

Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen und aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt werden.

Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine tief blauviolette Farbenreaction hervor. Erwärmst man die wässerige Lösung mit etwas mehr Eisenchlorid, so scheidet sich eine krystallinische, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Substanz aus, welche von Alkalilauge leicht aufgenommen wird und bei 320° noch nicht schmilzt.

Die angeführten Eigenschaften des bei 115° schmelzenden Körpers sind die des Acetovanillons, als welches er auch durch die nachstehenden analytischen Zahlen charakterisiert wird:

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₉	108	65.06
H ₁₀	10	6.01
O ₃	48	28.92
	166	100.00

Die auf dem erläuterten Wege erhaltenen Ausbeuten an reinem Acetovanillon sind wenig befriedigende; die hartnäckig anhaftenden ölichen Verunreinigungen, welche vielleicht von einem gleichzeitig gebildeten Isomeren des Acetovanillons herrühren, erschweren ungemein die Reindarstellung des letzteren.

466. Ferd. Tiemann: Ueber Isoeugenol, Diisoeugenol und Derivate derselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXI; eingegangen am 1. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das Isoeugenol $C_6H_3(CH:CH:CH_3)(OCH_3)(OH)$ ist zuerst von Kraaz und mir¹⁾ durch Abspaltung von Kohlensäure aus Homoferuläsäure $C_6H_3(CH:C(CH_3.CO_2H)(OCH_3)(OH)$ dargestellt worden.

Die Muttersubstanz des bei einem Oxydationsprocess gebildeten Acetovanillons $C_6H_3(COCH_3)(OCH_3)(OH)$ könnte ein nach der Formel

$C_6H_3\left(C\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}\right)(OCH_3)(OH)$ constituirtes Isomeres des Eugenols sein.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2063.

In der Mittheilung über Acetovanillon habe ich angeführt, dass ich bei Versuchen, das Eugenol $C_6H_5(CH_2 \cdot CH : CH_2)(OCH_3)(OH)$ in dieses Isomere umzuwandeln, bislang nur dem Isoeugenol $C_6H_5(CH : CH \cdot CH_3)(OCH_3)(OH)$ begegnet bin.

Die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol beruht auf einem Platzwechsel der in der Seitenkette des Eugenols vorhandenen doppelten Kohlenstoffbindung. Eine derartige Wanderung einer doppelten Kohlenstoffbindung ist in der Neuzeit häufig beobachtet worden¹⁾, sie kommt voraussichtlich zu Stande, indem die Elemente des Wassers sich an das doppelt gebundene Kohlenstoffatom addiren und Wasser an einer benachbarten Stelle des Moleküls wieder abgespalten wird.

Alkalische Agentien scheinen eine solche Umlagerung besonders zu begünstigen. J. F. Eykemann²⁾ einerseits und G. Ciamician und P. Silber³⁾ andererseits haben beobachtet, dass mehrere Derivate des Phenylallylens $C_6H_5CH_2 \cdot CH : CH_2$ z. B. Safrol und Methyl-eugenol beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge vollständig in die entsprechenden Derivate des Phenylpropylens $C_6H_5CH : CH \cdot CH_3$ also in Isosafrol und Methylisoeugenol übergehen. Nur die Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol ist auf diesem Wege nicht geglückt.

Ich kann die Beobachtungen der genannten Forscher bestätigen, unter den eben angegebenen Bedingungen bilden sich nicht nachweisbare Mengen von Isoeugenol aus dem Eugenol. Man muss die Temperatur steigern, die Operation bei einer 100° übersteigenden Temperatur z. B. im Autoclaven ausführen, um eine Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol zu bewirken. Gewöhnlich verharzt dabei aber eine grosse Menge des zum Versuche angewandten Eugenols.

Die betreffende Umlagerung vollzieht sich dagegen glatt unter den folgenden Bedingungen:

Man erhitzt 12.5 Theile hochprozentigen Kaliumhydrats mit 18 Theilen Amylalkohol, giesst die Flüssigkeit von dem ungelösten Kaliumcarbonat ab, fügt 5 Theile Eugenol hinzu und digerirt das Gemisch während 16 — 20 Stunden im Paraffinbade bei 140° . Man treibt alsdann den Amylalkohol im Dampfstrom ab und säuert mit Schwefelsäure an. Das dadurch ausgeschiedene Isoeugenol wird im Scheidetrichter von der sauren wässrigen Salzlösung getrennt, mit Sodalösung gewaschen und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das auf diese Weise hergestellte Präparat erwies sich als vollständig identisch mit dem von Kraaz und mir früher synthetisch erhaltenen Isoeugenol.

¹⁾ Siehe z. B. A. von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 251, 257 und R. Fittig, diese Berichte XXIV, 82.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 855.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1159 und 1164.

