

Wir wollen nun zum Schlusse nicht unerwähnt lassen, daß wir auch andere aliphatische Aldehyde in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben. Die Arbeiten werden in der angegebenen Richtung fortgesetzt.

### 233. L. Balbiano: Über die Scheidung von Allyl- und Propenylverbindungen in ätherischen Ölen.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium des K. Polytechnikums Turin.]

(Eingegangen am 26. März 1909.)

In einer Mitteilung im vorjährigen Jahrgang der »Berichte«<sup>1)</sup> macht F. W. Semmler gelegentlich einer Untersuchung über Elemicin und Isoelemicin die Bemerkung, daß es bisher den Chemikern, welche sich mit der direkten Untersuchung der ätherischen Öle, einer doch theoretisch und technisch sehr wichtigen Gruppe der organischen Chemie, beschäftigen, an einem sicheren Merkmal fehlt, das gestattet, die Bestandteile, die das Radikal »C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>« enthalten, in ihren zwei strukturisomeren Formen, den »Allyl«- und »Propenyl«-Isomeren, zu erkennen und von einander zu scheiden. Denselben Mangel empfindet H. Thoms<sup>2)</sup> in seiner wertvollen Arbeit über französisches Petersilienöl. Er zählt alle Reaktionen und physikochemischen Konstanten auf, welche zur Unterscheidung der Isomerie der beiden Radikale »C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>« vorgeschlagen worden sind, aber übersieht dabei ganz und gar die Reaktion, die für diese Unterscheidung einzig und allein als sicher in Betracht kommt. Den beiden deutschen Chemikern scheint eben vollständig die zusammenfassende Mitteilung, die ich im Jahre 1905 in diesen Berichten<sup>3)</sup>, in demselben Jahre ausführlich in den *Atti della R. Accademia dei Lincei*<sup>4)</sup> und ein Jahr darauf in der *Gazzetta chimica Italiana*<sup>5)</sup> veröffentlicht habe, bei der Abfassung ihrer oben zitierten Abhandlungen entgangen zu sein<sup>6)</sup>. Von dieser Arbeit haben die deutschen, französischen und englischen Zeitschriften ausführliche Referate gebracht; auch wurde die von mir aufgefundeue charakteri-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2183 [1908].      <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2753 [1908].

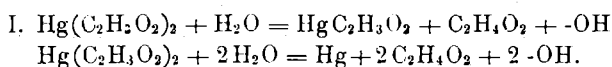
<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 3575 [1903].      <sup>4)</sup> *Atti R. Accad. Lincei* **1905**.

<sup>5)</sup> *Gazz. chim. Ital.* **36**, 237 [1906].

<sup>6)</sup> In einer späteren Mitteilung (diese Berichte **41**, 2751 [1908]) zitieren indes Semmler und Bartelt meine Untersuchung.

stische Reaktion in Lehrbücher der organischen Chemie aufgenommen, so z. B. in den »Richter-Anschütz«<sup>1)</sup>.

Meine Reaktion beruht bekanntlich auf der Einwirkung der kalt gesättigten wäßrigen Lösung von Mercuriacetat auf die beiden Reihen von Isomeren. Während die Allylverbindungen mit Mercuriacetat das Acetomercuriadditionsprodukt  $R.C_3H_5 \left\langle \begin{array}{l} HgC_2H_3O_2 \\ OH \end{array} \right.$  geben, liefern die Propenylverbindungen die entsprechenden Glykole, indem sie das Mercuriacetat zur entsprechenden Mercurioverbindung oder aber auch zu Quecksilber reduzieren, entsprechend dem folgenden Reaktionsschema:



In der erwähnten Arbeit gab ich auch eine praktische Methode zur Ausführung der Reaktionen, die sich wegen ihres schnellen Verlaufs in vielen Fällen sogar zu Vorlesungsversuchen eignet.

Ich habe nun festzustellen gesucht, ob diese beiden Reaktionen zur Trennung der beiden isomeren Reihen dienen könnten, und der Versuch hat mir gezeigt, daß, wenn man auf eine Mischung von Propenyl- und Allylverbindungen eine bestimmte Menge einer Mercuriacetatlösung einwirken läßt, ausschließlich die Acetomercuriverbindung des Allylderivates entsteht, während das Propenylderivat unverändert bleibt, so daß man es, da es in Äther löslich und bei der Destillation mit Wasserdampf flüchtig ist, abscheiden kann; denn die Acetomercuriverbindung des Allylderivates ist in Äther praktisch unlöslich und läßt sich nicht mit Wasserdampf übertreiben. Mit Zink und Natronlauge entwickelter Wasserstoff setzt aus der Acetomercuriverbindung das Allylderivat in Freiheit, das dann, zumeist durch Destillation im Wasserdampfstrom, wiedergewonnen werden kann.

