

**450. Paul Hoering und Fritz Baum:  
Zur Stereochemie der Äthylenverbindungen: Die beiden  
stereoisomeren Isosafrole.**

[Aus Dr. Paul Hoerings Privatlaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1909.)

Bekanntlich wird die Allylseitenkette  $\text{.CH}_2\text{.CH:CH}_2$  in ungesättigten Phenoläthern wie im Eugenol,  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{C}_3\text{H}_5$ , Safrol,  $\text{CH}_2\text{:O}_2\text{:C}_6\text{H}_3.\text{C}_3\text{H}_5$ , Apiol,  $\text{CH}_2\text{:O}_2\text{:C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_2.\text{C}_3\text{H}_5$  u. a. durch alkoholisches Kali in die Propenylseitenkette  $\text{.CH:CH.CH}_3$  umgewandelt<sup>1)</sup>, unter Bildung der sogenannten Isoverbindungen, des Isoeugenols, Isosafrols, Isoapiols usw., die sich durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften auffallend von den Allylverbindungen unterscheiden.

Bei der Isomerisierung steigen der Siedepunkt und das spez. Gewicht, der Wert der normalen Molekularrefraktion erfährt eine bedeutende Erhöhung (Exaltation), die Verbrennungswärme (innere Energie) ist geringer<sup>2)</sup>. In chemischer Hinsicht unterscheiden sich die Propenyl- von den Allylverbindungen, abgesehen von der auch technisch wichtigen leichteren Oxydierbarkeit zu Aldehyden<sup>3)</sup>, z. B. zu Vanillin oder Piperonal, durch ihre Oxydierbarkeit mittels Mercuriacetat zu Glykolen<sup>4)</sup>, mit dem sich die Allylverbindungen zu Additionsprodukten vereinigen. Ferner besitzen sie die Fähigkeit, mit Pikrinsäure mehr oder weniger beständige Additionsprodukte zu geben<sup>5)</sup> und werden durch saure Reagenzien leicht polymerisiert<sup>6)</sup>. Am meisten tritt aber der Unterschied im Verhalten der Halogenadditionsprodukte zu Tage, da diese bei den Propenylderivaten sich durch eine besonders gesteigerte Reaktionsfähigkeit des dem aromatischen Kern benachbarten Halogenatoms auszeichnen<sup>7)</sup>.

Trotzdem diese Umlagerung schon wiederholt eingehend studiert worden ist, hat man bisher kaum berücksichtigt, daß bei dieser Ver-

<sup>1)</sup> Eykman, diese Berichte **23**, 859 [1890].

<sup>2)</sup> Eykman, l. c. **23**, 855 [1890]; Brühl, diese Berichte **40**, 885, 889 [1907].

<sup>3)</sup> Eykman, l. c. **23**, 864 [1890].

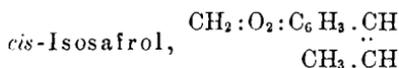
<sup>4)</sup> Balbiano, diese Berichte **36**, 3575 [1903]; Gazz. chim. Ital. **36**, 237 [1906]; vergl. auch diese Berichte **42**, 1502 [1909].

<sup>5)</sup> Bruni und Tornani, Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, II, 184 [1904]; Chem. Zentralbl. **1904**, II, 954.

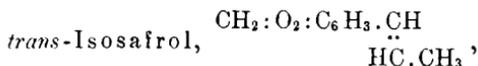
<sup>6)</sup> Vergl. dazu Hoering und Baum, diese Berichte **41**, 1915 [1908] und F. W. Semmler, diese Berichte **41**, 2185 [1908].

<sup>7)</sup> Auwers und Müller, diese Berichte **35**, 114 [1902]. Zur Feststellung der Natur der Gruppe  $\text{C}_3\text{H}_5$  s. auch H. Thomas, diese Berichte **41**, 2760 [1908].

schiebung der Doppelbindung zum aromatischen Kern hin, mit der die zugleich auftretenden auffallenden Veränderungen offenbar in ursächlichem Zusammenhange stehen, die Möglichkeit für die Bildung zweier geometrischer Stereoisomeren gegeben ist. So kann aus dem Safrol sowohl ein



als auch ein



entstehen<sup>1)</sup>.

Die Frage nach der Existenz dieser beiden isomeren Formen<sup>2)</sup> gewinnt dadurch ein besonderes Interesse, weil solche geometrische Isomere nach dem Typus der Malein- und Fumarsäure sich häufig in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich von einander unterscheiden, eine Erscheinung, die, wie schon hervorgehoben, gerade auch beim Übergang der Allyl- in die Propenylphenoläther auffallend hervortritt.

Wir haben uns deshalb schon seit einiger Zeit mit dem speziellen Studium der Äthylendoppelbindung bei den Propenylphenoläthern beschäftigt und dabei auch versucht, vom Isosafrol-dibromid

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 2746 [1889] diskutiert Eykman für die C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe im Chavicol auch die zwei möglichen stereochemischen Isomeren der Propenylgruppe.

