

Zur Kenntnis der Eugenolglycolsäure

von

Dr. Robert Clauser.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Anlässlich einer Studie, die begonnen wurde um den Mechanismus der Verschiebung doppelter Bindungen in der Eugenolreihe aufzuklären, benützte ich als Versuchssubstanz die Eugenolglycolsäure. Diese Säure, die bereits bekannt und in zwei Mittheilungen beschrieben ist, stellt nach Saarbach¹ eine bei 81°, nach Gassmann und Kraft² bei 75° schmelzende Substanz vor. Die anderen Eigenschaften sind in beiden Mittheilungen in guter Übereinstimmung beschrieben. Zur Herstellung der Säure arbeitete ich zunächst nach der Methode von Saarbach und erhielt thatsächlich die erwartete Substanz. Späterhin zog ich es jedoch vor, die Reinigung der Säure nicht durch Umkrystallisieren aus sehr viel Wasser nach der Angabe von Saarbach, sondern wie es zur Darstellung größerer Mengen wohl auch bequemer ist, durch Krystallisation aus Äther und Benzol-Ligroin durchzuführen. Auffallenderweise erhielt ich hiebei eine nach sorgfältiger Reinigung scharf bei 100° schmelzende Substanz, die jedoch allen ihren Eigenschaften, sowie den Analysenresultaten zufolge als Eugenolglycolsäure bezeichnet werden musste.

¹ Saarbach, Journal für praktische Chemie [2], 21, S. 158.

² Gassmann und Kraft, Ber. 28, S. 1870.

Elementaranalyse.

0·1958 g Substanz ergaben 0·4366 g Kohlendioxyd und 0·1094 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
C	64·57	64·86
H	6 21	6·30

Die Carboxylgruppe war intact, wie folgende Titrationen zeigen. Indicator Phenolphthaleïn.

1 cm^3 Natronlauge entspricht 7·853 mg NaOH.

Substanz	Natronlauge	Säurezahl
0·1141 g	2·65 cm^3	182·3
0·3080 g	7·00 cm^3	178·4

Säurezahl berechnet 180·1.

Auch die Methoxylgruppe war in der fraglichen Substanz unverändert enthalten.

0·3902 g Substanz ergaben 0·4170 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	14·09	13·96

Schließlich wurde noch quantitativ das Vorhandensein der aliphatischen Doppelbindung nachgewiesen.

1 cm^3 Thiosulfatlösung entsprach 0·01269 g Jod.

0·2040 g Substanz entsprachen 16·98 cm^3 Thiosulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Jodzahl	105·63	114·4

Eine Untersuchung des verwendeten Eugenols ergab bloß die Reinheit des Ausgangsmateriales, indem der Haupttheil des Eugenols scharf bei 247° destillierte und das spezifische Gewicht von 1·0695 bei 16° C. ergab.

Außerdem wurde der Brechungscoefficient des Eugenols festgestellt. Derselbe wurde bestimmt:

1. In einem Steinheil'schen Refractometer. Die Formel zur Berechnung des Brechungsindex ist:

$$n = \frac{\sin \frac{w+\delta}{2}}{\sin \frac{w}{2}}$$

w = Prismenwinkel betrug $59^{\circ} 43' 15''$.

δ der Ablenkungswinkel des Lichtstrahles ergab sich durch Repetition, bestimmt mit $39^{\circ} 17' 20''$, $39^{\circ} 17' 20''$, $39^{\circ} 17' 10''$, $39^{\circ} 17' 20''$.

Die Temperatur war 20° C. Daraus ergibt sich der Brechungsindex für Natriumlicht $n = 1.52727$.

2. Mit einem Abbe'schen Refractometer $n = 1.531$ bei 17° C.

Die genaue Wiederholung der Saarbach'schen Darstellungsweise (durch Krystallisation aus Wasser) führte wieder zu der bei 81° schmelzenden Säure.

Nunmehr war die Ursache der Verschiedenheit aufgeklärt. Saarbach, sowie Gassmann und Kraft übersahen nämlich das Vorhandensein von Krystallwasser, welches in der Menge eines Molecüles in der von ihnen beschriebenen Säure enthalten ist.