Die Ausführung der Scheidungs-methode ist höchst einfach. Äquimolekulare Mengen der Allyl- und Propenylverbindungen werden in der 10–12-fachen Menge Äther gelöst und mit einer Lösung von Mercuriacetat 1:4, die ein Molekulargewicht des trocknen Salzes gelöst enthält, behandelt. Man läßt alsdann in einer zugekorkten Flasche ruhig bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen, dekantiert darauf und filtriert die ätherische Lösung. Den wäßrigen Anteil, der klar sein kann oder aber die Acetomercuriverbindung des Allylderivates suspendiert enthält, wenn diese unlöslich in Wasser ist, extra-

<sup>1)</sup> Richter-Anschütz, Lehrbuch der Organischen Chemie 1905, Bd. 2, S. 347.

hiert man ein zweites Mal mit der gleichen Gewichtsmenge Äther. Die beiden vereinigten Ätherauszüge wäscht man mit Natriumcarbonat und Wasser, destilliert den Äther ab und reinigt den Rückstand, je nach seinen Eigenschaften, durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Destillation im Wasserdampfstrom. Nach Verjagen des Äthers auf dem Wasserbade behandelt man den wäßrigen Anteil mit gewöhnlichem käuflichem Natriumhydroxyd, dessen Menge von der angewandten organischen Verbindung abhängt (auf 5 g der Verbindung 10–12 g Natron in käuflichem Alkohol), fügt ein Gemisch von granuliertem Zink und Zinkpulver im Überschuß hinzu, digeriert das Ganze bei 70–80° in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler und destilliert schließlich nach 8–10 Stunden im Wasserdampfstrom bis zur vollständigen Erschöpfung. Die Allylverbindung geht dabei in das Destillat über, aus dem man sie mit Äther extrahieren kann. Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen erzielte man die folgenden Resultate: Eine Mischung von 5 g Anethol und 5 g Methylchavicol ergab 3.5 g Anethol und 2.5 g Methylchavicol. — Eine Mischung von 5 g Safrol und 5 g Isosafrol ergab 2.82 g Safrol und 3.5 g Isosafrol. — Eine Mischung von 5 g Myristicin und 5 g Isomyristicin ergab 5 g Isomyristicin und 3.6 g Myristicin. — Eine Mischung von 5 g Apiol und 5 g Isoapiol ergab 3.85 g Isapiol und 2.64 g Apiol.

#### Anethol und Methylchavicol.

Das angewandte Anethol war ein Handelsprodukt; das Methylchavicol wurde durch fraktionierte Destillation von Drachenwurzöl gewonnen, und zwar wurde zu den Versuchen der zwischen 214 und 216° siedende Anteil benutzt.

5 g Anethol und 5 g Methylchavicol wurden in 50–60 ccm Äther gelöst und 1 Stunde mit einer Lösung von Mercuriacetat, welche 10.8 g trocknes Salz<sup>1)</sup> in 44–45 ccm Wasser gelöst enthielt, behandelt. Nach 24 Stunden schied sich die Ätherlösung von dem wäßrigen Anteil ab. In letzterem fanden sich weiße Büschel von Mercurioacetat, die sich vielleicht infolge des kleinen Überschusses an angewandtem Mercurisalz gebildet hatten, und es wurde nochmals mit 50–60 ccm Äther behandelt. Die Ätherlösung wurde dann mit Natriumcarbonat bis zum Eintritt einer alkalischen Reaktion gewaschen, darauf mit

<sup>1)</sup> Das Mercuriacetat des Handels enthält schwankende Mengen von Krystall- und beigemischtem Wasser; daher muß man es trocknen, indem man es bis zur Gewichtskonstanz in einem Exsiccator über Schwefelsäure stehen läßt. — Ein Muster aus der Fabrik Kahlbaum verlor dabei 10.18% Wasser; ein anderes aus der Fabrik von Gehe 17.1% Wasser.

Wasser behandelt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Rückstand wog 3.55 g; er destillierte bei 232° und verwandelte sich unter Eiskühlung in eine Masse von Krystallblättchen, welche bei etwa + 20° schmolzen. Die Substanz zeigt also alle Eigenschaften des Anethols.

Die wäßrige Lösung erhitzt man, um den darin gelösten Äther zu vertreiben, auf dem Wasserbade, fügt alsdann 10—12 g Natriumhydroxyd in Stücken und 10—15 g granuliertes Zink, sowie Zinkpulver hinzu und läßt das Ganze 8—10 Stunden im Kolben mit Rückflußkühler unter öfterem Schütteln bei 70—80° auf einander einwirken. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging das Methylchavicol über, das mit Äther extrahiert wurde. Man erhielt so 2.5 g Methylchavicol, das bei 214—215° (Thermometer Anschütz) destillierte und den Refraktionsindex  $n_D^{13} = 1.5258$  (Eykmans  $n_D^{15} = 1.5244$ ) zeigte. — Bei diesem Versuch wurden also 71% des angewandten Anethols und etwa 50% des Methylchavicols wiedererhalten.

