

schwerer löslich als die entsprechende Doppelverbindung des Vanillins. Vanillin und Vanilloylcarbonsäure können daher auch durch eine methodische fractionirte Fällung wässriger Lösungen ihrer Bisulfitverbindungen durch Alkohol von einander getrennt werden.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₉	108	55.10
H ₈	8	4.45
O ₅	80	40.82
	196	100.00

468. Ferd. Tiemann: Ueber Oxydationsproducte des Safrols.

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

Das Aceteugenol und das monomolekulare Acetisoeugenol sind leicht zersetzbare Verbindungen. Bei Aboxydation derselben verlaufen, wie erläutert, immer mehrere Prozesse neben einander, und das Festhalten und sichere Erkennen einzelner Phasen dieser Prozesse wird in diesen Fällen noch durch unvermeidliche Neben-reactionen erschwert, bei denen der Benzolkern der genannten Substanzen angegriffen und das Molekül der einen wie der anderen weitgehend zertrümmert wird.

Es erschien mir daher wünschenswerth, die Richtigkeit der Folgerungen, welche ich auf den Verlauf der einzelnen Prozesse aus den bei der Aboxydation des Aceteugenols und Acetisoeugenols gemachten Beobachtungen gezogen habe, an einem Phenylallylderivat zu controliren, bei welchem man hoffen durfte, die Oxydation wesentlich auf die Kohlenstoffseitenkette zu beschränken.

Eine Verbindung, welche dieser Anforderung entspricht, ist das Safrol, C₆H₃—O(3) > CH₂—CH=CH₂ (1)

J. F. Eykmann und Th. Poleck¹⁾ erschlossen haben, und welches durch eine sorgfältige Untersuchung seiner optischen Eigen-

¹⁾ J. F. Eykmann, Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas IV, 32 und Th. Poleck, diese Berichte XVII, 1940 und XIX, 1094.

schaften sowie den Vergleich mit synthetisch hergestelltem Isosafrol,
 $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \diagup \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} (3) \\ \diagup \text{O} (4) \end{cases} > \text{CH}_2$, (einem Abkömmling des Phenyl-

propylens, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$) von Eykman¹⁾ mit Sicherheit als ein Derivat des Phenylallylens, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, charakterisiert worden ist.

Th. Poleck²⁾ hat nachgewiesen, dass unter den Oxydationsproducten des Safrols Piperonylsäure und Piperonal auftreten.

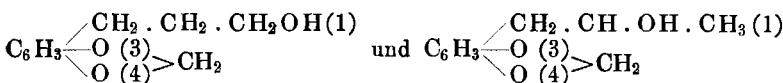
Nachdem Poleck³⁾ und Schiff⁴⁾ die Bildung eines Isomeren des Safrols beim Erhitzen desselben mit festem Kaliumhydrat bzw. Natrium im zugeschmolzenen Robre constatirt hatten, haben J. F. Eykman⁵⁾ einerseits und G. Ciamician und P. Silber⁶⁾ andererseits nach dem Vorgang anderer Forscher bei analog constituirten Verbindungen unabhängig von einander gefunden, dass das Safrol sich durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge glatt in Isosafrol umwandeln lässt. Die genannten Experimentatoren haben, wie zu erwarten war, constatirt, dass der Abbau zu Piperonylsäure und Piperonal bei dem Isosafrol glatter als bei dem Safrol erfolgt; G. Ciamician und P. Silber haben ferner dargethan, dass bei der Oxydation des Isosafrols mit Kaliumpermanganat neben Piperonylsäure eine bei $148 - 149^\circ$ schmelzende Ketonsäure von der Formel

$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \diagup \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \diagdown \text{O} (3) \\ \diagup \text{O} (4) \end{cases} > \text{CH}_2$ gebildet wird, für welche ich mir erlaube, den

der Veratroyl- und Vanillylcabronsäure nachgebildeten Namen Piperonylcabronsäure vorzuschlagen.

Ich habe den von Eykman sowie Ciamician und Silber bei der Aboxydation der Propenylgruppe des Isosafrols gemachten Beobachtungen, welche ich bestätigen kann, nichts hinzuzufügen und berichte im Folgenden über die Aboxydation der Allenylgruppe des Safrols.