<sup>2)</sup> So weit wir die Literatur durchforscht haben, ist bis jetzt die Existenz zweier stereoisomerer Propenylphenoläther noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen:

Das von Grimeaux (Bl. [3] **11**, 34 [1894]) für ein Stereoisomeres des Anethols angesprochene Esdragol ist das Allylisomere. Das flüssige Metanethol, das Orndorff, Terrasse und Morton zuerst als stereoisomeres Anethol ansahen\*), ist von diesen Forschern später\*\*) vollständig mit reinem Anethol identifiziert worden. Kokokoloff\*\*\*) bemühte sich vergebens, den Isoeugenolmethyläther, der ihm bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei stereoisomere Glykole geliefert hatte, in die deshalb darin vermuteten zwei geometrischen Isomeren durch fraktionierte Destillation zu zerlegen. Schließlich sei noch erwähnt, daß ein von Béhal und Tiffeneau†) synthetisch erhaltenes Propenylbrenzcatechin nicht, wie die Autoren vermuten, ein Stereoisomeres eines von Schimmel & Co. im Betelöl aufgefundenen Brenzcatechinderivats ist, sondern daß im letzteren das Allylbrenzcatechin††) vorliegt.

\*) Amer. Chem. Journ. **19**, 854 [1897]. \*\*) Amer. Chem. Journ. **23**, 189 [1900]. \*\*\*) Chem. Zentralbl. **1897**, I, 915. †) Bl. [4] **3**, 301 [1908]. ††) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1908, 199.

aus durch Umwandlungsreaktionen zu den beiden stereoisomeren Isosafrolen zu gelangen. Während wir bisher dieses Ziel noch nicht erreicht haben, ist uns inzwischen die Isolierung der beiden stereoisomeren Isosafrole aus dem gewöhnlichen Handels-Isosafrol geglückt.

In ihm überwiegt weitaus das höher siedende Isomere, das wir als  $\beta$ -Isosafrol bezeichnen wollen. Neben dem niedriger siedenden Isomeren, dem  $\alpha$ -Isosafrol, findet sich aber in der Regel auch noch unverändertes Safrol vor. Dieses Gemisch zeigt dann den Siedepunkt, wie er gewöhnlich für das »Isosafrol« angegeben wird. Ähnlich, wie bei den anderen Isoverbindungen schwanken diese Angaben und liegen zumeist innerhalb zweier Grade<sup>1)</sup>.

Es hat sich als ein fruchtloses Bemühen herausgestellt, dieses Gemisch durch einfaches, wiederholtes Fraktionieren zu zerlegen. Dabei ist es unwesentlich, ob man bei Atmosphärendruck oder im Vakuum arbeitet, da sich beide Isomere schließlich entgegen den gehegten Befürchtungen als temperaturbeständig erwiesen. Der leichteren Ausführung halber haben wir die Trennung hauptsächlich im Vakuum einer guten Wasserstrahlpumpe ausgeführt.

Durch eine sehr häufig wiederholte Fraktionierung unter Anwendung eines sehr wirksamen, hohen Kolonnenaufsatzes konnten wir uns von der Anwesenheit eines niedriger siedenden Isomeren überzeugen, doch gelang die vollständige Trennung beider Isomeren von einander und vom Safrol, sowie deren Reindarstellung erst durch Anwendung besonderer Hilfsmittel.

Bruni und Tornani haben gefunden, daß die Propenylphenol-äther im Gegensatz zu den Allylverbindungen mehr oder weniger beständige Pikrate bilden<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, daß das von ihnen beschriebene, aus dem gewöhnlichen Handels-Isosafrol gewonnene Pikrat vom Schmp. 74° bei der Zerlegung ganz einheitlich siedendes  $\beta$ -Isosafrol vom Sdp. 252.5° liefert, und dieses auf solche Weise sehr

<sup>1)</sup> Vergl. Semmler, Ätherische Öle (1906), IV, S. 147—149 u. 131. Für umgelagertes Isosafrol finden sich die Angaben 247° (Grimeaux und Ruotte, Ann. d. Chem. **152**, 91 [1869]); 247—250° (Schiff, diese Berichte **17**, 1937 [1884]); 247—249° (Eykmán, diese Berichte **23**, 859 [1890]); 246—248° (Cianician und Silber, diese Berichte **23**, 1159 [1890]); Sdp.<sub>761</sub> = 254.0—254.5° (Schimmel & Co., Bericht **1905**, I, 45). Für synthetisches Isosafrol aus Methylenätherkaffeensäure 240—245° (Eykmán) und 240—251° (Moureu, Bl. [3] **15**, 659); aus Piperazol: 246—248° (Mameli, Gazz. chim. Ital. **34**, II, 409).

<sup>2)</sup> l. c.

leicht ganz rein gewonnen werden kann. Dagegen bildet das  $\alpha$ -Isosafrol kein beständiges Pikrat. Nach Abscheidung der Hauptmenge des  $\beta$ -Isosafrolpikrats und der überschüssigen Pikrinsäure hinterbleibt ein angereichertes  $\alpha$ -Isosafrol, das neben  $\beta$ -Isosafrol noch alles ursprünglich beigemischte Safrol enthält.

Die Reindarstellung des  $\alpha$ -Isosafrols bot sehr große Schwierigkeiten. Das  $\beta$ -Isosafrolpikrat ist in der alkoholischen Mutterlauge des  $\alpha$ -Isosafrol-Safrol-Gemisches noch in beträchtlichem Maße löslich; durch andere organische Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Ligroin, die es zerlegen, kann es aus dieser Mischung nicht abgeschieden werden, durch Wasserdampfdestillation wird das  $\beta$ -Isosafrol zerlegt, deshalb ist die Entfernung des letzten Restes von  $\beta$ -Isosafrol aus dem Roh- $\alpha$ -Isosafrol sehr schwierig. Durch Fraktionierung gelingt sie nur, wenn sehr viel Material zur Verfügung steht.