Die durch das obige Verfahren ermöglichte leichte Beschaffbarkeit einer grösseren Quantität reinen Isoeugenols hat mich in den Stand gesetzt, die Eigenschaften dieser Verbindung noch etwas genauer festzustellen, als dies mit den auf synthetischem Wege erhaltenen kleinen Mengen früher geschehen konnte.

Das Isoeugenol siedet, wie Kraaz und ich angegeben, bei 258—262°: der grösste Theil ging bei der Siedepunktsbestimmung constant bei 261° (uncorr.) über.

Das Isoeugenol ist ein dickflüssiges, farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches in einer Kältemischung zu strahlenförmig gruppierten Nadeln erstarrt. Die erstarrte Masse verflüssigt sich allmählich wieder bei Zimmertemperatur. Isoeugenol löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Sein Geruch ist eugenolartig und nach meinem Dafürhalten etwas milder als der des Eugenols. Das Isoeugenol färbt sich bei längerem Aufbewahren hellgelb bis deutlich gelb; die Verfärbung tritt jedoch nicht so rasch ein wie beim Eugenol, welches nach längerem Stehen gewöhnlich rothbraun, ja unter Umständen tief dunkelgrün erscheint.

Das Isoeugenol bildet wie das Eugenol Phenolsalze. Die Kaliumverbindung des Isoeugenols ist in Wasser leichter löslich als die des Eugenols, die umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse zeigen die Natriumsalze beider Isomeren.

Elementaranalyse des Isoeugenols:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	73.17	72.73
H ₁₂	12	7.32	7.56
O ₂	32	19.51	—
		164	100.00

Im Natriumlicht wurde mit Hülfe des Pulfrich'schen Refractometers der Brechungscoefficient des Isoeugenols n_d zu 1.5728 bestimmt; Eykman¹⁾ hat als Brechungscoefficienten des synthetisch dargestellten Isoeugenols $n_d = 1.5680$ gefunden. Der erste Werth dürfte der zutreffendere sein, weil die Darstellung des bei der Bestimmung desselben benutzten Präparates im grösseren Maassstabe eine sorgfältigere Reinigung gestattet hat. Der zum Vergleich festgestellte Brechungscoefficient des reinen Eugenols n_d wurde zu 1.5438 ermittelt, während Eykman²⁾ für den Werth n_d beim Eugenol die damit nahezu zusammenfallende Zahl 1.5439 angibt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 862.

²⁾ loc. cit.

Eine bemerkenswerthe Beobachtung ist bei der Darstellung von organischen Säurederivaten des Isoeugenols gemacht worden; es hat sich herausgestellt, dass sich dabei immer Abkömmlinge eines dimolekularen Isoeugenols, welches ich als Diisoeugenol bezeichne, bilden, wenn man nicht ganz bestimmte Vorsichtsmaassregeln anwendet.

Das von Kraaz und mir¹⁾ früher beschriebene, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isoeugenol erhaltene Benzoylderivat ist thatssächlich nicht ein Abkömmling des Isoeugenols, sondern des Diisoeugenols.

Monomolekulare organische Säurederivate des Isoeugenols entstehen nur dann, wenn man bei Bereitung derselben das Auftreten freier Mineralsäuren in sorgfältigster Weise vermeidet.

Um die Unterschiede zwischen den organischen Säurederivaten des Eugenols und Diisoeugenols darzuthun, erläutere ich im Folgenden die Darstellungsweisen und Eigenschaften der Acetyl- und Benzoylderivate des Isoeugenols und Diisoeugenols:

Acetylisoeugenol, $C_6H_3(CH = CH \cdot CH_3)(OCH_3)(OCOCH_3)$, bildet sich bei dem Erhitzen des Isoeugenols mit Essigsäureanhydrid am Luftkühler. Das in Wasser gegossene, mit Sodalösung gewaschene Reactionsproduet erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Es siedet bei 282—283° (uncorr.) unzersetzt und bildet, aus seiner Benzollösung mit Ligroin gefällt, glänzende, weisse Nadeln, welche bei 79—80° schmelzen und durch Erhitzen mit stark verdünnter Alkalilauge in Isoeugenol zurückverwandelt werden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	69.90	69.42	70.03
H ₁₄	14	6.80	7.08	7.22
O ₃	48	23.30	—	—
	206	100.00		

Die nach Raoult ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung lieferte das folgende Ergebniss:

Berechnet	Gefunden
206	205 ²⁾

Benzoylisoeugenol, $C_6H_3(CH = CH \cdot CH_3)(OCH_3)(OCOCH_3)(OCOC_6H_5)$, wird durch Schütteln einer Lösung von Isoeugenol in verdünnter Natronlauge mit Benzoylchlorid erhalten, indem man aufmerksam

¹⁾ Diese Berichte XV, 2068.

