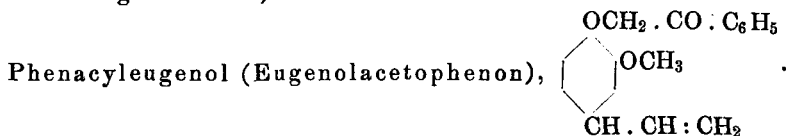


457. Alfred Einhorn und Christian von Hofe: Ueber die Phenacyl- und Acetonyleugenole.

(Eingegangen am 14. August.)

[Mittheilung aus dem Laborat. der kgl. Academie der Wissensch. zu München.]

Die Eugenole zeigen die Eigenschaft, mit im Methyl halogensubstituirten Methylketonen, wie Bromacetophenon und Chloraceton, in Gegenwart von Alkalien in Reaction zu treten. Wir haben die Producte dieser Einwirkung, die Phenacyl- und Acetonyleugenole und Isoeugenole untersucht und wollen darüber im Folgenden einige kurze Mittheilungen machen¹⁾.



Giebt man zu einer alkoholischen Lösung molecularer Mengen Eugenol und Bromacetophenon die einem Molekül entsprechende Menge alkoholischen Kalis allmählich bei Wasserbadtemperatur hinzu, so röthet sich die Flüssigkeit und es findet Abscheidung von Bromkalium statt. Destillirt man nun den Alkohol ab, nimmt das Reactionsproduct in Aether auf und wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung von Spuren unangegriffenen Eugenols mit verdünnter Natronlauge, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Phenacyleugenol als braunes Oel. Dasselbe wird sehr langsam fest und erstarrte vollständig erst nach einem halben Jahr. Die Krystalle wurden auf Thon abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt; sie bilden weisse Nadeln vom Schmp. 47.5°.

Das ölige Reactionsproduct wurde direct der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

Procente: C 76.59, H 6.38.

Gef. » » 76.6, » 6.44.

Es gelingt nicht, das Phenacyleugenol durch Kochen mit alkoholischem Kali in das Phenacylisoegenol umzulagern, vielmehr findet hierbei Abspaltung von Eugenol und Benzoësäure statt.

Erwärmt man das Eugenolacetophenon in Eisessig gelinde mit Phenylhydrazin, so scheidet sich beim Erkalten das Phenylhydrazon ab; es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadelgruppen, die einen gelblichen Stich besitzen, und schmilzt bei 82°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 77.42, H 6.45.

Gef. » » 77.37, 77.47, » 7.05, 6.68.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Hrn. Ch. von Hofe. München 1884 bei V. Höfling.

Das Ketoxim wird durch einstündiges Erwärmen des Phenacyl-eugenols mit der molecularen Menge salzsauren Hydroxylamins und Soda in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellt. Nach Entfernung von Kochsalz und Alkohol hinterbleibt dabei ein öliges Rohproduct, welches sich zum grössten Theil in verdünnter Natronlauge löst. Aethert man die alkalische Flüssigkeit aus und leitet nun Kohlensäure ein, so fällt das Ketoxim zunächst wieder als hellgelbes Oel aus. In Berührung mit Lignoïn wird es jedoch fest und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, filzartig verflochtenen Kryställchen vom Schmp. $81-82^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$.

Procente: N 4.72.

Gef. » » 5.07.

Phenacylisoegenol (Isoegenolacetophenon).

Dasselbe wird genau so wie das isomere Phenacyleugenol dargestellt. Bei der Zugabe des alkoholischen Kalis färbt sich die Flüssigkeit jedes Mal rothgelb. Die Färbung verschwindet jedoch Anfangs immer wieder, indem sich Bromkalium abscheidet, und bleibt erst dauernd bestehen, wenn die Flüssigkeit alkalische Reaction beibehält. Man isolirt das Phenacylisoegenol in bekannter Weise und erhält es in Form eines braungelben Oels, welches freiwillig bald theilweise erstarrt, dessen Krystallisation jedoch zweckmässig durch Auflösen in Methylalkohol und starkes Abkühlen der Flüssigkeit beschleunigt wird. Aus Methylalkohol scheidet es sich in filzartig verflochtenen weissen Nadeln ab, vom Schmp. 83° .

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_3$.

Procente: C 76.59, H 6.38.

Gef. » » 76.42, 76.28, » 6.85, 6.72.

Das Phenylhydrazon, welches in methylalkoholischer oder essigsaurer Lösung dargestellt werden kann, krystallisirt aus absolutem Alkohol in seidenartigen, hellgelben Nadeln von sternartiger Gruppierung und schmilzt bei 115.5° .

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_2$.

Procente: C 77.42, H 6.45.

Gef. » » 77.33, » 6.75.

Das Ketoxim wird ebenfalls durch 1—2 stündiges Kochen des Isoegenolacetophenons mit der molecularen Menge salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbad dargestellt. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung, von welcher das Kochsalz zuvor abfiltrirt wird, hinterbleibt das Ketoxim als schnell erstarrendes Oel, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Lignoïn glasglänzende, weisse Krystallnadeln vom Schmp. $141-142^{\circ}$ bildet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$.