Ein Hilfsmittel, welches auch bei den geringen Mengen, die die Verarbeitung von 2½ kg Isosafrol lieferten, einigermaßen zum Ziel führte, war die Destillation mit Wasserdampf im Vakuum<sup>1)</sup>. Leitet man bei 15–20 mm Druck Wasserdampf in Isosafrol, so geht es bereits bei einer Überhitzung desselben auf 30°, wenn auch sehr langsam, über; bei 70° destilliert es mit den Wasserdämpfen schon flott. Bei einer so hohen Überhitzung wird aber auch das  $\beta$ -Isosafrolpikrat bereits beträchtlich zerlegt. Bei einer mittleren Temperatur von 50–55° kann dagegen bei Anwesenheit von Pikrinsäure das  $\beta$ -Isosafrol größtenteils zurückgehalten werden, während das  $\alpha$ -Isosafrol, sowie das Safrol übergehen. Der nahe liegende Gedanke, jetzt das Safrol durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Isosafrol überzuführen, empfiehlt sich nicht, da hierbei überwiegend wieder das schwer entfernbare  $\beta$ -Isosafrol entsteht.

Um das  $\alpha$ -Isosafrol vom beigemengten Safrol zu befreien, benutzten wir die Quecksilberacetat-Methode von Albiano (s. S. 3085).

Ganz reines  $\alpha$ -Isosafrol gewannen wir erst, als uns durch das besondere Entgegenkommen der Firma Schimmel & Co., Leipzig, aus dem Großbetriebe ein größeres Quantum Roh- $\alpha$ -Isosafrol zur Verfügung stand, so daß außer den beschriebenen Hilfsmitteln auch eine eingehende Fraktionierung angewandt werden konnte.

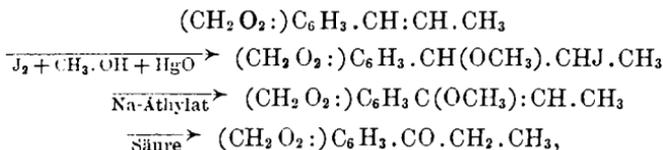
Die beiden, in reiner Form vorliegenden Isomeren gleichen sich äußerlich bis auf den Geruch, der deutlich verschieden ist. Ihre physikalischen Eigenschaften sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Steinkopf, Chem.-Ztg. 32, 517 [1908].

$\alpha$ -Isosafrol.	$\beta$ -Isosafrol.
Sdp.9 = 108.7—109.2° (i. D.)	Sdp.9 = 116.5—117.2° (i. D.)
Sdp.13.5 116.2—116.5° (i. D.)	Sdp.11.5 123° (i. D.)
Sdp.760 242.2—242.5° (i. D.)	Sdp.768 252.4—252.7° (i. D.)
Sdp.743 241.3—242.5° (i. D.)	Sdp.743 251.0—251.3° (i. D.)
D <sub>18.5</sub> 1.1073	D <sub>17.5</sub> <sup>21.0</sup> 1.1227
$n_D^{18}$ 1.5678	$n_D^{18}$ 1.5786
Mol.-Refr. gef. 47.55 ber. 45.39	Mol.-Ref. gef. 47.93 ber. 45.39
Kein beständiges Pikrat	Pikrat Schmp. 74°.

Beide Isomere änderten bei sechsständigem Sieden über Natrium in einer Kohlensäure-Atmosphäre ihre Siedepunkte nicht.

Daß das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isosafrol strukturidentisch sind, geht daraus hervor, daß beide gemäß der Reaktionsfolge



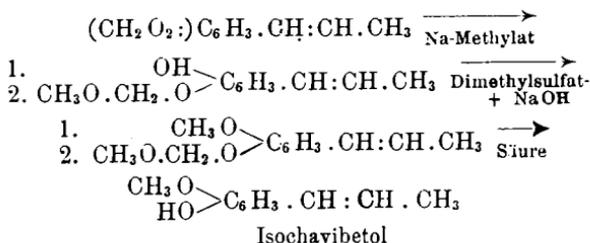
übereinstimmend in dasselbe, dem Acetopiperon homologe  $\alpha$ -Keton verwandelt wurden. Sie geben ferner bei der Bromierung das nämliche krystallisierte Isosafrol-dibromid vom Schmp. 51°, und bei der Oxydation mit Mercuriacetat nur ein einziges Glykol vom Schmp. 102°, das mit dem von Wagner und Bouschmaschkin<sup>1)</sup> zuerst mittels Kaliumpermanganat aus dem gewöhnlichen Isosafrol gewonnenen Glykol identisch ist.

Die Bildung eines einzigen Dibromids aus den beiden Stereoisomeren entspricht den auch in anderen Fällen gemachten Beobachtungen. Dagegen waren wir überrascht, aus jedem der beiden Isomeren nicht ein entsprechendes isomeres Glykol zu erhalten, da doch die Hydroxyladdition an ungesättigte Verbindungen allgemein als »normal verlaufend« und gerade deshalb auch für die Entscheidung wichtiger Konfigurationsfragen als ausschlaggebend angesehen wird.

Wir haben noch versucht, die bekannte Aufspaltung des Isosafrols gemäß folgender Reaktionsfolge<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 3490 [1891].

<sup>2)</sup> Ciamician, Silber, diese Berichte **25**, 1471 [1892]; Pomeranz, D. R. P. 119253, Frdl. VI, 1273.



an den beiden reinen Isomeren so durchzuführen, daß die räumliche Anordnung der Propylseitenkette möglichst unbeeinflusst bliebe, und so zwei stereoisomere Reihen der Umwandlungsprodukte zugänglich würden. Dieser zwingende Beweis, daß in den beiden isomeren Isosafrolen zweifellos geometrische Stereoisomere vorliegen, ist uns bisher nur zum Teil gelungen.

