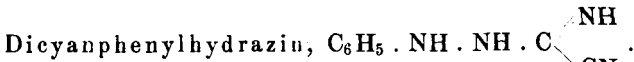


Analyse: Ber. für $C_7H_5ClN_3S$.

Procente: C 41.72, H 3.97, Cl 17.58, S 15.88.

Gef. » » 42.05, » 4.29, » 17.68, » 15.70.

Imidocyanid der Benzolhydrazocarbonsäure:



Wird das Imidocyanid der Benzoldiazocarbonsäure (Diazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff) mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung reducirt, das gelöste Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und unter Zusatz von Thierkohle abgedampft, so erhält man das von E. Fischer entdeckte Dicyanphenylhydrazin vom Schmp. 165° mit allen vom Entdecker angegebenen Eigenschaften. Nur krystallisirte es nicht in Form von Blättchen, sondern von Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_4$.

Procente: C 60.0, H 5.0, N 35.0.

Gef. » » 59.7, » 5.2, » 34.7.

425. Carl Hell: Ueber Eugenolderivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Schon im Jahre 1885 hatten Chasanowitz und ich¹⁾ durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Eugenol eine feste krystallisirte Verbindung erhalten, welche sich als Dibromeugenoldibromid, $C_6HBr_2(OH)(OCH_3)C_3H_5Br_2$ erwies und aus welchem durch Zinkstaub das ebenfalls leicht krystallisirende Dibromeugenol, $C_6HBr_2(OH)(OCH_3)C_3H_5$ erhalten werden konnte. v. Boyen²⁾, welcher darauf im hiesigen Laboratorium die erhaltenen Producte eingehender untersuchte, fand, dass so lange die beiden Bromatome in der Seitenkette zugegen sind, es unmöglich ist, den Hydroxylwasserstoff durch Metalle zu ersetzen, sondern dass bei der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak unter Abspaltung von Bromwasserstoff wenig einladende gelblich bis braungefärbte indifferente Condensationsproducte entstehen, deren Reinigung und Trennung nicht gelang, und zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte auch H. Gussmann³⁾, welcher die v. Boyen'schen Versuche in meinem Laboratorium wiederholte. Nimmt man dagegen die beiden Bromatome der Seitenkette durch Zinkstaub hinweg, so tritt wieder der Phenolcharakter des Eugenols deutlich hervor, und es macht dann keine

¹⁾ Diese Berichte 18, 823.

²⁾ Diese Berichte 21, 1393.

³⁾ Inaug.-Diss., Erlangen 1893.

Schwierigkeiten mehr, Salze, Aether und sonstige Derivate darzustellen. Durch Anlagerung von Brom an den Methyläther des Dibromeugenols gelang es auch, das Dibromid desselben, $C_6HBr_2(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$, welches aus dem Dibromeugenoldibromid wegen des oben erwähnten Verhalten gegen Alkalien nicht darzustellen ist, zu erhalten.

Der Dibromeugenolmethyläther, den schon v. Boyen als einen schwierig krystallisirbaren, schon bei Handwärme schmelzenden Körper beschrieb, bildet sich leicht, wenn man das Dibromeugenol in überschüssiger, wässriger Natronlauge löst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Ueberschusses von Jodmethyl wird der abgeschiedene zu Boden sinkende Methyläther getrennt, mit Wasser gewaschen und in die Kälte gestellt. Nach mehrstündigem Stehen erstarrte das hellgelbe, klare Oel zu einem krystallinischen Kuchen, der durch Pressen zwischen kalten Papierlagen von öligen Beimengungen getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Er bildet so fast weisse, spießige Krystallblätter, welche schon bei 29.5° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich sind:

Analyse: Ber. Proc.: Br 47.61, C 39.28, H 3.57.

Gef. » » 47.44, » 39.11, » 3.77.

