

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band V. Jahrgang 1875.



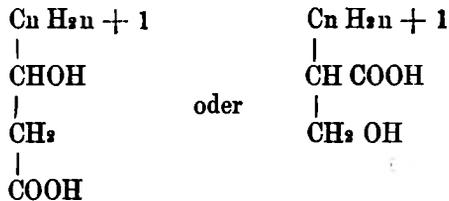
München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1875.

In Commission bei G. Franz.

Ob sich auch Propenoxyd und seine Homologen mit Blausäure verbinden und ob aus dem entstehenden Nitril die Hydroxysäure

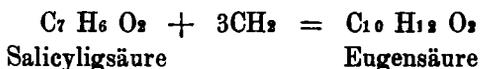


hervorgeht, wird der Versuch lehren.

„2) Ueber die relative Constitution des Nelkenöls (Eugenols)“.

Seitdem Liebig die Elementarzusammensetzung des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Nelkenöls, der sog. Nelkensäure oder Eugensäure auf Grund der von Ettling ausgeführten Analysen festgestellt hat, ist diese Verbindung von verschiedenen Chemikern in Untersuchung gezogen worden, um ihre Natur zu erforschen und ihr eine Stelle im System anzuweisen. Die von Liebig für die Eugensäure angenommene empirische Formel $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{O}_2$, welche von allen späteren Untersuchern als richtig erkannt wurde, weist 2 Atome Sauerstoff in der Eugensäure nach und man konnte deshalb vermuthen, dass sie das Radical COOH der Carbonsäuren enthalte. Aus den Untersuchungen von Cahours geht jedoch hervor, dass die Eugensäure nur in dem Sinn den Namen einer Säure verdient, wie z. B. die Carbolsäure oder Phenylsäure. Auch die Versuche von Scheuch, nach welchen sich die Eugensäure gegen Kohlen säureanhydrid und Natrium dem Phenol ganz analog verhält, indem sie eine wirkliche Carbonsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{11} \text{H}_{12} \text{O}_4$ die Eugetinsäure liefert, sprechen

dafür, dass ein Sauerstoffatom in der Form von Hydroxyl in der Eugensäure enthalten ist und dass sie zu den Phenolen gezählt werden muss. Es war nur noch zu ermitteln, in welcher Weise das zweite Sauerstoffatom gebunden ist. Bei Vergleichung der empirischen Formel der Eugensäure mit derjenigen der Salicylignsäure kann man auf den Gedanken kommen, dass beide Körper einer homologen Reihe angehören

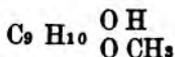


und dass demnach das Radical der Aldehyde COH den Träger des zweiten Sauerstoffatoms in der Eugensäure ausmache. Indem Cahours die Eugensäure mit der Salicylignsäure, welche er Salicylol genannt hatte vergleicht, ertheilt er ihr den Namen Eugenol. Wenn eine solche Beziehung wirklich existirte, so müsste das Eugenol wie das Salicylol durch Oxydation in eine wahre Säure übergeführt werden können, welcher die Zusammensetzung $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{O}_3$ zukäme. Dies ist aber nicht der Fall.

Da nun auch nach den Untersuchungen von Cahours einerseits und von Brüning andererseits nicht daran zu denken war, dass das Eugenol zu den Diphenolen gehöre, so stellte ich mir im Jahre 1865 die Frage, ob es nicht zu der Classe von Verbindungen gezählt werden könne, in welche Hugo Müller kurz vorher das Reichenbach'sche Kreosot auf Grund des Verhaltens von Jodwasserstoff zu demselben eingereiht hatte. Wenn das der Fall, wenn das Eugenol gleichzeitig Phenol und Anisol war, so musste es beim Behandeln mit Jodwasserstoff Methyljodür liefern. Wie ich früher gezeigt habe, hat das Experiment diese Voraussetzung bestätigt. Es war nun kein Zweifel mehr, dass Eugenol und Reichenbach'sches Kreosot analoge Verbindungen seien:



Aus diesen Formeln sieht man aber sofort, dass das Eugenol nicht homolog mit dem Kreosot ist, sondern 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das Homologe



Man hätte nun denken können, dass das Eugenol zu einem Tetraacetylen $\text{C}_8 \text{ H}_8$ in derselben Beziehung stehe, wie das Kreosot zu dem Triacetylen oder Benzol:



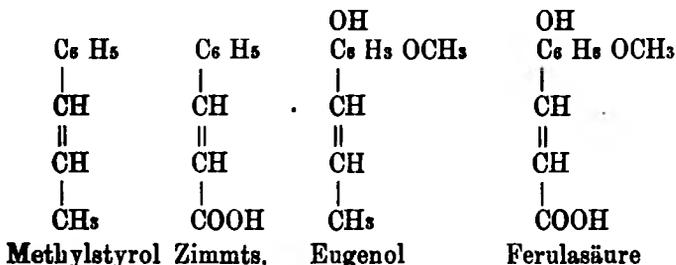
Wiewohl ich nach meinen in Liebigs Annalen 137. 342 gegebenen Auseinandersetzungen über die aromatischen Verbindungen, die Existenz eines Tetraacetyleneus als möglich annehmen musste, so hielt ich es doch für wahrscheinlicher, dass der Kohlenwasserstoff $\text{C}_8 \text{ H}_8$, zu welchem das Eugenol in analoger Beziehung stehe, wie das Kreosot zu dem Benzol, das schon bekannte Styrol sei, von dem ich nachgewiesen hatte, dass es nicht Tetraacetylen ist, sondern Vinylbenzol.

Bei weiterer Untersuchung des Eugenols in meinem Laboratorium zu Heidelberg stellte sich nun auch heraus, dass es in der That ein Abkömmling des Styrols resp. Benzols sei. Die Bildung von Protocatechusäure beim Schmelzen des Eugenolkaliums mit Kalihydrat, welche auch von Hlasiwetz und Grabowsky beobachtet worden ist, wies unzweideutig auf die Abstammung des Eugenols von dem Benzol hin.

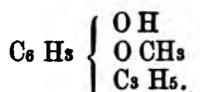
Nachdem Hlasiwetz und Grabowsky die Ansicht ausgesprochen hatten, die Engensäure stehe zu der von Hlasiwetz und Barth entdeckten Ferulasäure in derselben Beziehung wie die Essigsäure zur Oxalsäure:



fand ich mich veranlasst meine Anschauungen über die Constitution des Eugenols und der Ferulasäure in der Zeitschrift für Chemie 1866. S. 476 ausführlich darzulegen, indem ich die Beziehungen der genannten Körper zu einander durch folgende Formeln ausdrückte:



Später haben Gräbe und Borgmann eine weitere Stütze für meine Anschauung bezüglich der Constitution des Eugenols in dem Verhalten des von ihnen dargestellten Methyleugenols gegen Chromsaures Kali und Eisessig gefunden. Sie erhielten Dimethoxybenzoësäure und drücken hiernach das Eugenol durch folgende Formel aus:



Dieselbe Formel findet sich auch in verschiedenen Lehrbüchern, in einem sogar mit einem Fragezeichen. Es

scheint hiernach meine Anschauung bezüglich des Radicals $C_3 H_5$ nicht adoptirt worden zu sein.

Da ohnediess die Stellung der drei Radicale in dem Benzol noch sicherer bestimmt werden musste, als dies durch den Nachweis der Bildung von Protocatechusäure beim Schmelzen mit Kalihydrat geschehen, so habe ich Herrn Max Wassermann veranlasst, noch weitere Untersuchungen zur Feststellung der Constitution des Eugenols vorzunehmen, deren Resultate ich im Nachfolgenden mitzutheilen mir erlanbe.

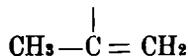
Um zunächst zu entscheiden, ob das Radical $C_3 H_5$ Allyl, $CH_2-CH=CH_2$ oder Methylvinyl, $CH=CH-CH_3$ sei, wurde das Eugenol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Wenn man das Oel zu dem Oxydationsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur hinzubringt, so tritt eine ungemein heftige Reaction ein, indem sich bedeutende Mengen von Kohlendioxyd entwickeln und der Geruch der Essigsäure bemerkbar wird. Zugleich entstehen harzartig flockige Ausscheidungen, die aber in keiner zur Analyse geeigneten Form gewonnen werden können. Bei der Destillation erhält man eine saure Flüssigkeit, in welcher nur Essigsäure nachgewiesen werden konnte.