Die directe Wasserbestimmung, sowie auch die Elementaranalyse der krystallwasserhaltigen Säure ergaben die Richtigkeit dieser Annahme. Schon im Vacuumexsiccator verliert die lufttrockene krystallwasserhaltige Säure allerdings sehr langsam ihr Krystallwasser. 1.4587 g der lufttrockenen Säure verliert nach zwölfstündigem Stehen im Vacuumexsiccator bei 20 bis 30 mm Druck 0.0101 g. Nach weiterem 24stündigen Stehen beim gleichen Drucke tritt abermals ein Verlust von 0.008 g, also ein Gesamtverlust von 0.0181 g ein. Rascher entweicht das Wasser beim Trocknen bei 60 bis 70°

1.5500 g der krystallwasserhaltigen Säure, bis zur Gewichtskonstanz bei dieser Temperatur über Chlorcalcium getrocknet, verminderte ihr Gewicht um 0.1180 g.

1·7322 g der bei 100° schmelzenden Säure, in gleicher Weise getrocknet, verminderte ihr Gewicht bloß um 0·0002 g.

Eine Verflüchtigung der Säure hatte deshalb nicht stattgefunden.

Der Gewichtsverlust, auf Wasser berechnet, entspricht 7·60% gegenüber der Theorie für 1 Molecül Krystallwasser mit 7·50%. Diese nunmehr vollkommen getrocknete Säure schmilzt bei 99 bis 100°.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von 1 Molecül Krystallwasser in der bei 81° schmelzenden Säure war das Resultat der Elementaranalyse.

0·1565 g lufttrockener Substanz lieferten 0·09125 g Wasser und 0·32870 g Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{12}H_{14}O_4 + H_2O$	$C_{12}H_{14}O_4$
C	6·48	6·66	6·31
H	59·60	60·00	64·86

Erwähnenswert ist, dass die aus concentrirten Salzlösungen durch Säuren gefällte Substanz nicht ausschließlich aus krystallwasserhaltiger Säure besteht, sondern auch die krystallwasserfreie Säure enthält.

Anschließend füge ich die Beschreibung einiger Derivate der Eugenolglycolsäure bei.

Darstellung einiger Salze der Eugenolglycolsäure.

1. Kalisalz.

2·2 g der Säure wurden in 20 cm^3 Alkohol gelöst mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung und mit verhältnismäßig concentrirter alkoholischer Kalilauge bis zur ganz schwach alkalischen Reaction versetzt. Es fällt das in Alkohol schwer lösliche Kalisalz in Form langer dünner Krystallnadeln heraus. Nach dem Absaugen von der Mutterlauge werden sie mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet.

Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Aus dem Filtrate kann noch ein kleiner Theil des Salzes durch Äther herausgefällt werden.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes.

0·8456 g verlieren beim Trocknen bis 90° 0·0319 g Wasser.
0·3710 g liefern 0·1206 g K_2SO_4 .

Daraus berechnet sich für die Formel $(C_{12}H_{13}O_4K + \frac{1}{2}H_2O)$ in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3·47	3·76
K ₂ O	17·47	17·41

2. Barytsalz.

2·2 g der Säure wurden unter Zusatz eines Tropfen Phenolphthaleins in wenig verdünntem Alkohol gelöst, mit kohlenstoffreier Kalilauge genau neutralisiert und mit Baryumchloridlösung in der Hitze gefällt.

Es wird von einer geringen Trübung abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen. Das Barytsalz krystallisiert in schönen, zu rosettenförmigen Gebilden vereinigten Nadeln heraus. Es wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Das Salz ist leicht in heißem Wasser, schwer in Alkohol und kaltem Wasser löslich.

0·8174 g des Salzes verlieren beim Trocknen bei 105° 0·0455 g Wasser.

0·2209 g Substanz entsprachen 0·0835 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Wasser	5·56	5·85
BaO	24·82	24·87

entsprechend der Formel $\{(C_{12}H_{13}O_4)_2Ba + 2H_2O\}$:

3. Zinksalz.

2·2 g der Säure, in wenig Alkohol gelöst, mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und eine concentrirte Chlorzinklösung in der Hitze zugesetzt.

Das Zinksalz fällt als krystallinischer Niederschlag heraus, der abgesaugt, gut ausgewaschen und aus viel kochendem Wasser auskrystallisiert wurde.