Wir sind ferner damit beschäftigt, die Synthese des Isosafrols (nach Eykman<sup>1)</sup> und Moureu<sup>2)</sup>) aus der Homomethylenkaffeensäure  $(\text{CH}_2 \text{O}_2 : ) \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  nach der stereochemischen Seite hin genauer zu studieren, um hier eventuell einen Weg zur synthetischen Darstellung der einzelnen Isosafrol-Isomeren ausfindig zu machen. Desgleichen möchten wir uns die Ausdehnung der Ergebnisse dieser Untersuchung auf verwandte Propenylphenoläther vorbehalten.

Unsere Erfahrungen, wie außerordentlich schwierig ein vollständiges Auseinanderfraktionieren der drei Verbindungen Safrol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isosafrol trotz der Siedepunktsdifferenzen von je etwa 10 Grad gelingt, mögen in Nachfolgendem etwas ausführlicher wiedergegeben werden. Siedepunktsdifferenzen von 1—2 Graden, die in einigen Fällen für geometrische Isomere angegeben sind<sup>3)</sup>, erscheinen uns deshalb einer besonderen Nachprüfung bedürftig.

### Experimenteller Teil.

Fraktionierung des Isosafrols. Ein von Schimmel & Co. bezogenes Handels-Isosafrol, das den Sdp. 249—254<sup>3)</sup> (i. D.) und  $D_{15} : 1.1262$  zeigte, wurde aus einem Stephan-Kolben<sup>4)</sup> destilliert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 2749 [1888];    <sup>2)</sup> Bl. [3] **15**, 659 [1896].

<sup>3)</sup> Aus einer Übersicht in Werners Stereochemie zitieren wir als Beispiel das Dimethyläthylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  mit dem Sdp.<sub>754</sub> : 1.0—1.5<sup>0</sup> und 2.0—2.7<sup>0</sup>, sowie das Allylpropen  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  mit den Sdpp. 64—66<sup>0</sup> und 66—67<sup>0</sup>.

<sup>4)</sup> Diese von Dr. Stephan angegebenen Fraktionierkolben besitzen einen sehr weiten und langen Hals (Weite ca. 3—4 cm, Länge bis zum seitlichen Ansatzrohr ca. 20—23 cm), in dem kurz über dem unteren Ende durch seitliche Einstiche ein mit einem weitmaschigen Drahtnetz überspannter Kupfer-

677 g gaben in zwei Operationen bei 11—12 mm Fr. I.: 114—115° 207 g,  $D_{19}$ : 1.1198; Fr. II.: 115—116.5° 221 g,  $D_{19}$ : 1.1228 und ohne die ungefähr an den Glasperlen haftenden 20—25 g einen Rest von  $D_{17.5}$ : 1.1277, der bei 10,5 mm eine Fr. III 114—117° 53 g und Fr. IV.: 117—118½° 128,5 g,  $D_{16.5}$ : 1.1265 gab. Der letzte im Kolben und an den Glasperlen zurückbleibende Rückstand, aus einem Anschütz-Kolben fraktioniert, ging zum Teil über 130° bis über 150° über; aus diesem hochsiedenden Rest schied sich eine geringe Menge Krystalle ab, die aus Ligroin unkrystallisiert werden konnten, wahrscheinlich ein polymeres Isosafrol.

Nach etwa 20 Fraktionierungen zur Abscheidung des niedriger siedenden Teils wurden aus einer Fraktion  $Sdp_{11.5}$ : 108.5—110.5° und  $Sdp_{11.5}$ : 110—111° bei 10 mm die 3 Fraktionen a) 108—108.5—109°, b) 109—110° und c) 110—111.5° erhalten.

Bei gewöhnlichem Druck gab a) einen Vorlauf 235—240° und eine Hauptfraktion 240—242°, b) drei Fraktionen 241½—242°, 242—243° und 243—245°, c) ging vor 241.5—243° (—244°) über.

Die erhaltenen Fraktionen 240—242° und 242—243° wurden nochmals nacheinander fraktioniert und das bei 240—242° Übergehende zum letzten Mal destilliert.

Nach wenigen Tropfen bis 240½° wurde die Hauptmenge bis auf einen geringen Rest bei 240½—242½° aufgefangen.  $D_{15}$ : 1.1166. Dieses Präparat, das nach den späteren Erfahrungen noch reichlich safrolhaltig war, gab beim Bromieren mit 1 Mol. Brom kein krystallisierendes Dibromid.

Bei der Herausarbeitung des höher siedenden Teils wurde nach mehrfachen Fraktionierungen im Vakuum ein Präparat  $Sdp_{11}$ : 117.5—118.5° abgeschieden, das dann noch bei gewöhnlichem Druck weiter über Natrium fraktioniert wurde. Außer mehreren Fraktionen, deren Siedepunkt bei Wiederholung der Fraktionierung immer wieder 1½—2° auseinandergering, wurde als reinstes, hochsiedendes Präparat eine Fraktion vom  $Sdp$ . 252.6—252.8° erhalten.

Da die Ausbeute an niedrig siedendem Isosafrol eine verhältnismäßig recht geringe war, wurden noch 2 kg Isosafrol in ähnlicher, sehr mühsamer Weise fraktioniert, und es wurde dabei ein Präparat isoliert, das bei 95 mm um 110—110.5°, bei gewöhnlichem Druck um 241.5—243°, der letzte Rest steigend bis 244°, überging.