Aus dem Safrol können, wenn vor dem eigentlichen Eingriff der Oxydationsmittel die Elemente des Wassers sich der Kohlenstoffseitenkette hinzu addiren, die beiden Verbindungen



¹⁾ Diese Berichte XXII, 2736 und XXIII, 855,

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1940.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1937.

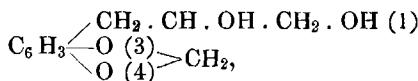
⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 855.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 1159.

entstehen. Es ist nicht zu erwarten, dass so zusammengesetzte, in Anwesenheit eines Oxydationsmittels gebildete Verbindungen sich unverändert aus dem Oxydationsgemisch isoliren lassen.

Anders verhält es sich mit einer Substanz, welche aus dem Safrol entstehen sollte, wenn die doppelte Bindung der Allenylgruppe durch das alsbaldige Herantreten von zwei Hydroxylgruppen gelöst wird. Es ist gelungen, diese Verbindung zu fassen.

Methylen-*p*-m-dioxybenzylglykol,

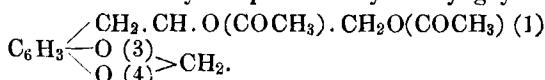


bildet sich bis zu 50 pCt. des angewandten Safrols, wenn man Safrol mit einer auf 70—80° erwärmten 1½ procentigen Chamäleonlösung unter Anwendung von 5 Theilen Kaliumpermanganat auf 2 Theile Safrol bis zur Entfärbung schüttelt. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Mangansperoxydhydrat, extrahirt das Filtrat mit Aether, schüttelt die Aetherauszüge mit saurem, schwefigsaurem Natrium, um kleine Mengen gleichzeitig gebildeten Piperonals daraus zu entfernen, verdampft den Aether und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Benzol. Man erhält das Methylen-*p*-m-dioxybenzylglykol auf diese Weise in weissen, bei 82—83° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in siedendem Wasser und Aether, schwerer in Alkohol und Benzol lösen, von Chloroform und Aceton ebenfalls aufgenommen und aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt werden.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₁₀	120	61.22
H ₁₂	12	6.12
O ₄	64	32.66
	196	100.00

Diacetat des Methylen-*p*-m-dioxybenzylglykols,

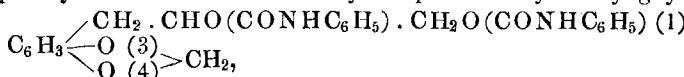


Diese Verbindung bildet sich, wenn man das obige Glykol unter Zusatz von etwas Natriumacetat mit überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct wird wiederholt mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen. Man erhält auf diese Weise das Diacetat des Methylen-*p*-m-dioxybenzylglykols in Gestalt eines hellgelben Oeles von schwach aromatischem Geruch, welches bei 15—20 mm Druck um 240° unzersetzt übersiedet.

Elementaranalyse der destillirten Verbindung:

	Theorie	Versuch
C ₁₄	168	60.00
H ₁₆	16	5.71
O ₆	96	34.29
	280	100.00

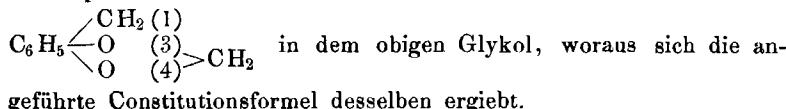
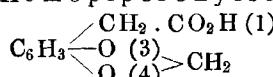
Diphenyldiurethan des Methylen-*p*-dioxybenzylglykols,



wird erhalten, indem man das Glykol (nicht ganz 1 Mol.) in Carbanil (2 Mol.) löst und die Lösung vorsichtig erwärmt. Es tritt eine lebhafte Reaction ein, wobei der Geruch des Carbanils schnell verschwindet. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung des überschüssigen Glykols mit heissem Wasser behandelt und nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Versetzt man diese Lösung bis zur Trübung mit Ligroin, so scheidet sich das gebildete Diphenyldiurethan in weissen, bei 127° schmelzenden Krystallblättchen ab. Die Substanz löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, aber nicht in Wasser und Ligroin. Elementaranalyse:

C ₂₄	288	66.36	66.11	—
H ₂₂	22	5.07	5.28	—
N ₂	28	6.45	—	6.69
O ₆	96	22.12	—	—
	434	100.00		

Durch die Darstellung der vorstehend beschriebenen beiden Derivate ist in dem bei 82—83° schmelzenden Oxydationsprodukte des Safrols das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen mit Sicherheit nachgewiesen. Die bei 82—83° schmelzende Verbindung liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Chamäleonlösung Piperonal, Piperonylsäure und beträchtliche Mengen der hierunter beschriebenen α -Homopiperonylsäure. Das Auftreten der letzteren unter den Oxydationsprodukten beweist das Vorhandensein des intacten Restes

 α -Homopiperonylsäure,

Wenn bei Einwirkung oxydirender Agentien auf Safrol zuerst die Elemente des Wassers im Sinne der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} (3) \\ \text{O} (4) \end{array} > \text{CH}_2$

addirt werden, oder wenn alsbald das hierüber beschriebene Glykol entsteht, so muss sich bei weiterer Oxydation der einen oder anderen Verbindung zunächst α -Homopiperonylsäure bilden. Das ist in der That der Fall. Die α -Homopiperonylsäure kann durch directe Oxydation des Safrols leicht erhalten werden, wenn man dabei ähnliche Bedingungen innehält, wie Nagai und ich¹⁾ sie vor längerer Zeit für die Darstellung von α -Homovanillinsäure aus Aceteugenol angegeben haben. Man verfährt zweckmässig wie folgt:

Man schüttelt 5 Theile Safrol mit der auf 70—80° erwärmtten Auflösung von 12.5 Theilen Kaliumpermanganat und 5 Theilen Eisessig in 1000 Theilen Wasser. Nach eingetretener Entfärbung macht man mit Natronlauge alkalisch, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangan-superoxyhydrat ab und schüttelt mit Aether aus, um das gebildete Piperonal zu entfernen. Die alkalische Lösung wird darauf bis auf ein VierTEL ihres ursprünglichen Volumens eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Rückstand vom Aetherauszuge, welcher α -Homopiperonylsäure und Piperonylsäure enthält, wird mit Wasser und Magnesiumcarbonat gekocht und die dadurch erhaltene Lösung der Magnesiumsalze der obigen Säuren behufs Entfernung harziger Verunreinigungen mit Aether geschüttelt. Der so gereinigten Salzlösung entzieht man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die darin vorhandenen beiden organischen Säuren wiederum durch Aether und krystallisiert den Aetherrückstand aus 5 Theilen siedenden Wassers um, wobei wesentlich nur α -Homopiperonylsäure in Lösung geht.

Die durch methodisches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte α -Homopiperonylsäure bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 127—128°. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, heissem Benzol, Aceton und ist in Ligroïn nahezu unlöslich.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₉	108	60.00
H ₈	8	4.44
O ₄	64	35.56
	180	100.00

Von den Salzen der α -Homopiperonylsäure sind die folgenden analysirt worden:

Das durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat erhaltene Calciumsalz krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser, welche bei 100° entweichen.

¹⁾ Diese Berichte X, 204.

Krystallwasserbestimmung:

Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 8.27	7.82 pCt.

Calciumbestimmung:

Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2$	Gefunden
Ca 10.05	9.92 pCt.

Das aus einer mit Ammoniak genau neutralisierten Lösung der α -Homopiperonylsäure durch Kupfersulfat gefällte Kupfersalz bildet ein hellgrünes, krystallinisches Pulver.

Kupferbestimmung:

Ber. für $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2$	Gefunden
Cu 14.96	15.32 pCt.

Das auf gleichem Wege durch Silbernitrat abgeschiedene Silbersalz ist ein weisses, krystallinisches, aus heissem Wasser umkristallisiertes Pulver.

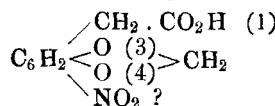
Silberbestimmung:

Ber. für $\text{Ag C}_9\text{H}_7\text{O}_4$	Gefunden
Ag 37.63	37.72 pCt.

Das ebenso mit Hülfe von Zinksulfat dargestellte Zinksalz ist ebenfalls weiss und krystallinisch.

