

**426. Carl Hell und B. Portmann: Ueber Derivate des Isoeugenols.**

(Eingegangen am 13. August.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Resultate über Bromderivate des Eugenols einerseits, als auch das an anderer Stelle<sup>1)</sup> schon besprochene Verhalten des Anethols gegen Brom und die daraus erhaltenen Derivate, zu denen inzwischen noch weitere interessante Verbindungen hinzugetreten sind, andererseits, liessen es in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, analoge Versuche mit dem Isoeugenol anzustellen.

Zur Darstellung des Isoeugenols wurde die Vorschrift von Tiemann<sup>2)</sup> befolgt. 12.5 Th. Kalihydrat wurden in 18 Th. Amylalkohol gelöst, das ungelöste Kaliumcarbonat entfernt und nun die Lösung mit 5 Th. Eugenol während 25 Stunden im Oelbad auf 130—140° erhitzt. Hierauf wurde der Amylalkohol durch Wasserdampf abgetrieben und nach Abscheidung mit verdünnter Säure das Isoeugenol ebenfalls im Wasserdampfstrom destillirt, was ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, da das Oel sich nur schwierig mit Wasser überreiben lässt. Das übergegangene Oel hatte den Siedep. 261—262°.

Bei der Bromirung des Isoeugenols wurde zuerst die Vorschrift, wie sie Hell und Chasanowitz<sup>3)</sup> für das Eugenol angeben, innegehalten. Es zeigte sich hierbei, dass in noch höherem Grade als bei dem Eugenol jede Erwärmung während und nach der Bromirung vermieden werden muss und dass gleichfalls jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen ist, wenn das Product krystallinisch erstarren soll.

10 g Isoeugenol wurden in ebenso viel absolutem Aether gelöst und tropfenweise unter starker Kühlung durch Wasser 10 ccm Brom eingetragen. Das Kölbchen, in welchem die Bromirung vorgenommen wurde, wurde mittels der Wasserstrahlpumpe evacuirt, die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene halb feste Masse abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen, wodurch ein ziemlich weisses Product erhalten wurde.

Oder man kann auch den Inhalt des Kölbchen, nachdem das Brom eingetragen ist, mit Petroläther versetzen, wobei sich zwei Schichten bilden, von denen die untere nach längerem Schütteln zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Da bei allen diesen Bromirungen die erhaltenen Producte stets von überschüssigem Brom stark verunreinigt waren, wurde die Brommenge vermindert und nur 2 Mol. Brom, die zur Bildung eines Monobromdibromids ausreichen, in Anwendung gebracht. Hierbei

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (II) 51, 422.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2871.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 123.

zeigte sich, dass das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Product noch leichter erstarrte und viel reiner und fester war, als das mit 3 Mol. Brom erhaltene.

Beide Producte schmolzen, aus wenig Eisessig umkrystallisirt, bei derselben Temperatur 138—139<sup>o</sup> und gaben auch bei der Analyse denselben Bromgehalt:

Product mit 3 Mol. Brom (vermeintliches Dibromdibromid)	Product mit 2 Mol. Brom (Monobromdibromid)
59.7 und 59.4 pCt. Br	59.65 pCt. Br

Die Verbindung  $C_6H_2Br(OCH_3)OHC_3H_5Br_2$  verlangt 59.85 pCt. Brom.

Es ist dieser Unterschied im Verhalten des Eugenols und Isoeugenols gegen Brom sehr bemerkenswerth. Während aus dem Eugenol auch bei ungenügendem Bromzusatz immer nur das Dibrom-eugenoldibromid erhalten werden konnte, lässt sich das Isoeugenol auch, wenn überschüssiges Brom vorhanden ist, unter gleichen Bedingungen bei niederer Temperatur nicht weiter als bis zu einem Monobromisoeugenoldibromid bromiren. Es zeigt dieses Verhalten, dass nicht blos die freie Hydroxylgruppe, sondern auch die Constitution der Allylgruppe bezw. die mehr oder weniger grosse Nähe, welche die Bromatome bei ihrer Anlagerung an die Seitenkette durch deren verschiedene Constitution in Bezug auf den aromatischen Kern erfahren, ebenfalls von Einfluss auf den Substitutionsvorgang im Kern selber ist.