#### Reindarstellung des $\beta$ -Isosafrols.

Die Brauchbarkeit der Pikrinsäure zur raschen Abscheidung von ganz reinem  $\beta$ -Isosafrol und zur Anreicherung des  $\alpha$ -Isosafrols zeigten folgende Versuche:

ring festgehalten wird und die aus massiven Glasperlen von etwa 4 mm Durchmesser bestehende, nahe an das seitliche Ansatzrohr reichende Füllung trägt. Durch diese Anordnung des Aufsatzes wird ein unbehindertes Zirkulieren von Dampf und kondensierter Flüssigkeit und damit eine sehr wirksame Fraktionierung herbeigeführt. Der Kugelteil des Kolbens trägt in seinem oberen Drittel einen seitlichen Tubus zur Aufnahme der Vakuumcapillare.

Die Kolben werden von der Glasbläserfirma Ed. Lucke, Berlin N. 39, Fennstraße 44, hergestellt.

a) In 33 g des ursprünglich zur Fraktionierung verwendeten Isosafrols, gelöst in 150 ccm Methylalkohol, wurden 47.7 g Pikrinsäure eingetragen. Durch Erwärmen wurde der rasch entstehende Krystallbrei wieder gelöst, und nach dem Erkalten krystallisierte das Pikrat sehr leicht aus. Durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Trocknen wurden 38 g, aus der eingeengten Mutterlauge 15 g Pikrat erhalten. Letztere, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, gaben 8.5 g Pikrat vom Schmp.  $73\frac{1}{2}$ – $74^{\circ}$ . Die vereinigten Mutterlauge schieden beim weiteren Einengen nur noch Pikrinsäure ab.

Die 46 g Pikrat wurden mit Ligroin ( $50$ – $60^{\circ}$ ) zweimal ausgekocht. Dabei trat rasch Entfärbung des roten Pikrats ein, und es hinterblieb die schwer lösliche Pikrinsäure: 27.7 g. Aus der Ligroinlösung wurde nach dem Waschen mit Alkali ein Rückstand von 15.4 g Isosafrol erhalten, das bis auf einen geringen Vor- und Nachlauf bei 11 mm Druck von  $123.5$ – $124.5$  ( $125^{\circ}$ ) überging. Die Hauptfraktion destillierte bei 768 mm von  $252.4$ – $252.6^{\circ}$  (i. D.).

Die stark eingeeengte alkoholische Mutterlauge des Pikrats schied mit einem dunkelroten Öl durchtränkte Krystalle ab, die, abgesaugt und mit Ligroin gewaschen, reine Pikrinsäure gaben. Ebenso wurde auch aus der Mutterlauge durch das Ligroin noch Pikrinsäure gefällt.

Das noch darin verbliebene Isosafrol wurde nach der Behandlung mit Natronlauge im Vakuum destilliert:

I.: bei 10.5 mm  $115.5$ – $116^{\circ}$ , 4.5 g.

II.: » 11 »  $116$ – $123^{\circ}$ , 3 ».

Die zweite Fraktion siedete bei gewöhnlichem Druck von  $245.5$ – $248^{\circ}$  ( $-249.9^{\circ}$ ).

b) 143 g Isosafrol, die bei den vorhergehenden Fraktionierungen als hochsiedendes Produkt Sdp.  $250$ – $252^{\circ}$  abgeschieden worden waren, wurden in ähnlicher Weise mit Pikrinsäure behandelt. Die Mutterlauge des abgeschiedenen Pikrats lieferte Anteile, die von  $245$ – $250^{\circ}$  siedeten. Das krystallisierte Pikrat wurde bei Gegenwart von Alkali durch Dampfdestillation zerlegt und gab ein  $\beta$ -Isosafrol, das in der Hauptmenge konstant unter 11.5 mm bei  $123^{\circ}$  überging.

c) Aus verschiedenen hochsiedenden Fraktionen waren zusammen etwa 700 g Pikrat abgeschieden worden, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert: ca. 650 g. Hiervon wurde ein Teil direkt durch Dampfdestillation zerlegt, das übergetriebene Isosafrol siedete nahezu konstant unter 12 mm Druck bei  $124.7^{\circ}$ . Die Hauptmenge wurde durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung zersetzt. Das freigemachte Isosafrol (193.5 g) siedete:

Bei 12 mm: 1.  $124$ – $125^{\circ}$  118.9 g, 2.  $125$ – $127^{\circ}$  41.3 g, 3.  $127$ – $130^{\circ}$  16.3 g, Rückstand 14 g.

Fraktion 1 und 2, nochmals destilliert, gehen bei 10.5 mm von  $120.5$ – $122^{\circ}$  über, Fraktion 3 unter 10 mm bei  $123^{\circ}$ . Die Hauptfraktion siedete unter gewöhnlichem Druck (bei 737 mm) von  $250.5$ – $251.5^{\circ}$  (i. D.).

Aus dem eventuell einmal durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigten Pikrat erhält man ganz reines  $\beta$ -Isosafrol durch Destillation mit Wasserdampf. Diese Methode empfiehlt sich am meisten, da dabei das Isosafrol sofort rein erhalten und die Pikrin-

säure bequem regeneriert wird. (Ein so gewonnenes Präparat zeigte den konstanten  $Sdp_{11.5} = 123^{\circ}$ ).