Lässt man zu einer Lösung von 30 g Dibromeugenolmethyläther in ca. 50 g absolutem Aether langsam und unter guter Abkühlung 5 ccm Brom hinzutropfen, und lässt dann den Aether am zweckmässigsten unter Mitwirkung einer Wasserstrahlpumpen rasch verdunsten, so hinterbleibt ein weisser krystallinischer Rückstand, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 65° erhalten werden kann, und aus reinem

Dibromeugenolmethylätherdibromid,



besteht, wie die folgenden analytischen Resultate ergeben:

Analyse: Ber. Proc.: Br 64.52, C 26.64, H 2.42.

Gef. » » 64.35, » 26.57, » 2.60.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Petroläther.

Es ist wesentlich bei der Darstellung des Dibromids von reinem krystallisirtem Dibromeugenolmethyläther auszugehen. Wendet man das bei der Darstellung des Methyläthers zunächst entstehende rohe Oel an, so erhält man beim Bromiren eine zähe Masse, die erst nach und nach erstarrt und aus der erst nach 10—12 maligem Umkrystallisiren aus Alkohol reine Krystalle des Dibromids erhalten werden konnten.

Während bei der Einwirkung des Broms auf Eugenol immer als Hauptproduct das Dibromeugenoldibromid resultirt, und es nicht möglich war, bei geringer bemessenem Bromzusatz ein Monobromeugenoldibromid oder gar das unsubstituirte Eugenoldibromid zu erhalten, lässt sich, wenn man von dem Methyläther des Eugenols ausgeht, wie dies auch schon Wassermann¹⁾ bei dem Aethyläther des Eugenols constatirte, ohne Schwierigkeit das

Monobromeugenolmethylätherdibromid,



erhalten.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 50 g Methyleugenol in 100 g absolutem Aether gelöst und unter Abkühlung mit Eis 2 Mol. Brom (auf 50 g Methyleugenol ca. 30 ccm Brom) langsam eingetröpfelt. Nachdem die ganze Menge des Broms eingetragen ist, während dessen sich nach einiger Zeit die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar macht, wird die rothe rauchende Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und zum Verdunsten des Aethers hingestellt, oder man verbindet noch zweckmässiger das Kölbchen, in dem die Reaction ausgeführt wurde, mit der Wasserstrahlpumpe und bringt durch Evacuiren den Aether zu raschem Verdunsten bei niederer Temperatur.

Nicht rathsam ist es dagegen, das Verdunsten auf dem Wasserbade vorzunehmen, da hierbei eine zähe Masse hinterbleibt, die nicht oder nur ungemein schwer krystallisirt, offenbar weil durch die Erwärmung weitergehende Umsetzungen stattfinden. Nimmt man jedoch das Verdunsten bei möglichst niederer Temperatur vor und vermeidet man durch sehr langsames Zutropfeln des Broms in die gutgekühlte Aetherlösung eine stärkere Erwärmung, so bleibt eine gelbe Krystallmasse zurück, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form glänzender weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 77° erhalten werden kann, und nach den Resultaten der Analyse:

Analyse: Ber. Procente: Br 57.55, C 31.65, H 3.11.
Gef. » » 57.31, » 31.27, » 3.25.

aus dem Dibromid des Monobromeugenolmethyläthers besteht.

Durch Behandeln desselben mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung lässt es sich leicht unter Wegnahme von 2 Bromatomen in den Monobromeugenolmethyläther, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5$, überführen, ein farbloses aromatisch riechendes Oel, das unter 40 mm Druck gegen 185° unzersetzt destillirt, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Analyse: Ber. Procente: Br 31.12, C 51.36, H 5.05.
Gef. » » 30.94, » 50.98, » 5.20.

¹⁾ Ann. d. Chem. 179, 384.

Versuche das Methyleugenol durch Anwendung einer grösseren Brommenge aber unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen in das Dibrommethyleugenoldibromid zu verwandeln, ergaben ein negatives Resultat. In dem nach dem Verdunsten des Aethers, Bromwasserstoffs und Broms zurückbleibenden Product, konnte nach dem Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol immer nur das Monobrommethyleugenoldibromid abgeschieden werden.