Es krystallisiert, ähnlich dem Barytsalze, in feinen Nadeln, die sich zu rosettenförmigen Gebilden vereinigen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

0·7607 g ergaben beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 0·0907 g und 0·1274 g Zinksulfid.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\{(C_{12}H_{13}O_4)_2Zn + 4H_2O\}$	Gefunden
Wasser . . .	12·43	11·92
Zink	11·27	11·22

4. Kupfersalz.

2·2 g der Säure, genau mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit einer Lösung von 3 g Kupfervitriol in 300 cm^3 Wasser versetzt.

Es scheidet sich das Kupfersalz als ein blauer, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus, der nach öfterem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in Form azurblauer, wohlausgebildeter Nadeln erhalten wird.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes.

1·2480 g des Kupfersalzes ergaben beim Trocknen bis zum constanter Gewichte bei 100 bis 105° einen Gewichtsverlust von 0·0840 g.

0·8532 g Substanz ergaben 0·1226 g Cu_2S .

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6·73	6·65
CuO	14·68	14·37,

entsprechend der Formel $\{(C_{12}H_{13}O)_2Cu + 2H_2O\}$.

5. Silbersalz.

3 g des Kalisalzes wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und eine concentrirte neutrale Silbernitratlösung zugesetzt.

Das Silbersalz, das im kalten Wasser sehr schwer löslich ist, fällt krystallinisch heraus und kann aus einer heißgesättigten wässerigen Lösung in prächtigen, fiederig gruppierten Krystallen erhalten werden.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes.

0·3955 g des trockenen Salzes hinterließen nach dem Veraschen 0·1306 g Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	32·83	33·03

Das Salz ist krystallwasserfrei.

Darstellung des Eugenolglycolsäuremethylesters.

40 g Eugenolglycolsäure wurden in 200 cm³ 8% methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit schied eine mit Wasser versetzte Probe ein alkaliunlösliches Öl ab, das demnach schon den Ester vorstellt.

Der Methylalkohol wurde größtentheils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Esterlösung über frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet und entsäuert.

Nach dem völligen Verdunsten des Äthers hinterbleibt der Ester als gelblich gefärbtes Öl, das ursprünglich selbst in einer Kältemischung nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Erst eine Vacuumdestillation beseitigte diesen Übelstand.

Der Ester destillierte bei 19 *mm* Druck unzersetzt zwischen 161 bis 164°.

Nach der Destillation erstarrt das farblose Öl größtentheils, jedoch nicht vollständig, zu großen wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkte 43°.

Analyse.

0·2032 g Substanz lieferten 0·4908 g CO₂ und 0·1233 g H₂O.
0·2300 g Substanz lieferten 0·4610 g Agd (Jodsilber).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	65·84	66·10
H	6·74	6·77
—OCH ₃	26·44	26·20

Nach fünf- bis sechsmonatlichem Stehen in wohlverschlossenen Gefäßen hatte sich ein Theil der ursprünglich festen Krystallmasse des Esters unter starker Gelbfärbung verflüssigt. Es wurde vom Öl durch scharfes Absaugen und Nachwaschen getrennt. Die Krystalle schmolzen bei 42 bis 43°. Ein Theil des Öles konnte nach dem Verdunsten des Äthers und dem Impfen mit Saatkristallen noch zur Krystallisation gebracht werden, während das schließlich restierende Öl in keiner Weise mehr Krystalle ergab.

Äthylester.

20 g der bei 100° schmelzenden Eugenolglycolsäure wurden in 200 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst und unter Zusatz von 10 g concentrirter Schwefelsäure während 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Sodann wurden 100 *cm*³ Alkohol abdestilliert, der Rest in 300 *cm*³ Wasser gegossen, der Ester in Äther aufgenommen und diesem durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung die freien Säuren und durch Stehenlassen über Chlorcalcium Wasser und Alkohol entzogen.

Der Rohester hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers als dickflüssiges, selbst in einer Kältemischung nicht erstarrendes Öl. Erst nach dem Fractionieren im Vacuum, wobei bei

einem Drucke von 19 *mm* die Hauptmenge zwischen 200 bis 205° übergeht, erstarrte das übergehende, stark lichtbrechende Öl, allerdings erst nach dreitägigem Stehen in der Winterkälte, zu großen wohl ausgebildeten Krystallen.

Schmelzpunkt 36 bis 37°.