Das Pikrat wird auch durch Auskochen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, besonders Äther oder Ligroin, in denen Pikrinsäure schwer löslich ist, zerlegt. Diese hinterbleibt gewöhnlich durch Reste von Isosafrol rot gefärbt. Man kann auch die alkoholische oder ätherische Suspension des Pikrats durch Einleiten von Ammoniakgas zerlegen; dabei tritt in der Regel eine dunkelrotbraune Färbung ein, und es bilden sich Nebenprodukte, von denen man das Isosafrol zunächst durch Wasserdampfdestillation trennt.

Ein Versuch, mit Hilfe der Pikrinsäure-Methode das quantitative Verhältnis der beiden Isosafrol-Isomeren festzustellen, hatte folgenden Verlauf:

Das verwendete Isosafrol besaß die Dichte  $D_{20} = 1.1237$  und zeigte bei 777.5 mm folgendes Siedebild: 16.9 g; I. 248–250.5<sup>o</sup> 3.3 g, II. 250.5–251.5<sup>o</sup> 9.9 g, III. 251.5–252<sup>o</sup> (–253<sup>o</sup>) 3.1 g; Rest 0.6 g.

Aus 350 g dieses Präparats wurden zunächst 691 g Pikrat abgeschieden. Die stark eingeeengte Mutterlauge schied bei starkem Abkühlen ein allmählich krystallinisch erstarrendes Öl ab, während aus der überstehenden Mutterlauge Pikrinsäure auskrystallisierte. Nach dem Absaugen und Waschen mit stark gekühltem Alkohol blieb auf dem Trichter fast reine Pikrinsäure zurück, das Filtrat war in zwei Schichten geschieden. Beide Schichten, von denen das am Boden befindliche, dunkelrote Öl, 61 g, vollständig mit Äther mischbar war, wurden für sich durch Einleiten von Ammoniakgas zerlegt und A) aus der unteren Schicht 34.7 g, B) aus der oberen 10.5 g Roh-Isosafrol isoliert.

Von A gingen, bei 240<sup>o</sup> beginnend, rasch auf 243<sup>o</sup>, dann allmählich bis 247 (–249<sup>o</sup>) steigend, 29.3 g über; Rückstand 5.6 g. Das Destillat lieferte bei 9 mm I: 110–115<sup>o</sup> 23.0 g, II 115–117 (–120<sup>o</sup>) 6 g.

Von B gingen bei 10 mm von 111–114 (–115<sup>o</sup>) 7.4 g über, Rückstand 3.0 g. Das Destillat gab bei 10 mm: I (111)–114–115<sup>o</sup> 2.5 g, II 115–120<sup>o</sup> 4.4 g.

Es gaben C die vereinigten Fraktionen I bei 12–9½ mm: a) 110–112.5<sup>o</sup> 2.2 g, b) 112.5–114<sup>o</sup> 12.6 g, c) 114–116<sup>o</sup> 8.7 g, d) Rest 2 g und hiervon die Fraktion b bei 748 mm: a) 244–446.5<sup>o</sup> 4 g, b) 246–249<sup>o</sup> 6.8 g, c) Rest 1.8 g.

Die Rückstände der beiden ersten Destillationen gaben bei zweimaliger Fraktionierung  $Sdp_{10.5}$ : (120–) 123–124 (–127<sup>o</sup>) 3.4 g. Nach diesen Fraktionierungen wurde aus den höher siedenden Fraktionen durch Pikrinsäure noch eine ansehnliche Menge Pikrat und sodann 10.6 g Isosafrol  $Sdp_{9}$ : 112.5–114 (–115<sup>o</sup>) abgeschieden. Sie wurden zusammen mit Fraktion b und c, in Summa 23 g, mit 30 g Pikrinsäure im Vakuum bei 9–15 mm und einer Badtemperatur von 55 (–60<sup>o</sup>) mit Wasserdampf destilliert<sup>1)</sup>. In 9 Stunden gingen

<sup>1)</sup> Für die Ausführung dient ein ähnlicher Apparat wie für eine gewöhnliche Wasserdampfdestillation. Als Dampfentwickler benutzt man einen Rundkolben, dessen doppelt gebohrter Stopfen mit einer auf dem Boden des Ge-

insgesamt 13.4 g über. Im guten Vakuum rektifiziert, gingen sie bis auf einen geringen Rest von (110 --) 112—113 (—115°) über, sodann bei 756 mm ca.  $\frac{3}{5}$  von (240—242—) 243—244° und der Rest bis 248° über.

Nach diesem Fraktionierungsergebnis werden also die letzten Anteile  $\beta$ -Isosafrol hartnäckig zurückgehalten, wenn auch gegenüber der einfachen Fraktionierung eine viel raschere Anreicherung des  $\alpha$ -Isosafrols, das übrigens noch das ursprünglich beigemengte Safrol enthält, erzielt wird.

#### Reindarstellung des $\alpha$ -Isosafrols.

Die Anwesenheit von Safrol in den verschiedenen Präparaten von  $\alpha$ -Isosafrol wurde mittels der Quecksilberacetat-Reaktion von Albiano<sup>1)</sup> erkannt.