Procente: N 4.72.

Gef. » » 5.07.

Diisoeugenolacetophenon.

Gerade so wie sich das Isoeugenol und alle seine darauf hin geprüften Derivate, nach Tiemann's¹⁾ Untersuchungen, in Polymerisationsproducte überführen lassen, gelingt es auch leicht, das Phenacylisoegenol zu polymerisiren. Zu dem Zweck kocht man die alkoholische Lösung desselben kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure, es scheidet sich dann die gewünschte Verbindung beim Erkalten in weissen Flocken aus, die sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form eines krystallinischen weissen Pulvers absetzen und bei 119—120° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{18}H_{18}O_3)_2$.

Procente: C 76.59, H 6.38.
Gef. » » 76.0, » 6.23.

Bei einer Bestimmung nach Raoult erwies sich die Verbindung als dimolecular.

Analyse: Ber. Procente: M 564.
Gef. » » 575.

Phenacylvanillin (Acetophenonvanillin).

Bei der Oxydation des Phenacylisoegenols entsteht — allerdings nur in einer Ausbeute von 25 pCt. — die Vanillinverbindung, wenn man folgendes Verfahren anwendet.

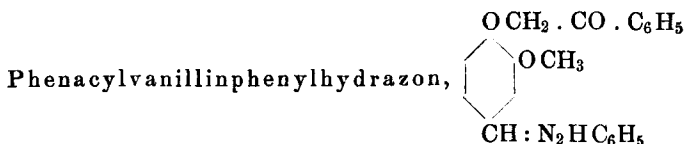
Man löst 2 g Isoeugenolacetophenon in 120 ccm Aceton und fügt in kurzen Intervallen zu der Flüssigkeit 44.8 ccm einer 5proc. Kaliumpermanganatlösung, entfernt alsdann den Manganniederschlag und destillirt das Aceton ab. Es hinterbleibt dabei ein Rückstand, den man zunächst mit Soda behandelt, um gleichzeitig entstandene Acetophenonvanillinsäure zu binden, und äthert alsdann aus. Das Lösungsmittel extrahirt ein gelbes Oel, welches beim Uebergiessen mit Methylalkohol zur Krystallisation gebracht werden kann und sich daraus in weissen zierlichen Nadelchen vom Schmelzpunkt 128° abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$.

Procente: C 71.11, H 5.18.
Gef. » » 70.89, » 5.43.

Das Phenacylvanillin haben wir zum Vergleich auch aus Vanillin dargestellt. Zu dem Zweck wird zur alkoholischen Lösung molecularer Mengen des Aldehyds und Bromacetophenon bei Wasserbadtemperatur so viel alkoholisches Kali hinzugefügt, bis die alkalische Reaction eben bestehen bleibt, wobei sich Bromkalium abscheidet. Wenn man die Reaktionsmasse alsdann in Wasser giesst, fällt das Phenacylvanillin aus, es stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus Phenacylisoegenol dargestellten Präparat überein.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2870.



In der Absicht, 2 Phenylhydrazinreste in das Phenacylvanillin einzuführen, wurde dasselbe mit der für 2 Moleküle berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Hydrazon aus, welches in absolutem Alkohol schwer löslich ist und daraus in gelben glänzenden Schüppchen vom Schmelzpunkt 161° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$: Proc.: C 73.33, H 5.55, N 7.78.

» » $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4$: » » 74.7, » 5.8, » 12.5.

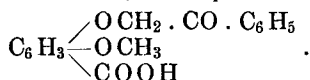
Gef. » » 72.9, » 5.70, » 7.76.

Die Analyse zeigt demnach, dass nur ein Molekül Phenylhydrazin in das Phenacylvanillin eingetreten ist und es wirft sich die Frage auf, ob dasselbe in die Keton- oder Aldehydgruppe eingegriffen hat?

Dass die Reaction im letzteren Sinne verlaufen ist, liess sich leicht dadurch nachweisen, dass auch bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf das schon von Tiemann dargestellte Vanillinphenylhydrazon das aus Phenacylvanillin erhaltene Phenylhydrazon entsteht.

Tropft man bei Wasserbadtemperatur zu einer alkoholischen Lösung äquimolecularer Mengen Vanillinphenylhydrazon und Bromacetophenon alkoholisches Kali bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt, so scheidet sich Bromkalium und beim Abkühlen das oben beschriebene gelbe Phenacylvanillinphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 161° aus.

Phenacylvanillinsäure (Acetophenonvanillinsäure),



Die bei der Isolirung des Acetophenonvanillins als Natronsalz in Lösung gehaltene Phenacylvanillinsäure wird mit Schwefelsäure abgeschieden und der Flüssigkeit mit Aether entzogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt sie als gelbes, bald erstarrendes Oel und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in zu Gruppen vereinten Nadeln vom Schmelzpunkt 169° .