Analyse.

0·2010 *g* Substanz gaben 0·4938 *g* Kohlendioxyd und 0·1324 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	67·20	67·00
H	7·20	7·32

Darstellung des Amides.

10 *g* des rohen Methylesters wurden in einem Schüttelkölbchen mit 80 *cm*³ concentrirter Ammoniakflüssigkeit und 5 *g* Methylalkohol häufig kräftig durchgeschüttelt. Schon nach ganz kurzer Zeit scheiden sich vereinzelt Krystallnadeln ab; nach sechsständigem Stehen in der Kälte ist der Ester völlig in das Amid übergegangen, was man daran erkennt, dass der flüssige Ester zu einer Krystallmasse erstarrt ist. Zweckmäßig krystallisiert man aus heißem ammoniakalischen Wasser um. Man erhält auf diese Weise das Amid in Form feiner verfilzter Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 110°.

Analyse.

0·2735 *g* Substanz gaben bei 747 *mm* und 18° C. 15·6 *cm*³ Stickstoff.

0·3567 *g* Substanz = 0·3678 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N	6·51	6·33
OCH ₃	13·57	14·02

Anilid der Eugenolglycolsäure.

5 *g* der Eugenolglycolsäure wurden mit 75 *g* Anilin während 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Daraus

wurden 60 g Anilin im Vacuum abdestilliert und der Rest längere Zeit mit 5% Salzsäure zur vollständigen Entfernung des Anilins digeriert.

Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte erstarrt das rückbleibende, dunkelbraun gefärbte Anilid zu einer compacten Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Thon, der die dunklen öligen Verunreinigungen aufnimmt, aus siedendem Petroläther, worin dasselbe ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert wird. Man erhält es hiedurch in rhombischen Tafeln, deren Seitenwinkel sehr nahe an 90° liegen. Schmelzpunkt des Anilides 58°.

Analyse.

0.3720 g Substanz gaben bei 18° und 747 mm 13.75 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N	4.89	4.71

Methoxylbestimmung:

0.2715 g Substanz lieferten 0.2124 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	10.33	10.43

Darstellung des Hydrazides der Eugenolglycolsäure.

6 g der Säure wurden mit 40 g Phenylhydrazin während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht, und hierauf die Hauptmenge des Phenylhydrazins im Vacuum abdestilliert. Sodann wurde der Rückstand wiederholt mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Phenylhydrazins gewaschen. Das gelb gefärbte Hydrazid kann man aus heißem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Trotz wiederholten Umkrystallisieren ist das Hydrazid nicht rein weiß zu erhalten. Es krystallisiert in schuppenförmigen, dünnen Krystalltafeln, die bei 113° schmelzen.

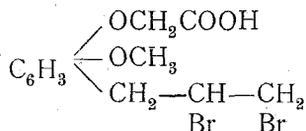
0·218 g Substanz lieferten bei 18° C. und 745 mm 4·3 cm³ Stickstoff.

0·2468 g Substanz ergaben 0·1893 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	8·97	8·82
OCH ₃	9·93	10·12

Die passendste Substanz, mit Hilfe welcher man die Verschiebung der Doppelbindung studieren konnte, schien mir das Dibromid der Eugenolglycolsäure zu sein.



Es war höchst wahrscheinlich, dass das normale Bromadditionsproduct unter nachträglicher Abspaltung des Broms in die vom Ioeugenol sich ableitende Säure übergeht. Nun trat jedoch, wie schon erwähnt, bei der Bromierung eine ganz eigenthümliche Erscheinung auf.

Die Bromierung verläuft in Chloroform, Eisessig oder Schwefelkohlenstofflösung anscheinend bis auf eine geringe Bildung von Bromwasserstoffsäure ganz glatt. Das Brom tritt unter mäßiger Erwärmung sofort in Reaction, was man an der momentanen Entfärbung merkt.

Das erhoffte Dibromid der Eugenolglycolsäure ist jedoch nicht das alleinige Reactionsproduct. Es entsteht nämlich noch außerdem eine Substanz, die keine Säurereaction mehr zeigt; sie ist sowohl in Alkalicarbonatlösung, als auch in verdünnten Alkalien und Ammon unlöslich.

Deshalb schien es nöthig, den ganzen Vorgang etwas eingehender zu studieren; ein Theil der keineswegs abgeschlossenen Versuche soll bereits angeführt werden.