Wurde eine ätherische Lösung des Präparats mit einer 10-prozentigen, wäßrigen Quecksilberacetatlösung einige Zeit geschüttelt, so gab letztere mit einer wäßrigen Chlorcalciumlösung eine nach kürzerem oder längerem Stehen krystallinisch werdende, ölige Fällung; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das von Albiano beschriebene Safrol-Quecksilberchlorid,  $C_{10}H_{10}O_2 \cdot Hg(OH)Cl$ , vom Schmp. 138° erhalten. Die Behandlung mit Quecksilberacetat wurde so lange fortgesetzt, bis die Fällung, welche mit Chlorcalcium in der eventuell zuvor von Mercuroacetat durch Absaugen getrennten, wäßrigen Lösung entstand, zufolge ihrer Unlöslichkeit in Alkohol nur noch größtenteils oder ganz aus Mercurochlorid bestand. Dann wurde die ätherische Lösung der Reihe nach mit Soda, Bisulfit, Soda und Wasser gewaschen und nach dem Abdestillieren des Äthers das gereinigte  $\alpha$ -Isosafrol von den übrigen noch vorhandenen Reaktionsprodukten durch Übertreiben mit Wasserdampf abgetrennt und im Vakuum rektifiziert. Nach Bedarf wurde die ganze Operation nochmals wiederholt.

#### Reines $\alpha$ -Isosafrol aus dem Roh-Isosafrol von Schimmel & Co.

Nach einer Mitteilung der Firma Schimmel & Co., Leipzig, waren bei der Wasserdampfdestillation von 450 kg Isosafrol die ersten und letzten 60 kg weggenommen und durch sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum in je 10 Fraktionen zerlegt worden. Die spezifischen

faßes reichenden Vakuumcapillare und einem weitlumigen Dampfableiterrohr ausgerüstet wird. Das Dampfeinleiterrohr für das Destilliergefäß muß ebenfalls weitlumig sein. An den entsprechend langen Kühler schließt sich die eventuell mit Eiswasser gekühlte, mit der Wasserstrahlpumpe verbundene Vorlage an. Zwecks Unterbrechung der Destillation muß auch hier die Verbindung zwischen Dampfentwickler und Destilliergefäß leicht aufzuheben sein. Im übrigen werden beide durch gesonderte Wasserbäder erwärmt. Dadurch läßt sich die Menge des Wasserdampfes und der Grad seiner Überhitzung im Destilliergefäß leicht regulieren.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Gewichte dieser Fraktionen bei 20° waren beim Vorlauf: 1) 1.1067, 2) 1.1192, 3) 1.1200, 4) 1.1222, 5) 1.1227, 6) 1.1228, 7) 1.1230, 8) 1.1232, 9) 1.1234, 10) 1.1234.

Beim Nachlauf: 1) 1.1212, 2) 1.1224, 3) 1.1225, 4) 1.2230, 5—8) 1.1235, 9) 1.1232, 10) 1.1226.

Die erste Fraktion des Vorlaufes zeigte den Sdp. 240—245°; von derselben stand uns 1 kg zur Verfügung, das folgendermaßen verarbeitet wurde:

Eine Vorprobe gab mit der molekularen Menge Pikrinsäure unter Verflüssigung Rotfärbung, aber keine Abscheidung von festem Pikrat. Eine Prüfung mit Quecksilberacetat ließ die Anwesenheit größerer Mengen Safrol erkennen.

Durch fraktionierte Destillation im Stephan-Kolben wurde unter Abscheidung eines reichlichen Safrol-Vorlaufs und eines nicht geringen, viel  $\beta$ -Isosafrol enthaltenden Nachlaufs die mittlere Hauptfraktion herausgeholt, nochmals fraktioniert und durch Behandeln der geeigneten Fraktionen mit Quecksilberacetat in der oben beschriebenen Weise die Reste von Safrol vollständig entfernt. Eine sorgfältige weitere Fraktionierung führte dann zu konstant siedenden Präparaten von  $\alpha$ -Isosafrol. Das reinste Präparat wurde schließlich aus dem Safrol-Vorlauf herausgearbeitet, der zwar vorwiegend Safrol, aber nur wenig  $\beta$ -Isosafrol enthielt.

Das vorhandene Material wurde bei etwa 10—12 mm Druck in vier Operationen in die Fraktionen A: 100—112.5°, 342 g; B: 112.5—115.5°, 480 g und einen Rest C: 176 g zerlegt<sup>1)</sup>. Der Rest C gab bei 10 mm Fraktion I: 113—115.5° 33 g; Fraktion II: 115.5—116.5° 95 g; Fraktion III: 116.5—117.5° 11.6 g; Fraktion IV: 117.5—121° 7 g.

Da von den Fraktionen I und II von C durch Pikrinsäure mehr als 90 g als  $\beta$ -Isosafrolpikrat abgeschieden wurden, bestand C überwiegend aus  $\beta$ -Isosafrol..

#### Weiterverarbeitung von B.

1. 450 g dieser Fraktion gaben nach der Behandlung mit Quecksilberacetat 350 g gereinigtes Isosafrol; davon wurden 250 g bei 9.5 mm Druck fraktioniert:

Fraktion I: 110—112.5° 38.5 g; Fraktion II: (112.5—) 113.5—114.0 (—116.5°) 119 g; Fraktion III: 116.5—119° 64 g; Rest: 30 g.

<sup>1)</sup> Alle Temperaturangaben am abgekürzten Thermometer im Dampf abgelesen.

a) Fraktion I ergab nach nochmaliger Behandlung mit Quecksilberacetat 16.2 g gereinigtes Isosafrol, von denen bei 11.5 mm Druck von 114.5—115.5° 15.7 g übergangen.