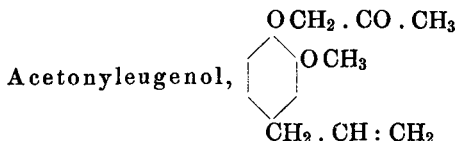
Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$.

Procente: C 67.13, H 4.86.

Gef. » » 67.99, » 5.21.

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum weisse Niederschläge, von welchen der erstere in Wasser ziemlich leicht, der letztere schwerer löslich ist.

Mit Bleinitrat und Silbernitrat entstehen unlösliche, dicke, weisse Fällungen.



10 g Eugenol und 5.7 g Chloraceton werden in alkoholischer Lösung mit 4 g Aetzkali etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann dunstet man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in Aether auf und wäscht die Lösung so lange mit verdünnter Natronlauge aus, bis kein Eugenol mehr ausgezogen wird und die Rothfärbung der Natronlauge aufhört. Da das Acetonyleugenol keine Bisulfitverbindung liefert, die ätherische Lösung des Rohproductes aber noch Verunreinigungen enthält, die in Bisulfit löslich sind, so reinigt man jene Lösung zweckmässig durch wiederholtes Ausschütteln mit Natriumbisulfit.

Beim Verdunsten des Aethers erhält man das Acetonyleugenol schliesslich als dickflüssiges, fruchtartig riechendes, gelbbraunes Oel, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich auch nicht unzersetzt destilliren lässt, weshalb von einer weiteren Reinigung abgesehen werden musste.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Procente: C 70.91, H 7.27.

Gef. » » 70.02, » 7.36.

Erwärmt man moleculare Mengen Acetonyleugenol und Phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung kurze Zeit, so scheidet sich nach einigen Secunden das Phenylhydrazon aus, welches aus Methylalkohol in weissen feinen Nadeln krystallisirt vom Schmelzpunkt 93° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 73.55, H 7.09, N 9.03.

Gef. » » 73.83, » 7.19, » 9.16.

Acetonylisoegenol.

Diese Verbindung wurde genau in derselben Weise wie ihr Isomeres dargestellt, sie bildet ein noch dickflüssigeres aber etwas helleres Oel wie jenes und ist auch weder mit Wasserdämpfen flüchtig noch unzersetzt destillirbar.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Procente: C 70.91, H 7.27.

Gef. » » 70.53, » 7.0.

Das Phenylhydrazon wurde in Benzollösung dargestellt, aus welcher es sich krystallinisch abscheidet. Aus Methylalkohol kry-

stallisirt dasselbe in seideglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 73.55, H 7.09.

Gef. » » 73.0, » 7.22.

458. Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg: Ueber die Hexahydroanthranilsäure und Hexahydrosalicylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Schon vor etwa 32 Jahren ist es Herrmann¹⁾ gelungen, die Benzoësäure in saurer Lösung zur Benzoleinsäure zu reduciren. Das Studium dieser interessanten Substanz hat unlängst O. Aschan²⁾ wieder aufgenommen und nicht nur gezeigt, dass sie sich auch in alkalischer Lösung bildet und die Δ^2 -Tetrahydrobenzoësäure darstellt sondern auch, dass sie durch Anlagerung von Bromwasserstoff und darauf folgende Reduction des Hydrobromids mit Natriumamalgam in die Hexahydrobenzoësäure übergeht. Diese Substanz ist schon vorher von Markownikoff³⁾ interessanter Weise durch directe Hydrirung der Benzoësäure mit Natrium in siedender amyl- und octylalkoholischer Lösung erhalten worden.

Auf synthetischem Wege gelangten Haworth und Perkin, jun.⁴⁾ zur Hexahydrobenzoësäure. Bei der Einwirkung von Pentamethylen dibromid auf Natriummalonsäureester erhielten sie ein Reactionsproduct, welches sich verseifen und dann unter Abspaltung von Kohlensäure in Hexahydrobenzoësäure überführen lässt. Eine andere Synthese der Säure hat kürzlich Bucherer⁵⁾ ausgeführt. Derselbe erhielt aus dem Einwirkungsproduct von Blausäure auf das Ketohexamethylen durch Verseifen mit Salzsäure die α -Oxyhexamethylen-carbonsäure, welche v. Baeyer⁶⁾ schon unter den Händen gehabt hat und zeigte, dass diese Oxyssäure bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Hexahydrobenzoësäure liefert.

Markownikoff⁷⁾ und seine Schüler haben die Homologen der Benzoësäure ebenfalls in amylalkoholischer Lösung mit Natrium re-

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 75.

²⁾ Diese Berichte 24, 1865, 2617. Ann.d. Chem. 271, 231.

³⁾ Diese Berichte 25, 370, 3355. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 2248.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1230. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 278, 102.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. 49, 64. vergl. auch Einhorn u. Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 159.