Bei dem Isoeugenol ist es sogar möglich, durch Anwendung von nur 1 Mol. Brom und möglichst vorsichtigen Zusatz desselben die Bromwasserstoffentwicklung ganz zu vermeiden, und ein festes, krystallisirtes, reines Dibromadditionsproduct zu erhalten, das sich jedoch sehr veränderlich erwies, und an der Luft alle möglichen violetten bis dunkelblauen Färbungen annahm. Aus diesem Grunde ist es auch schwer zu krystallisiren. Aus Alkohol und Aether schied es sich meistens als Oel ab, aus Petroläther konnte es in weissen Krystallen erhalten werden, die sich aber auch wieder nach ganz kurzer Zeit violett färbten. Eine vorläufige Schmelzpunktsbestimmung ergab 86—87<sup>o</sup>.

Bei weitem weniger veränderliche Producte konnten aus dem Aethyl- und Methyläther des Isoeugenols erhalten werden, weshalb wir zunächst unsere Untersuchungen in dieser Richtung beschränkten. Wir behalten uns jedoch vor, auf die Derivate des freien Isoeugenols bei gelegener Zeit zurückzukommen.

Zur Darstellung des Isoeugenolmethyläthers wurde nach der Vorschrift von Eykman<sup>1)</sup> verfahren. Die Umwandlung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 860.

Methyleugenols in Methylisoeugenol geht nach der Angabe von Eykman glatt von statten, was von uns bestätigt werden konnte. 100 g Methyleugenol, 350 g Alkohol und 240 g Kalihydrat wurden 24 Stunden im Wasserbad erhitzt, der Alkohol nach Zusatz von Wasser abdestillirt, und dadurch der Aether völlig abgeschieden. Bildet ein farbloses Oel, das bei 263° siedet.

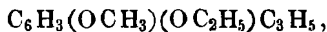
Beim Zusammenbringen mit Brom entsteht das schon von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> dargestellte, aber nicht weiter untersuchte

Isomethyleugenoldibromid,  $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$ .

Die beiden Forscher schreiben dabei Anwendung einer starken Kältemischung und 6fache Verdünnung mit Eiteläther und Entfärbung mit schwefliger Säure vor. Wir haben die Darstellung wesentlich vereinfacht, indem wir uns an das bei der Darstellung des Isoeugenoldibromids benutzte Verfahren hielten. Als Kühlungsmittel genügt kaltes Wasser. 5 g Methylisoeugenol wurden in 5 g Aether gelöst und tropfenweise Brom eingetragen. Schon gegen Ende der Bromirung scheidet sich das Bromid schön weiss ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Aether und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt, wie Ciamician und Silber angeben, bei 101°.

Bromgehalt: Gef. 47.25, ber. 47.33 pCt.

Noch leichter und reiner wegen des festen leicht krystallisirbaren Charakters lässt sich das Aethylisoeugenol,



in ganz analoger Weise wie der Methyläther erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle konnte es in schön perlmutterglänzenden weissen Blättchen erhalten werden, welche, wie Eykman angiebt, bei 63° schmelzen.

Zur Darstellung des Dibromids wurden 10 g des Aethylisoeugenols in Aether gelöst und tropfenweise die für ein Dibromid berechnete Menge Brom eingetragen. Schon während des Bromirens machte sich eine Abscheidung von weissen Krystallen geltend. Das Dibromid ist leicht löslich in Aether, Petroläther, Alkohol und Eisessig und wurde aus letzterem umkrystallisirt. Schmp. 101—104°.

Bromgehalt: Gef. 45.37 und 45.38, ber. 45.45 pCt.

Bei den Bromiden des Eugenols wurde hervorgehoben, dass die in der Seitenkette angelagerten Bromatome leicht durch Zinkstaub wieder beseitigt werden können. Als versucht wurde, in analoger Weise auch bei dem Monobromisoeugenoldibromid und den Dibromiden der Isoeugenoläther die gleiche Reduction in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub vorzunehmen, zeigte sich, dass hier nicht die geringste

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1167.