Nochmals fraktioniert, wurden daraus bei 8.5 mm gewonnen:

- $\alpha$ ) (109—) 109.5—110.5 (—111°) 13.5 g;  
 $\beta$ ) 111.0—113° 2.1 g.  
 b) Eine Probe der Fraktion II gab bei 9 mm Druck die Fraktionen:  
 $\alpha$ ) (108—) 110—111.5° 12.8 g;  
 $\beta$ ) 111.5—114° 3.1 g; Rest 0.3 g.

Nach Behandlung mit Quecksilberacetat gab  $\alpha$ ) 7 g gereinigtes Isosafrol, von denen bei 9.5 mm Druck von 110—111° (hauptsächlich bei 110.5°) 6.4 g übergangen.

Die Hauptmenge der Fraktion II wurde sogleich einer nochmaligen wiederholten Behandlung mit Quecksilberacetat unterworfen und lieferte 71.5 g gereinigtes Isosafrol, die bei 10 mm Druck fraktioniert wurden:

- $\alpha$ ) (110.5—) 111—112 (—112.5°) 47 g;  
 $\beta$ ) 112.5—115° 19 g; Rest: 5.5 g.

Ebenso wurden die noch übrigen 100 g mit den noch restlichen 25 g von B zusammen gereinigt und gaben bei 9 mm Druck:

- Fraktion  $\alpha$ ) (108.5—) 109—110 (—110.5°) 64.8 g;  
 »  $\beta$ ) 110.5—114.5° 31.1 g; Rest: 2.7 g.

2. Sämtliche Fraktionen  $\alpha$ ) wurden zusammen aus einem Stephan-Kolben fraktioniert; bei 9.5 mm Druck wurden erhalten:

- I. 103—108.5° 2 g; II. (108.5—) 109—110 (—111.5°) 69 g;  
 III. 111.5—114.5° 31.3 g; IV. 114.5—117° 12 g.

Fraktion II wurde bei 9 mm Druck nochmals aus einem Anschütz-Kolben fraktioniert:

Vorlauf bis 108.7° 3 g; Hauptrefraktion 108.7—109.2° 63.8 g;  
 Rest 1.4 g.

Die Hauptfraktion wurde als reines  $\alpha$ -Isosafrol angesprochen.

Ihre physikalischen Eigenschaften sind:

$$n_D^{18} = 1.5678; D_{17.5}^{21} = 1.1104.$$

#### Reines $\alpha$ -Isosafrol aus Fraktion A.

Die Hauptfraktion A wurde durch sorgfältiges Fraktionieren im Stephan-Kolben zerlegt in I. bei 9.5 mm 50—105° 33 g; II. 105—107° 104 g (hauptsächlich Safrol); III. 107—108.5—110.5° 95.7 g; bei 11—12 mm IV. 110.5—113° 41.5 g; V. 113—115.5° 26 g.

Fraktion III gab nach einer erschöpfenden Behandlung mit Quecksilberacetat bei 13.5 mm Druck folgende Fraktionen:

a) Vorlauf 115.5—116° 2 g; b) 116—116.5°, Hauptfraktion 116.2—116.3°, 15.2 g; c) 116.5—117.5° 4 g; Rest: 2.1 g. a) und c) zusammen, bei 772 mm Druck über Natrium destilliert, beginnen bei 243° zu sieden, hauptsächlich bei 243.5—244°, schließlich bis 244.5°, auch der letzte Tropfen nicht über 245°.

Der Destillationsrückstand dieser und der vorhergehenden Fraktionierung siedet bei 245—245.5°, zum Schluß nicht über 246°.

Danach enthält die Hauptfraktion b) wohl kaum noch eine Spur von  $\beta$ -Isosafrol. Sie ging bei 760 mm Druck, über Natrium destilliert, zwischen 242° und 243°, hauptsächlich von 242.2—242.5° über und zeigte das spezifische Gewicht;

$$D_{18.5} = 1.1073; \quad n_D^{15} = 1.56535; \quad n_D^{18.5} = 1.56344.$$

Sie stellte das reinste, bisher isolierte  $\alpha$ -Isosafrol dar.

Die genaue Fraktionierung der übrigen, aus Fraktion A erhaltenen Fraktionen zeigte, daß in allen noch ein Gemenge der drei Körper vorlag und bestätigte aufs neue, daß es außerordentlich schwierig ist, sie trotz der bedeutenden Siedepunktsdifferenzen durch Fraktionieren allein vollständig zu trennen.

#### 451. Eugen Khotinsky: Über die $\alpha$ -Silico-naphthoesäure.

(Eingegangen am 28. Juli 1909.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. B. Seregenkoff unsere Versuche über die Darstellung der aromatischen Siliconsäuren mittels Einwirkung des Orthokieselsäure-äthylesters auf die entsprechenden magnesiumorganischen Verbindungen veröffentlicht<sup>1)</sup>.

Nach kurzer Zeit hat Wilhelm Melzer<sup>2)</sup> seine von der unserigen unabhängige Arbeit bekannt gegeben, in welcher er die von uns beschriebene  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure und den  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure-orthoäthylester auf anderem Wege dargestellt hat, nämlich durch Zersetzen des  $\alpha$ -Naphthylsiliciumchlorids mit Wasser bezw. Alkohol. Der genannte Autor hat bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß seine  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure bei 125—130° schmilzt, während in unserer Abhandlung der Schmelzpunkt zu 239° angegeben wurde!

Diese Bemerkung hat mich veranlaßt, die früheren, zum Teil von meinem Mitarbeiter ausgeführten Versuche zu wiederholen, weil ich unglücklicherweise keine  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure mehr besaß, um ihren Schmelzpunkt kontrollieren zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2946 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3390 [1908].