Einwirkung von Brom auf Eugenolglycolsäure.

Die Bromierung der Eugenolglycolsäure wurde in verschiedenen Lösungsmitteln versucht. Chloroform, Tetrachlor-

kohlenstoff und Eisessig erwiesen sich als am besten geeignet und unter diesen dreien verdient jedoch speciell Chloroform den Vorzug.

Unter allen Umständen geht die Bromierung scheinbar glatt vor sich, das heißt das Brom wird fast momentan unter merklicher Erwärmung addiert, was am Verschwinden der Gelbfärbung, sowie am negativen Ausfalle der Reaction mit Jodkaliumstärkekleister leicht erkenntlich ist.

Es tritt speciell gegen Schluss der Reaction eine immerhin wahrnehmbare Entwicklung von Bromwasserstoff auf.

Man kann diese Säure leicht auf übliche Weise in den ersten Antheilen des probeweise abdestillierten Lösungsmittels nachweisen.

Diese Bromwasserstoffentwicklung, die auf einen substitutiven Eintritt des Broms oder auf eine durch dasselbe bewirkte Oxydationserscheinung schließen lässt, tritt selbst dann ein, wenn man genau die eigentliche zur Reaction theoretische Menge Brom verwendet.

Die Bromierung, sowie die nachfolgende Trennung der beiden entstehenden Producte, hat sich nach zahlreichen Versuchen, die vorläufig nicht angeführt werden sollen, folgendermaßen als am zweckmäßigsten erwiesen.

35 g Eugenolglycolsäure wurden in 100 cm^3 Chloroform vertheilt und successive 28 g Brom ($8.9 cm^3$), gelöst in 100 cm^3 Chloroform, unter guter Kühlung zugesetzt. Nach beendigter Reaction lässt man mehrere Stunden stehen, destilliert den größten Theil des Chloroforms ab. Der als brauner Syrup hinterbleibende Destillationsrückstand erstarrt bald zu einer krystallinischen klebrigen Masse.

Zur weiteren Reinigung und Trennung der Reactionproducte benützt man die Säurenatur des einen Derivates, im Gegensatz zur Neutralität des anderen.

Das Reactionproduct wird mit 200 cm^3 einer 5% Kaliumcarbonatlösung bei 60 bis 70° längere Zeit digeriert, bis auf eine geringe Menge eines Harzes tritt eine völlige Lösung unter Kohlensäureentwicklung ein. Es wird sodann noch heiß abfiltriert. Beim Abkühlen bilden sich schöne nadelförmige Krystalle. Diese Substanz möge infolge der mangelnden

Kenntnis ihrer Constitution vorläufig der Kürze halber mit ›A‹ bezeichnet werden. Im Filtrat der Substanz A befindet sich das Kalisalz der Dibromeugenolglycolsäure in Lösung. Die Säure fällt zunächst beim Ansäuern in Form eines zähen klumpigen Niederschlages heraus, der bald durch den Übergang in den krystallinischen Zustand hart und krümelig wird.

Eine Reinigung lässt sich zweckmäßig durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Essigsäure erreichen.

Die Ausbeute des Productes A beträgt 30 bis 35%, die der Dibromeugenollessigsäure 90 bis 100% des angewendeten Eugenols.

Eugenolglycolsäuredibromid.

Eugenolglycolsäuredibromid stellt eine bei 93 bis 94° schmelzende, in derben Nadeln krystallisierende Substanz dar. Sie ist in verdünnten kohlen-sauren Alkalien schon in der Kälte leicht löslich. Beim Zusatz von concentrirten kohlen-sauren oder Ätzalkalien scheidet sich aus der klaren Lösung ein emulsionsartiger Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop als aus kleinen Öltröpfchen bestehend erscheint. Dass thatsächlich die erwartete Säure vorliegt, wird durch die Resultate der Analyse bewiesen.

0·5198 g Säure wurden in säurefreiem Alkohol gelöst und unter Phenolphthaleinzusatz auf neutrale Reaction mit 2·5 *cm*³ Halbnormalnatronlauge titriert.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Säurezahl	146·8	142

Brombestimmung.

0·2754 g Substanz ergaben 0·2693 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Brom	41·62	41·88

Elementaranalyse.