²⁾ Die Gefrierpunktserniedrigungen sind bei dieser und den folgenden Bestimmungen an Eisessiglösungen beobachtet worden.

darauf Acht giebt, dass die Flüssigkeit während dieser Operation nicht saure Reaction annimmt. Das körnig abgeschiedene Reactionsproduct wird von anhaftendem Benzoylchlorid durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung befreit und durch Umkristallisiren aus Alkohol in weissen, bei $103-104^{\circ}$ schmelzenden Prismen gewonnen. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Sie wird schwer durch wässrige, leichter durch alkoholische Alkalilauge zu Isoeugenol und Benzoësäure verseift.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	76.12	75.76
H ₁₆	16	5.97	6.15
O ₃	48	17.91	—
		268 100.00	

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Berechnet	Gefunden
268	292

Diacetdiiosoeugenol, C₂₀H₂₂O₂(OCOCH₃)₂,

bildet sich, wenn man Acetylchlorid (1½ Mol.) in Isoeugenol (1 Mol.) tropfen lässt, welches zuvor auf 54° erwärmt worden ist. Man steigert die Temperatur allmählich auf circa 80° und setzt das Erwärmen fort, solange noch Salzsäuredämpfe entweichen. Bei dem Erkalten erstarrt das Reactionsproduct. Behandelt man den Krystallbrei mit wenig kaltem Aether, so gehen die ölichen Verunreinigungen in Lösung, so dass die Krystalle davon abfiltrirt werden können. Die Verbindung wird durch Umkristallisiren aus wenig siedendem Alkohol im reinen Zustande gewonnen und bildet alsdann weisse Nadeln, welche bei $150-151^{\circ}$ schmelzen, sich kaum in Wasser und auch in Aether nicht allzu leicht lösen. Bei dem Verseifen der Substanz entsteht Diisoeugenol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₂₄	288	69.90	69.91
H ₂₈	28	6.80	6.94
O ₆	96	23.30	—
		412 100.00	

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Berechnet	Gefunden
412	408

Dibenzoyliosoeugenol, C₂₀H₂₂O₂(OCOC₆H₅)₂,

bildet sich auf dem von Kraaz und mir früher eingeschlagenen Wege, indem man ein Gemisch aus 1 Volum Isoeugenol und 2 Volumen

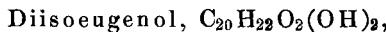
Benzoylchlorid im Paraffinbade bei einer Temperatur von 120—125° erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Giesst man das Reactionsproduct in wenig Alkohol, so scheidet sich ein Oel ab, welches erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Man kocht die Substanz behufs Entfernung des anhaftenden Benzoylchlorids wiederholt mit Sodalösung aus und krystallisiert sie mehrere Male aus siedendem Alkohol um.

Die so bereitete Verbindung zeigt alle früher von Kraaz und mir¹⁾ beobachteten Eigenschaften; sie schmilzt bei 161°, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Sie ist gegen wässerige Alkalien sehr beständig, wird aber von alkoholischer Alkalilauge allmählich verseift.

Elementaranalysen derselben sind in der soeben citirten Abhandlung angegeben.

Die nach der Raoult'schen Methode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung lässt keinen Zweifel darüber, dass ihr Molekül doppelt so gross als das des vorhin beschriebenen normalen Benzoylisoegenols ist. Es ergab sich dabei die folgende Zahl:

Berechnet	Gefunden
536	526



lässt sich im reinen Zustande am leichtesten aus Diacetdiisoeugenol erhalten. Dasselbe wird von wässriger Alkalilauge nur langsam angegriffen, von fünfprozentiger alkoholischer Alkalilauge aber leicht verseift. Man verdünnt mit Wasser und säuert mit Salzsäure an. Das Diisoeugenol fällt dabei in Flocken aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 50 prozentigem Alkohol wird die Verbindung in feinen, bei 180—181° schmelzenden Nadeln gewonnen. Sie löst sich kaum in Wasser und Ligroin, leichter in Alkohol, schwer in Benzol, leicht in Chloroform und Aether. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ölivengrün gefärbt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man das Isoeugenol auch direct durch Mineralsäuren und sauer reagirende Metallsalze in Diisoeugenol umwandeln kann. Das oben angegebene Verfahren führt indessen am leichtesten zu einem reinen Producte.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₂₀	240	73.17	73.20
H ₂₄	24	7.32	7.77
O ₄	64	19.51	—
328		100.00	

¹⁾ Diese Berichte XV, 2069.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Berechnet

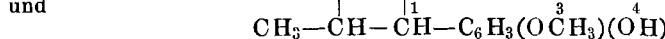
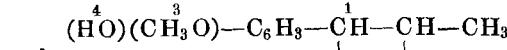
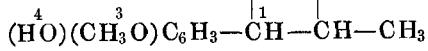
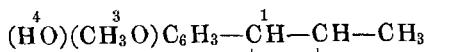
328

Gefunden

317

Bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf die organischen Säurederivate des Diisoeugenols entstehen nur Spuren von Vanillinsäure und Vanillin. Die monomolekularen organischen Säurederivate des Isoeugenols lassen sich dagegen in normaler Weise zu Vanillinsäure und Vanillin abbauen¹⁾.