Einwirkung sich zu erkennen gab, was wieder als ein höchst charakteristischer Unterschied zwischen Eugenol und Isoeugenol vermerkt zu werden verdient.

In besonders charakteristischer Weise äusserte sich aber das Verhalten der Dibromide des Isoeugenols und seiner Aether gegen die Einwirkung von Natriumäthylalkoholat. Wir haben diese Reaction besonders eingehend bei dem Isoeugenoläthylätherdibromid untersucht, und theilen in Nachstehendem unsere hierbei gefundenen Resultate mit.

Wird das Dibromid des Isoeugenoläthyläthers in Alkohol gelöst und einige Zeit mit überschüssigem Natriumäthylat gekocht bis keine Abscheidung von Bromnatrium sich mehr bemerkbar macht, so erhält man nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, das sich unter vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung destilliren lässt. Unter 16 mm Druck geht es bei 177.5 constant über. Bei der ersten Destillation ist das Destillat ganz farblos, bei wiederholter Rectification färbt sich das Destillat, ohne dass der Siedepunkt sich ändert, gelblich und nimmt einen eigenthümlichen acetalartigen Geruch an. Das spec. Gewicht wurde bei 20°  $d_{20} = 1.039$  bestimmt.

Analyse: Procente: C 70.80 und 71.08.  
 »            »            H 8.60   »   8.80.

Diese Resultate stimmen am besten mit einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH : C(OC_2H_5).CH_3$ , welche 71.1 pCt. C und 8.5 pCt. H fordert, überein.

Die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Dibromid hätte somit in der Weise stattgefunden, dass eines der Bromatome in Verbindung mit Wasserstoff als Bromwasserstoff abgespalten, das andere dagegen durch Aethoxyl ersetzt worden wäre. Ganz sonderbar verhält sich dieses Oel, wenn es in dünner Schicht der Luft des Laboratoriums ausgesetzt wird, indem es in grosse farblose, durchsichtige tafelförmige Krystalle umgewandelt wird, während es im verschlossenen Gefäss auch in Berührung mit reinem Wasser sich nicht weiter verändert und insbesondere seine flüssige Beschaffenheit beibehält.

Man kann diese Umwandlung rasch in wenigen Minuten herbeiführen, wenn man das Oel mit verdünnten Säuren, Salz- oder Salpetersäure, zusammenbringt. Unter deutlich wahrnehmbarer beträchtlicher Erwärmung geht dann die Umwandlung in die feste Verbindung vor sich.

Das feste Product kann leicht aus Alkohol umkrystallisirt und so ganz rein erhalten werden. Es schmilzt zwischen 56 und 57°.

Analyse: Procente: C 69.61 und 69.22.  
 »            •            H 7.48   »   7.75.

Diese Resultate stimmen am besten auf eine Verbindung  $C_5H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH : C(OH).CH_3$ , welche 69.23 pCt. C und 7.69 pCt. H verlangt.

Die Umwandlung des Oels in das feste Product würde somit in einer Abspaltung von Alkohol und Eintritt von Wasser bestehen, und in der That gelingt es leicht, die Abspaltung des Alkohols experimentell nachzuweisen. Bringt man einige Gramme des Oels in einem verschlossenen Gefäss mit verdünnter Salzsäure zusammen, und destillirt die von dem fest gewordenen Product abgeessene Flüssigkeit theilweise ab, so lässt sich in dem ersten Destillat der Alkohol durch kohlen-saures Kali in Substanz als Oelschicht abscheiden und durch den Geruch, sowie durch die Aldehyd, Jodoform- und Essigesterreaction als solcher aufs Unzweideutigste constatiren.

In der ganz gleichen Weise verlief die Einwirkung des Alkoholats auf das Methylisoeugenoldibromid. Beim Versetzen der beiden Substanzen machte sich unter stürmischer Reaction und Erwärmung eine Abscheidung von Bromnatrium bemerkbar. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Wasser ausgeschiedene Oel siedet unter 15 mm Druck bei 192—193°. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt es sich nicht ohne erhebliche Verluste destilliren. Ein grosser Theil ging bei 285 bis 290° über. Bei der Analyse ergab sich ein geringer Bromgehalt, der jedenfalls davon herrührt, dass demselben ein im Kern bromirtes Derivat beigemischt war.