0·3275 g Substanz ergaben 0·1126 g Wasser und 0·4506 g Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	37·52	37·69
Wasserstoff . . .	3·82	3·66

Methoxylbestimmung.

0·2750 g Substanz ergaben 0·1601 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	7·68	8·11

Ein qualitativer Versuch bewies, dass das Brom schon durch kurzes Kochen mit verdünntem alkoholischen Alkali als Ion nachweisbar war, weshalb es jedenfalls zumindestens theilweise aliphatisch gebunden sein musste. Überdies bestätigte die Darstellung einer Anzahl von Derivaten der Säure deren angenommene Constitution.

Methylester des Dibromides der Eugenolglycolsäure.

Der Ester wurde in üblicher Weise durch fünfständiges Kochen des Säuredibromides in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz ihres gleichen Gewichtes concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Der Ester krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Flächen bei 70° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich im Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

Analyse.

0·1720 g lieferten bei der Verbrennung 0·2500 g CO₂ und 0·0637 g H₂O.

Daraus ergibt sich in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	39·39	39·65
H	4·04	4·12

Dibromid des Eugenolglycolsäureamides.

Da durch die Behandlung des Ersters mit concentriertem wässerigen oder alkoholischen Ammon eine partielle Abspaltung von Brom beobachtet werden konnte, erwies sich als zweckmäßiger, das Säureamid des Eugenolglycolsäuredibromides auf umgekehrtem Wege, nämlich durch Bromierung des Amides der Eugenolglycolsäure darzustellen.

10 g Eugenolglycolsäureamid wurden in 125 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 7·5 g Brom in 50 cm³ Eisessig unter guter Kühlung versetzt.

Die Addition des Broms tritt sehr rasch ein. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte destilliert man zwei Drittel des Eisessigs ab und ergänzt den Rest durch heißes Wasser auf das ursprüngliche Volumen, filtriert und lässt erkalten.

Es krystallisiert das Dibromamid in spießigen Krystallen, die in Alkohol, Äther, Eisessig leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich sind. Schmelzpunkt 85°.

Analyse.

0·1958 g Substanz lieferte 0·1936 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Br	42·07	41·98

Aus dem Dibromamid lässt sich mittelst salpetriger Säure das Eugenolglycolsäuredibromid regenerieren. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei der Bromierung der Eugenolglycolsäure außer dem Körper »A« noch die normale Dibrom-eugenolglycolsäure entsteht.

Ferner spricht das Verhalten dieser Säure starken Alkalien gegenüber dafür, dass durch dieselben eine secundäre Reaction verursacht wird. Ob das Product »A« das Resultat dieser Einwirkung ist, oder ob es primär schon gebildet wird, ist noch zweifelhaft. Aus verschiedenen Erscheinungen, die manigfache Versuche gefördert haben, bin ich zur Überzeugung gekommen, dass das alkaliumlösliche Product aus dem Dibromid der Säure

durch verdünnte Alkalien, ja vielleicht schon durch Wasser entsteht.

Versuche, die diese Verhältnisse aufklären sollen, sind im Zuge. Beispielweise konnte beobachtet werden, dass die klaren, schwach alkalischen Filtrate von »A«, die also lediglich das Kalisalz des Säuredibromides enthalten sollten, durch Zusatz von Wasser sich trübten und nach längerem Stehen abermals das alkaliunlösliche Product »A« entstanden war.

Dies beweist also, dass zum mindestens auch während der Einwirkung von Wasser oder Alkalien eine Bildung des Körpers »A« eintritt; ob diese Bildung der Substanz »A« ausschließlich oder nur theilweise dieser Reaction zugeschrieben ist, erscheint noch fraglich.

Das Product »A« stellt eine in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton leicht, schwieriger in nicht wässrigen Solventien lösliche Substanz dar, die in schönen, langen, nadel-förmigen Krystallen krystallisiert. Sie schmilzt bei 153 bis 154°

Analyse.

0·2212 g Substanz lieferten 0·2402 g Kohlensäure und 0·0576 g Wasser.

0·1215 g Substanz lieferten 0·1410 g Bromsilber.