Während somit aus dem freien Eugenol bei vorsichtigem Zutropfeln von Brom auch bei unzureichendem Bromzusatz fast ausschliesslich das Dibromeugenoldibromid entsteht, ist aus dem Methyläther des Eugenols auch bei überschüssigem Brom nur das Dibromid eines Monobromsubstitutionsproductes zu erhalten, eine Bestätigung des bekannten Einflusses, den eine vorhandene freie Hydroxylgruppe auf die Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern ausübt.

In Gemeinschaft mit E. Anwandter¹⁾ versuchte ich noch in dem Dibromeugenoldibromid das letzte Wasserstoffatom im aromatischen Kern gleichfalls durch Brom zu ersetzen. Erhitzt man Dibromeugenoldibromid mit 1 Mol. Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so giebt sich nach 4stündiger Einwirkung ein starker Druck und Entweichen von Bromwasserstoff zu erkennen. Der Röhreninhalt bildet dann einen festen amorphen durch beigemengtes Brom röthlich gefärbten Körper, der sich leicht in heissem Alkohol, noch leichter in Eisessig und Aether, sowie in Chloroform, dagegen kaum in Petroläther löst, und den im krystallisirten Zustande zu erhalten uns bis jetzt nicht möglich gewesen ist.

Zwei Brombestimmungen ergaben 70.66 und 70.67 pCt. Br statt 71.30 pCt. Br.

Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung, die unter lebhafter Wärmeentwicklung und Aufkochen des Lösungsmittels von statten geht und wobei die ursprüngliche gelbe Lösung ein fast tintenartiges Aussehen annimmt, wird ein dunkelbraunes schmieriges Product erhalten, das sich in Alkalien löst, und durch Säuren wieder unverändert gefällt wird; auch in Alkohol, Aether und Eisessig löst es sich leicht, scheidet sich jedoch beim Verdunsten wieder schmierig ab. Wird es in viel siedendem Alkohol gelöst und dann soviel Wasser hinzugefügt, dass sich die Lösung gerade zu trüben beginnt, dann wieder erhitzt und stehen gelassen, so erhält man vereinzelte lange weisse Nadeln. Am besten führt noch die Behandlung mit siedendem Petroläther zum Ziel. Die siedend heisse Lösung scheidet zunächst beim Erkalten ein braun gefärbtes Oel aus, während aus der abgessenen nun viel heller gefärbten Flüssigkeit beim Verdunsten

¹⁾ Inauguraldissertation, Erlangen 1887.

ein Oel, untermengt mit Krystallen sich abschied, die bei 74° schmolzen, beim Umkrystallisiren aber leicht wieder öligen Charakter annahmen. Ob hier zwei verschiedene Modificationen oder nur Ueberschmelzungserscheinungen vorliegen, konnte bei der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht entschieden werden. Zu einer Analyse der Krystalle reichte das Material nicht aus, mit der öligen Modification wurde dagegen eine Brombestimmung ausgeführt; sie ergab:

56.0 statt 59.8 pCt. Brom.

Bessere Resultate erhielten wir bei der Darstellung eines Acetylproducts. Wird das feste Tribromeugenoldibromid am Rückflusskühler mit überschüssigem Acetylchlorid erhitzt, so löst es sich unter lebhafter Salzsäureentwicklung auf. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen schied sich ölig ab, erstarrte jedoch beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen Masse, die aus Aether in schneeweißen Krystallen, kurze Nadeln oder Blättchen, aus Chloroform in warzenförmigen Aggregaten erhalten werden kann, und die den Schmelzpunkt 137° besitzen.

Auch die Analyse lieferte zufriedenstellende Resultate:

Ber. Procenta: Br 66.3, C 23.9, H 1.8.

Gef. » » 65.7, » 24.5, » 1.8.

Die Acetylverbindung des Tribromeugenols, $C_6Br_3(OCH_3)(OC_2H_5O).C_3H_5$ lässt sich ebenfalls krystallisirt erhalten, doch tritt auch hier wieder die Erscheinung auf, dass beim Umkrystallisiren aus Petroläther immer wieder ölige Producte erhalten werden.