Wie ist nun das Diisoeugenol constituit? Jeder Chemiker wird zunächst an die beiden Formeln



denken. Nach meiner Ansicht sind diese Formeln jedoch nicht die einzigen, welche bei der Fortsetzung dieser Untersuchung in Betracht zu ziehen sind; es darf dabei z. B. selbst die Möglichkeit nicht ganz ausser Acht gelassen werden, dass ähnlich, wie das Vanillin in Dehydrodivanillin und das Acetovanillon in Dehydriodiacetovanillon umgewandelt wird, 2 Mol. Isoeugenol zu einem Diphenylderivat zusammentreten; das abgespaltene Wasserstoffmoleköl könnte im letzteren Falle von einer ungesättigten Seitenkette aufgenommen werden. Erweist sich aber eine dieser vier asymmetrische Wasserstoffatome enthaltenden Formeln als zutreffend, so sollte von dem Diisoeugenol, ähnlich wie von den Liebermann'schen Truxillsäuren, eine ganze Reihe von Isomeren darzustellen sein. Dafür, dass die Condensation in der Seitenkette erfolgt, spricht allerdings schon jetzt der Umstand, dass ein festes²⁾ und flüssiges³⁾ Distyrol bereits aufgefunden ist und dass von dem Anethol, welches dem Isoeugenol genau analog zusammengesetzt ist, eine ganze Reihe von polymeren Modificationen: Anisoïn, festes und flüssiges Metanethol und Isanethol, existirt. Die Ermittelung der

¹⁾ Anmerkung. Die HH. Haarmann und Reimer in Holzminden und die HH. de Laire & Co. in Paris haben auf die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol und die Darstellung der monomolekularen organischen Säurederivate des Isoeugenols behufs Verwendung derselben bei der Vanillinfabrikation Patente genommen.

²⁾ Engler und Leist, diese Berichte VI, 256. Radziszewski, diese Berichte VI, 494 und Miller, Ann. Chem. Pharm. 189, 340.

³⁾ Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 216, 187 und Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 135, 122.

Molekulargrösse der zuletzt genannten Verbindungen hat jetzt ein erhöhtes Interesse. Ich will versuchen, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege weiter aufzuklären.

Bei der Anstellung der in dieser Mittheilung angeführten quantitativen Bestimmungen bin ich von den HHrn. DDrn. Paul Krüger, Georg Lemme und Ferd. Sembritzki unterstützt worden, denen ich dafür auch an dieser Stelle verbindlich danke.

467. Ferd. Tiemann: Ueber Vanilloylcarbonsäure
(*p*-Oxy-*m*-methoxybenzoylcarbonsäure).

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser].

G. Ciamician und P. Silber haben ¹⁾ durch Oxydation von Methylisoeugenol $C_6H_3(CH:CH^1.CH_3)(O^3CH_3)(O^4CH_3)$ mit Chamäleonlösung neben Veratrumsäure eine *m*-*p*-dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure, bezw. Phenylglyoxylsäure $C_6H_3(CO^1CO_2H)(O^3CH_3)(O^4CH_3)$ erhalten, welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie gelb gefärbte wässerige Lösungen giebt. Die genannten Forscher haben übersehen, dass diese Säure von K. U. Matsumoto und mir durch Oxydation von Methyleugenol $C_6H_3.(CH_2^1.CH:CH_2)(O^3CH_3)(O^4CH_3)$ bereits dargestellt und unter dem Namen Veratroylcarbonsäure ²⁾ vor einer Reihe von Jahren beschrieben worden ist.

Die Bildung derselben Säure sowohl aus Methyleugenol wie auch aus Methylisoeugenol hat nichts Auffälliges. Ich habe mehrfach darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Aboxydation aromatischer Substanzen mit einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Seitenkette bei einigen der gleichzeitig eintretenden verschiedenen Reactionen in einer ersten Phase die Auflösung der doppelten Bindung durch Herantreten der Elemente des Wassers an das doppelt gebundene Kohlenstoffpaar anzunehmen ist. Sowohl Methyleugenol als auch Methylisoeugenol können auf diese Weise in eine Verbindung von der Formel $C_6H_3(CH_2^1.CH^1.OH.CH_3)(O^3CH_3)(O^4CH_3)$ umgewandelt

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1166.

²⁾ Diese Berichte XI, 142 und siehe auch Beilstein 2. Auflage, Bd. II, S. 1233.