0·3288 g Substanz lieferten 0·1637 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

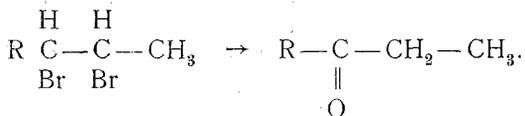
	Gefunden	Berechnet für die Formel $C_{12}H_{13}Br_3O_5$
C	29·61	30·19
H	2·66	2·89
Br	48·91	49·25
OCH ₃	6·54	6·36

Aus den Analysenzahlen leitet sich mit guter Annäherung die Formel $C_{12}H_{12}Br_3O_5$ ab.

Ob diese Formel jedoch vollkommen zutrifft, ob sich nicht etwa eine kleine Verschiebung der Zahl der Wasserstoffatome ergibt, kann nur auf Grund eingehender Untersuchungen entschieden werden.

Jedenfalls muss schon die Bildung eines alkaliunlöslichen Körpers bei dieser einfachen Reaction sehr befremdend erscheinen.

Über die Einwirkung von Alkalien auf die Bromderivate von Eugenol hat allerdings schon Wallach (Ber. 28, S. 2720) einige eigenthümliche Beobachtungen gemacht, die vielleicht dazu beitragen könnten, diese Reaction aufzuklären. Behandelt man die Bromadditionsproducte der stabileren Propenylderivate, also des Isoeugenols etc. mit alkoholischem Kali, so werden hierbei die beiden Bromatome unter Bildung eines Ketons eliminiert.



Wenngleich die Substanz »A« noch immer Brom enthält, können doch weitere Forschungen unter Berücksichtigung dieser eigenthümlichen Reaction durchgeführt werden.

Ähnlich dem Brom, wenn auch naturgemäß viel träger, wirkt Jod auf Eugenolglycolsäure ein.

Eugenolglycolsäuredijodid.

3 g Eugenolglycolsäure wurden in 100 cm^3 Chloroform gelöst und darin durch schwaches Erwärmen 3.5 g Jod unter Zusatz einer sehr geringen Menge Brom gelöst.

Sehr bald beginnt die Ausscheidung einer zähen schwarzen Masse; nach eintägigem Stehen war der Gefäßinhalt von einem dunkel gefärbten Krystallbrei erfüllt. Nach dem Absaugen verreibt man die Masse zur Entfernung des Jodes bei guter Kühlung mit Natriumthiosulfatlösung und krystallisiert, sobald vollkommene Entfärbung eingetreten ist, aus einem Benzol-Ligroingemisch um, wobei man sie in kleinen, schwach gelblichen Nadeln erhält.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht bestimmbar, da bei 96° bereits eine reichliche Zersetzung derselben unter Abspaltung von Jod vor sich geht.

Die Säure ist überhaupt sehr unbeständig; das bloße Umkrystallisieren verursacht schon eine Dissociation, wobei durch

die Entstehung von freiem Jod eine Färbung der Lösungsmittel zu constatieren ist.

Auch die kurze Einwirkung verdünnter Alkaliën bewirkt bereits eine Ersetzung des Jodes. Diese Labilität vereitelte auch die Darstellung weiterer Derivate.

Analyse.

0.2751 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung 0.2686 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
J	52.74	53.26

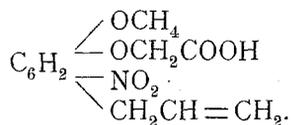
Einwirkung von Salpetersäure auf Eugenolglycolsäure.

Concentrierte Salpetersäure wirkt stürmisch auf Eugenolglycolsäure ein. Es tritt eine totale Zerstörung der Substanz ein. Arbeitet man jedoch in Eisessiglösung und lässt die Salpetersäure in starker Verdünnung auf Eugenolglycolsäure einwirken, so erhält man zwei wohliarakterisierte Producte, die sich bei genauer Einhaltung der Entstehungsbedingungen leicht herstellen lassen. Es verläuft der Nitrierungsprocess vollkommen verschieden, je nach der Temperatur, bei welcher man denselben vor sich gehen lässt. Arbeitet man mit wenig Salpetersäure unter Vermeidung starker Erwärmung, so resultiert das normale Nitroproduct. 10 g Eugenolglycolsäure in 120 cm^3 Eisessig bei 15° C. gelöst und 4 cm^3 rothe rauchender Salpetersäure zugesetzt. Mit großer Regelmäßigkeit erhöht sich die Temperatur innerhalb dieser Grenzen um 16° C. Das Reactionsgemisch wird roth und bleibt vollkommen klar. Wenn dasselbe wieder seine normale Temperatur erreicht hat, gießt man es in 700 bis 800 cm^3 Eiswasser. Es scheiden sich gelbe Öltröpfchen ab, die langsam zu rosettenförmig gruppierten Krystallnadeln erstarren. Zweckmäßig wird aus kochendem Wasser und schließlich aus Benzol umkrystallisiert.