Weniger gute Erfahrungen machten wir bei der Darstellung der Benzoylverbindungen. Benzoylchlorid wirkt zwar, wenn auch etwas träger, gleichfalls auf das Tribromeugenol wie auf dessen Dibromid ein, aber die gebildeten Benzoylderivate konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Auch die Bromderivate des Aethyleugenols wurden von Anwandter in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Dieselben lassen sich in ganz analoger Weise wie die Methylderivate erhalten.

Das Dibromäthyleugenol, $CHBr_2(OCH_3)(OC_2H_5)C_3H_5$ stellt ein hellgelbes durchsichtiges in Aether und Alkohol leicht lösliches Oel dar, das bei längerem Stehen in der Winterkälte erstarrt, und weisse, schon bei 20° schmelzende Krystalle bildet. Es verbindet sich leicht mit zwei Atomen Brom zu einem syrpförmigen, trotz aller Mühe nicht krystallisirt zu erhaltenden Additionsproduct. Durch Einwirkung von essigsäurem Kali auf die alkoholische Lösung der Dibromide der gebromten Methyl- und Aethyläther des Eugenols gelang es, ein Bromatom durch den Essigsäurerest zu ersetzen, und ölige nicht krystallisirende Producte zu erhalten.

Das aus dem Dibrommethyleneugenoldibromid erhaltene Acetat, $\text{CHBr}_2(\text{OCH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}(\text{OCOCH}_3)$ gab bei zwei Brombestimmungen 50.74 und 50.76 pCt. statt 50.92 pCt. Br. Wird dieses Acetat mit Chromsäure in Eisessig oxydirt, so findet eine energische Einwirkung statt, wobei neben einer geringen Menge einer beim Behandeln des Reactionsproductes mit Sodalösung in Lösung gehenden Säure, als Hauptproduct ein fester gelblichweisser, durch Umkrystallisiren aus Aether in verfilzten weissen Nadeln zu erhaltender Körper vom Schmelzpunkt 122° sich bildet, in welchem wir anfänglich eine krystallisirte Modification des öligen Acetats, mit dem er in der empirischen Zusammensetzung nahe übereinstimmt, vermutheten, der aber, wie es weitere Untersuchungen von H. Gussmann, auf die wir noch an anderer Stelle zurückkommen werden, ergaben, aus dem Aldehyd der Dibromdimethylprotocatechusäure (Dibromveratrumaldehyd) besteht. Analyse:

		Es verlangen die Formeln	
		$\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OCH}_3)_2\text{CHO}$	$\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$
Br	50.8	49.4	50.5 pCt.
C	33.3	33.3	32.9 «
H	2.8	2.5	3.2 «

Von besonderem Interesse waren auch die schon von v. Boyen unternommenen, ausführlicher von Anwandter und namentlich von Gussmann ausgeführten Oxydationen der gebromten Aether des Eugenols mit Chamäleon in alkalischer Lösung, wobei gebromte Veratrumensäuren bezw. gebromte Aethylmethylprotocatechusäuren erhalten wurden. Anwandter untersuchte die Dibromdimethylätherprotocatechusäure, $\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$, Blätter oder Schuppen (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 181° und eine Reihe ihrer Salze Ag-, Cu-, Zn-, Ba-, Ca-Salz, sowie die Dibrommethyläthylätherprotocatechusäure, $\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OCH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{COOH}$ eine ähnlich aussehende Verbindung, nur vom etwas niedrigeren Schmelzpunkt $171\text{--}172^\circ$ und ihre Salze näher.

H. Gussmann stellte noch weitere Derivate dieser Säuren her und dehnte seine Untersuchungen auch noch auf die Monobromdimethylätherprotocatechusäure (Monobromveratrumensäure), $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$ und deren wichtigste Derivate aus. Auf diese Untersuchungen werde ich in nächster Zeit zurückkommen.

Stuttgart, August 1895.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie.