 am Benzolkern enthaltende Verbindungen erworben haben.

1) Diese Berichte 15, 2063.

2) Diese Berichte 24, 2870.