Die entstandene, bei 115 bis 116° schmelzende Nitroeugenolglycolsäure ist recht leicht in heißem Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig löslich.

In kohlensauren Alkalien löst sie sich vollkommen mit rothbrauner Farbe auf.

Die Analysenresultate bestätigen die Formel:



Bestimmung der Nitrogruppe (nach Lunpricht).

0·2102 g Substanz, mit titrierter Zinnchlorürlösung reduciert und auf 100 cm^3 verdünnt. 10 cm^3 entsprechen im Mittel 17·55 cm^3 Jodlösung.

10 cm^3 Zinnchlorürlösung = 22·2 cm^3 Jodlösung.

1 cm^3 Jodlösung entspricht 0·00768 g NO_2 -Gruppe.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
NO_2	17·02	16·91

Methoxylbestimmung.

0·2945 g Substanz gaben 0·2373 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
$-\text{OCH}_3$	11·07	11·60

Doppelbindung.

0·1822 g Substanz entsprechen 12·4 cm^3 Thiosulfat. 1 cm^3 Thiosulfat = 0·01272 g Jod.

	Gefunden	Berechnet
Jodzahl	87·98	95

Zur Herstellung des anderen Derivates arbeitet man zweckmäßig folgendermaßen:

10 g der Säure werden in 100 cm^3 Eisessig bei 25° C. gelöst und unter gutem Schütteln 10 cm^3 rauchende Salpetersäure zugesetzt.

Die Farbe der Flüssigkeit wird langsam dunkelroth, und unter Erwärmung bis auf 55° beginnt bald eine Ausscheidung goldgelber Krystallnadeln.

Nach vier- bis fünfstündigem Stehen vermehrt sich deren Menge nicht mehr, weshalb man absaugt und sehr gut mit Wasser und Alkohol nachwäscht.

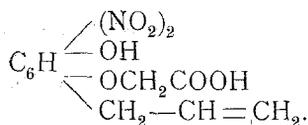
Das erhaltene Product kann man durch Krystallisation nicht reinigen, da es in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme derjenigen, die basischen Charakter besitzen (Anilin, Pyidin etc.), unlöslich ist.

Mit diesen geht es als starke Säure offenbar salzartige Verbindungen ein.

Die Säure, die in Alkalien mit dunkelorange-rother Farbe löslich ist, schmilzt bei 154° unter theilweiser Zersetzung.

Eigenthümlich ist nun, dass in ihrem Molecülcomplex keine Methoxylgruppe enthalten ist.

Die Analysenzahlen sprechen mit Rücksicht auf diesen Umstand für eine Verbindung folgender Constitution:



0.1862 g der Substanz lieferten 15 cm^3 Stickstoff bei 19° und 746 mm .

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	9.12	9.38

Die Stellung der Nitrogruppe kann vorläufig nicht angegeben werden. Eine so glatte Verseifung eines Phenoläthers durch Salpetersäure muss als so eigenthümliche Reaction bezeichnet werden, dass ein weiteres Studium derselben in Aussicht genommen wurde.

Schließlich wurden noch einige Oxydationsversuche mit der Eugenolglycolsäure durchgeführt.

Sie führen nicht zur Vanillinglycolsäure, wie sie von Gassmann und Kraft beschrieben wurde, sondern zu einer

Säure die einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt; derselbe liegt weit über den der Vanillinglycolsäure und konnte bisher noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

Die Säure ist zweibasisch, was man aus ihrer Säurezahl schließen kann, welche im Mittel bei 521.8 gefunden wurde.

Dieser Säurezahl entspräche ein Moleculargewicht von 214 .

Über die Constitutionsbestimmung der Substanz »A«, sowie über jene des Oxydationsproductes sind Untersuchungen im Zuge, weshalb ich um die Reservierung dieses Arbeitsgebietes für die nächste Zeit ersuche.