

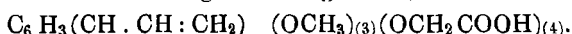
384. Ch. Gassmann und Eug. Krafft: Ueber Eugenol-  
derivate.

(Eingang. am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Eugenol giebt mit grosser Leichtigkeit, mit Monochloressigsäure behandelt, Eugenolessigsäure. Es war von Interesse, die Umlagerung dieser Eugenolessigsäure in alkalischer Lösung zu erforschen und speciell die Oxydation der Isoeugenolessigsäure zu Vanillinessigsäure zu untersuchen.

Die Umlagerung der Eugenolessigsäure bewirkt man in wässriger und in amylnkoholischer Lösung. Dieselbe ist glatt und bilden sich nur wenig Nebenproducte. Was die Oxydationsproducte der Isoeugenolessigsäure anbelangt, so wurde in alkalischer oder besser neutraler Permanganatoxydation die Bildung von Vanillinessigsäure und Acetaldehyd als Hauptproducte wahrgenommen. Die Spaltung der Vanillinessigsäure mit Säuren gab bei niederer Temperatur schlechte Ausbeuten, bei höherer ist sie etwas besser.

Eugenolessigsäure,



Kocht man während 20 Stunden am Rückflusskühler 65 g Eugenol mit 130 g 30.6 procentiger Natronlauge und 37.5 g Monochloressigsäure auf dem Sandbade, so bildet sich das Natriumsalz der Eugenolessigsäure.

Die freie Säure erhält man bequem durch Zusatz von 111 g 14 procentiger Salzsäure zum Reaktionsgemisch, wobei sie sich als Krystallkuchen abscheidet. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig, jedoch schwer. Man krystallisirt sie entweder aus warmem Wasser oder aus verdünntem Alkohol um und erhält so Nadeln vom Schmp. 75°.

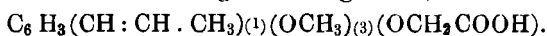
Sie ist schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Ligroïn löslich, löst sich auch in Aether und bildet leicht Salze, aus welchen sie Kohlensäure nicht verdrängt.

Die Kohlenstoffwasserstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 64.85, H 6.32.

Gef. » » 65.00, » 5.90.

Isoeugenolessigsäure,



40 g Eugenolessigsäure werden mit 84 g Kaliumhydroxyd und 122 g Amylnkohol während 20 Stunden am Rückflusskühler auf 145° erhitzt; man destillirt nun den Amylnkohol mit Wasserdampf ab und lässt zum erkalteten Reaktionsgemisch bei 0—5° 200 g kalte Salzsäure von 30 pCt. und 100 g Wasser, beide gemischt einfließen, wobei sich die Isoeugenolessigsäure abscheidet. Man filtrirt die erhaltene weisse

Krystallmasse ab, wäscht sie mit Wasser aus und krystallisirt dieselbe aus verdünntem Alkohol um. Sie bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 92—94°, lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Petroläther. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, werden jedoch durch überschüssiges Alkali ausgefällt, da sie in diesem wenig löslich sind.

Die Kohlenstoffwasserstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente C 64.85, H 6.32.  
Gef. » » 64.50, » 6.00.

Die Eugenolessigsäure lässt sich noch folgendermaassen in ihr Isoderivat umlagern:

Man trägt 1 Th. Eugenolessigsäure in die Lösung von 2.5 Th. Kalihydrat in 5 Th. Wasser ein, verdampft die Lösung und erwärmt entweder 10 Stunden auf 150° oder schnell auf 200° und bleibt ½ Stunde bei dieser Temperatur. Man trägt nun in ca. 6 Th. kalte (0—5°) Salzsäure ein, nachdem man die Schmelze mit Wasser aufgenommen hat, und isolirt durch Filtration und nachmalige Krystallisation die Isoeugenolessigsäure.