Zinkbestimmung:

Ber. für $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2$	Gefunden
Zn 15.37	15.44 pCt.

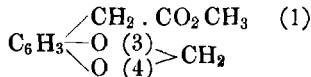
Nitro- α -homopiperonylsäure,

wird durch Auflösen der α -Homopiperonylsäure in concentrirter Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser erhalten. Sie krystallisiert in gelben Blättchen, schmilzt im reinen Zustande bei 188° , ist in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Amylalkohol, aber nicht in Benzol und Ligroin löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₉	108	48.00	48.07	—
H ₇	7	3.11	3.51	—
N	14	6.22	—	6.42
O ₆	96	42.67	—	—
	225	100.00		

α -Homopiperonylsäuremethylester,

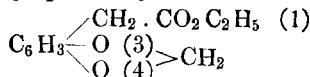


durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der α -Homopiperonylsäure mit Salzsäure erhalten, bildet ein gelbes, bei 278—280° siedendes, schwach riechendes Oel, welches nicht von Wasser, dagegen von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen wird.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₁₀	120	62.05
H ₁₀	10	5.37
O ₄	64	—
	194	100,00

α-Homopiperonylsäureäthylester,

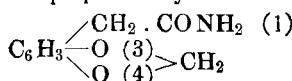


Der auf gleichem Wege unter Anwendung von Aethylalkohol hergestellte Aethylester ist ein hellgelbes, bei 29°C siedendes Oel von schwachem Geruch, welches dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Aethylester zeigt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	63.46	63.21
H ₁₂	12	5.77	5.94
O ₄	64	30.77	—
	208	100.00	

α -Homopiperonylsäureamid,



wird durch zwanzigstündige Digestion des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei $150-180^{\circ}$ erhalten und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln aus. Die Umsetzung erfolgt langsam und meist unvollständig. Die abgeschiedene Krystallmasse wird nach dem Waschen mit wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Amylalkohol umkrystallisiert. Das so dargestellte Amid bildet weisse, bei $172-173^{\circ}$ schmelzende Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und siedendem Amylalkohol, ist dagegen in Aether, Aceton, Benzol und Ligroin nahezu unlöslich.

Eine glatte Umwandlung des Amids in das entsprechende Nitril ist bis jetzt nicht gelungen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
C ₉	108	60.34	60.28 —
H ₉	9	5.03	5.26 —
N	14	7.82	— 7.98
O ₃	48	26.81	— —
	179	100.00	

Die α -Homopiperonylsäure liefert bei weiterer Oxydation Piperonylsäure neben kleinen Mengen von Piperonal.

Aus den vorstehenden Beobachtungen erheilt, dass die Allenylgruppe des Safrols unter der Einwirkung oxydierender Agentien in durchaus normaler Weise abgebaut wird. Die Oxydation erfolgt genau so, wie die Theorie es voraussehen lässt, und einzelne Phasen des Oxydationsprocesses sind in diesem Falle leicht und scharf zu fassen. Nur das erwartete Derivat des Phenylacetaldehyds, das

Homopiperonal, $\text{C}_6\text{H}_3\begin{array}{l} \diagdown \text{CH}_2\text{COH} \quad (1) \\ \diagup \text{O} \quad (3) \\ \diagup \text{O} \quad (4) \end{array} > \text{CH}_2$, welches bei der Oxydation

als Zwischenproduct zwischen dem beschriebenen Glykol und Homopiperonylsäure entstehen sollte, ist, wahrscheinlich weil leicht zersetzlich, und ein Analogon des Acetovanillons in der Piperonylreihe

von der Formel $\text{C}_6\text{H}_2\begin{array}{l} \diagdown \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \text{O} \quad (3) \\ \diagup \text{O} \quad (4) \end{array} > \text{CH}_2$ ist, voraussichtlich weil es in nur geringer Menge entsteht, noch nicht aufgefunden worden.

Ich werde auf beide Verbindungen und analoge Oxydationsprodukte anderer Phenylallenyl-derivate weiter fahnden.

Den HHrn. DDrn. Paul Krüger und Ferd. Sembritzki danke ich verbindlich für die Hülfe, welche sie mir auch bei Ausführung dieser Untersuchung geleistet haben.