Das Oel wurde nun ebenfalls mit verdünnten Säuren zusammengebracht, worauf starke Erwärmung eintrat. In ganz kurzer Zeit war die Masse fest. Es bildeten sich grosse, hübsch ausgebildete Krystalle, die oft mehrere Millimeter gross wurden. Der Körper löst sich leicht in Petroläther, Aether, Alkohol und wurde aus letzterem umkrystallisirt. Schmelzpunkt 58—59°. Der Körper zeigte auch jetzt noch geringe Spuren von Brom.

Analyse: Procente: C 68.8 und 69.1.

» » H 8.1 » 7.9.

Die Formel  $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH : C(OH)CH_3$ , verlangt 68.04 pCt. C und 7.21 pCt. H.

Die Resultate stimmen hier nicht so gut mit der Formel überein wie bei dem Aethylderivat, was jedoch darauf zurückzuführen sein dürfte, dass wie schon Eykman beobachtete bei der Methylierung des Eugenols auch eine theilweise Methylierung im Kern stattfindet.

Ganz ähnliche Resultate wurden auch von A. Hollenberg in meinem Laboratorium bei dem Monobromanetholdibromid und Anetholdibromid erhalten, die bei der Behandlung mit Natriumäthylat ölige, leicht destillirbare Aether lieferten, und die beim Stehen oder Behandeln mit Säuren oder säurehaltigem Alkohol in feste krystallisirbare Körper sich verwandelten. Wir beabsichtigen diese Reaction auch noch bei anderen Allylderivaten des Benzols zu verfolgen und behalten uns namentlich vor, das Studium dieser höchst sonder-

baren hydrolytischen Prozesse — dass die Verseifung eines Aethers durch verdünnte Säuren so vollständig schon in der Kälte stattfindet, ist unseres Wissens bis jetzt noch nirgends nachgewiesen — fortzusetzen.

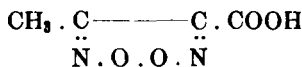
Stuttgart, August 1895.

Techn. Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

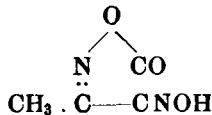
**427. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Constitution eines Oxydationproductes des Oximidomethylisoxazolons.**

(Eingegangen am 15. August.)

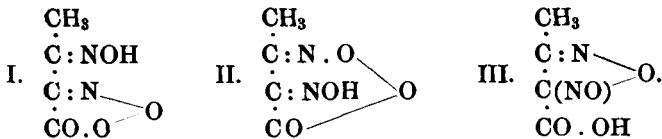
Bei der Behandlung von Oximidomethylisoxazolons,  $C_4H_4N_2O_3$ , mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte entsteht, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, ein Körper von der Formel  $C_4H_4N_2O_4$ , der mit dem von Angeli<sup>2)</sup> aus Diisonitrosoisofrolyperoxyd durch Kaliumpermanganat, und von mir aus diisonitrosobuttersaurem Silber mittels Salpetersäure erhaltenen Producte isomer ist. Angeli schrieb letzterem auf Grund seiner Untersuchungen die Formel



zu, deren Richtigkeit ich durch die Oxydation von diisonitrosobuttersaurem Silber bestätigen konnte. Diese Formel kann daher für die neue isomere Verbindung nicht in Frage kommen. Von anderen Constitutionsformeln, die man sich durch Eintritt von einem Atom Sauerstoff in das Molekül des Oximidomethylisoxazolons:



denken könnte, wären folgende zu berücksichtigen:



Die erste erscheint von vornherein sehr unwahrscheinlich, da man dabei einige Wanderungen und Umlagerungen einzelner Atome und Gruppen annehmen müsste, und ausserdem die den Oximen zukommende Eigenschaft mit Acetylchlorid Verbindungen einzugehen

<sup>1)</sup> Dissertation Leipzig 1894.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 593.