Isoeugenolessigsäure erhält man auch noch durch 15 stündiges Erwärmen von 16 g Isoeugenol mit 10 g Monochloressigsäure und 27 g 30.6 procentiger Natronlange am Rückflusskühler. Die freie Säure wird in der Kälte durch 30 g Salzsäure (30 pCt.) ausgeschieden und besitzt ganz oben erwähnte Eigenschaften.

Vanillinessigsäure,  $C_6H_3(COH)_{(1)}(OCH_3)_{(3)}(OCH_2COOH)_{(4)}$ .

21.6 g Isoeugenolessigsäure werden in 200 g Wasser, welches 4 g Natriumhydroxyd enthält, gelöst. Zu dieser Lösung lässt man tropfenweise unter Rühren die Lösung von 21.1 g Kaliumpermanganat in 525 g Wasser und 16 g 50 procentiger Essigsäure fließen, wobei Acetaldehydgeruch unter gleichzeitigem Entfärben der Lösung auftritt. Nachdem Alles zugegeben worden ist, kocht man auf, filtrirt vom Manganperoxyd, kocht die filtrirte Lösung mit Thierkohle, filtrirt, engt ein und versetzt mit Salzsäure im Ueberschuss. Ein Theil der Vanillinessigsäure scheidet sich ab; der Rest wird der Flüssigkeit durch Aether entzogen.

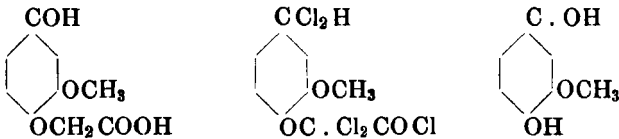
Vanillinessigsäure bildet, aus Alkohol krystallisirt, weisse Krystalle vom Schmp. 188—190°. Sie ist in warmem Wasser löslich, löst sich in Alkohol und den meisten gebräuchlichen Solventien. Dieselbe ist identisch mit der in diesen Berichten 19, 3055 beschriebenen Aldehydsäure<sup>1)</sup>. Als solche bildet sie Salze, welche Kohlensäure intact lässt, und eine weisse Bisulfitverbindung.

<sup>1)</sup> Erhalten aus Vanillin und Monochloressigsäure.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente C 57.14                    H 4.77.  
 Gef.    »            » 57.5                                » 4.5.

Wird 1 Th. dieser Vanillinessigsäure mit 2 Th. Phosphorpentachlorid auf 130° bis zu ganzer Verflüssigung erwärmt, und wirft man nachher in kochendes Wasser, so extrahirt Aether aus der Lösung Vanillin, welches durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten charakterisirt wurde. Daneben scheint sich Trichloressigsäure und Kohlensäure gebildet zu haben. Die Reaction verläuft wahrscheinlich folgendermaassen:



Salzsäure greift unter 180° die Vanillinessigsäure wenig an und wirkt bei 210° verharzend neben wenig Vanillinbildung ein.

Klingenthal, Laboratorium der Farbenfabriken A. Oesinger & Co.  
 und Mülhausen, Chemieschule.

### 385. R. J. Knoll und Paul Cohn: Ueber Naphtylindoxazen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr.  
 Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor kurzer Zeit haben wir über die Darstellung des *o*-Bromphenylnaphtylketons berichtet <sup>1)</sup>. Dasselbe wurde durch Condensation von *o*-Brombenzoylchlorid und Naphtalin mit Hülfe von frisch bereitetem Aluminiumchlorid als ein schön krystallisirender Körper vom Schmp. 89° erhalten. Es trat an uns die Aufgabe heran, dieses Keton in das entsprechende Oxim überzuführen. Mehrere Versuche zeigten, dass die Oximierung äusserst schwierig vor sich geht. Als das relativ beste Verfahren wurde noch jenes erkannt, wo das Keton mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat, Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure in einer Druckflache 196 Stunden am Wasserbade erhitzt wurde. Der Kolbeninhalt besteht trotz der langen Zeit des Erhitzens aus viel unverändertem Keton und kleinen Mengen des Oxims. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol kann das bei weitem niedriger schmelzende und löslichere Keton von dem

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte, Februar 1895.