#### Safrol und Isosafrol.

5 g Safrol wurden mit 5.5 g Isosafrol — beide Präparate stammten aus der Fabrik Schuchardt — gemischt, in 50—60 cem Äther gelöst und dann mit einer Lösung von 9.2 g trockenem Mercuriacetat in 37—38 cem Wasser behandelt. Nach 20 Minuten schieden sich 3 Schichten ab. Auf dem Boden der Flasche sammelte sich eine etwas gelbliche sirupöse Flüssigkeit, darüber eine wäßrige Zwischenschicht und oben die Ätherlösung. Nach 2-tägigem ruhigem Stehen hatte sich eine kleine Menge Kryställchen der festen Acetomercuriverbindung des Safrols abgeschieden. Man dekantierte die Ätherlösung und extrahierte die wäßrige Lösung samt dem Sirup zum zweiten Male mit dem gleichen Volumen Äther.

Bei der Destillation hinterließ die Ätherlösung einen öligen Rückstand, welcher mit Wasserdampf destilliert wurde. Das daraus mit Äther wieder extrahierte Isosafrol wog 3.5 g, destillierte bei 248—249° (Thermometer Anschütz) und zeigte den Refraktionsindex  $n_D^{13} = 1.5728$  (Eykmans: synthetisches Isosafrol  $n_D^{15} = 1.5763$ , Safrol  $n_D^{15} = 1.5743$ ).

Den wäßrigen Anteil vereinigte man mit dem Sirup und dem krystallinen Niederschlag, gab 10—12 g Natriumhydroxyd, 16—18 g Zink (in Pulver und in Stücken) hinzu, verdünnte mit 15—20 g Wasser, welches zum Waschen des Gefäßes diente, und digerierte 8—9 Stunden bei 70—80° in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler unter öfterem Schütteln. Alsdann destillierte man mit Wasserdampf und gewann so 2.82 g Safrol, dessen Siedepunkt bei 232° (Thermometer Anschütz) lag und dessen Refraktionsindex  $n_D^{13} = 1.5415$  betrug (Eykmans  $n_D^{15} = 1.5420$ ).

Man erhielt also aus dem Gemisch 3.5 g Isosafrol (70%) und 2.82 g Safrol (56%) wieder.

## Myristicin und Isomyristicin

Diese beiden Verbindungen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Prof. E. Rimini von der Universität Sassari, dem ich dafür großen Dank schulde. Je 5 g der Isomeren wurden in 50–60 ccm Äther gelöst und das Gemisch mit 8.3 g trockenem Mercuriacetat, in 34 ccm Wasser gelöst, behandelt. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden einwirken und beobachtet dabei eine schwache Opalescenz der wäßrigen Lösung. Man dekantiert die ätherische und wäßrige Lösung und behandelt von neuem mit der gleichen Menge Äther. Die Ätherschicht wäscht man mit Natriumcarbonat, sodann mit Wasser und trocknet über Chlorecalcium. Bei der Destillation hinterblieb ein Rückstand, der 5 g wog und sogleich krystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stellte er schöne Nadeln dar, welche den Schmelzpunkt 44–45° des Isomyristicins zeigten.

Der wäßrige Anteil wurde in derselben Weise mit Zink und Natriumhydroxyd behandelt, darauf mit Wasserdampf destilliert; er ergab 3.6 g Myristicin, welches unter 21 mm Druck bei 157° destillierte, und, bis auf –18° abgekühlt, flüssig blieb. Aus einer Mischung von 5 g Myristicin und 5 g Isomyristicin hatte man also 5 g Isomyristicin (100%) und 3.6 g Myristicin (72%) wiedergewonnen.

## Apiol und Isapiol.

Das angewandte Apiol war von der Fabrik Schuchardt bezogen. Es schmolz bei 30–31° und das aus derselben Fabrik stammende Isapiol bei 55–56°. Je 5 g dieser beiden Verbindungen wurden in 10 g thiophenfreiem Benzol gelöst und die Lösung mit 7.2 g trockenem Mercuriacetat, gelöst in 25 g Wasser, behandelt. Nach kurzer Zeit schied sich die feste klumpige Masse der Acetomercuriverbindung des Apiols ab. Man läßt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen, verdünnt alsdann die Masse mit 70–80 ccm Benzol und extrahiert zum zweiten Mal die wäßrige Lösung mit der gleichen Menge Benzol. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand mit Wasserdampf. Man erhielt so 3.85 g Isoapiol, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 54–55° schmolz. Die wäßrige Lösung samt Niederschlag reduziert man mit Zink und Natriumhydroxyd in gewohnter Weise und destilliert mit Wasserdampf. Man erhielt so 2.64 g Apiol, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 30° schmolz.

Man gewann also aus dem Gemisch von 10 g der beiden Verbindungen 3.85 g Isapiol (77%) und 2.64 g (52.8%) Apiol.