Nach den bei der Oxydation beobachteten Erscheinungen war es wahrscheinlich, dass sich das Eugenol durch eine hinreichende Menge von Oxydationsgemisch vollständig zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser werde oxydiren lassen. In der That hat die Bestimmung der Kohlensäure und der Essigsäure gezeigt, dass sich das Eugenol beim Kochen mit dem Oxydationsgemisch ganz glatt nach folgender Gleichung zersetzt:



Es ist hiernach unzweifelhaft, dass in dem Radical $C_3 H_5$ Methyl enthalten ist und dass deshalb die Annahme

des Radicals Allyl aufgegeben werden muss. Da aber die Benzolgruppe vollständig zerstört wird, so war es immer noch denkbar, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass das Methyl in folgender Weise mit $C_2 H_3$ zu $C_3 H_5$ verbunden ist:

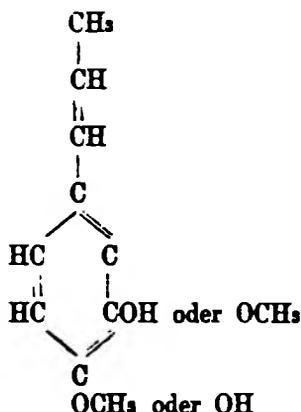


Nach den Versuchen von Gräbe und Borgmann lässt sich der Benzolkern bei der Oxydation conserviren, wenn man den Wasserstoff des Hydroxyls in dem Eugenol durch ein Alkoholradical ersetzt und man durfte erwarten, dass sich wenn man statt Eisessig, welchen die genannten Chemiker anwendeten verdünnte Schwefelsäure mit dem sauren chromsauren Kali zur Wirkung bringe, die Bildung von Essigsäure neben der entsprechenden aromatischen Carbonsäure constatiren lasse. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Bei der Oxydation von Aethyleugenol oder Eugenäthyläther bildete sich Aethmethoxybenzoësäure und, wie bei der Oxydation des Eugenols, Essigsäure. Es ist hiernach wohl kaum eine andere Annahme zulässig, als dass das Radical $C_3 H_5$ im Eugenol Methylvinyl ist.

Es muss hier noch die Beobachtung Platz finden, dass der Eugenäthyläther, welcher eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit darstellt die bei 252° siedet, sich bei der Destillation zum Theil in ein krystallisirtes Polymeres umwandelt, das bei 125° schmilzt und sublimirbar ist.

Um nun noch sicher zu stellen, welche Lage das Hydroxyl, das Methoxyl und das Methylvinyl an dem Benzolkern haben, wurde der Eugenäthyläther zunächst in Aethmethoxybenzoësäure übergeführt und diese mit Jodwasserstoff in die entsprechende Dihydroxybenzoësäure verwandelt. Es zeigte sich, dass die neben Aethyl- und Methyljodür entstehende Säure Protocatechusäure ist, die aber unter dem Einfluss der wässerigen Jodwasserstoffsäure und der

höheren Temperatur zum Theil in Brenzcatechin und Kohlensäure gespalten wird. Damit ist also der Beweis geliefert, dass bei dem Schmelzen mit Kalihydrat, wobei wie oben bemerkt ebenfalls Protocatechusäure gebildet wird, keine Umlagerung stattfindet und dass demnach die Constition des Eugenols durch folgendes Schema auszudrücken ist:



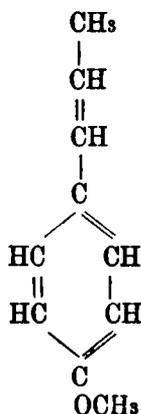
d. h. wenn das Radical $\text{C}_8 \text{H}_7$ sich bei 1 befindet, dann nehmen die beiden Oxyle, das Hydroxyl und Methoxyl die 3-, 4-Stellung ein. Ob das Methoxyl oder das Hydroxyl dem $\text{C}_8 \text{H}_7$ am nächsten steht lässt sich für den Augenblick nicht entscheiden.

Herr Wassermann hat nun ausserdem noch das Verhalten des Broms zu Eugenol und Eugenäthyläther studirt. Während das erstere eine harzartige Masse bildet, liefert die Aethylverbindung ein krystallisirtes Bromür von der Zusammensetzung $\text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{Br}_2 \text{O}_2$, das bei 80° schmilzt und unzersetzt sublimirbar ist. Aus der Zusammensetzung desselben ergibt sich, dass 1 Atom Brom an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff getreten ist und dass sich mit diesem Monobrom-Eugenäthyläther noch 2 Bromatome verbunden haben. Die beiden letzteren konnten durch Be-

handeln mit Zink und Alkohol leicht entzogen werden. Das so gebildete Monobromeugenäthyl krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, die blau und rosa fluoresciren und bei 48° schmelzen.

Da sich das Monobromeugenäthyl gegen essigsaures Kali, essigsaures Silber und auch gegen weingeistiges Kali resistent verhielt, aber beim Behandeln mit Weingeist und Natriumamalgam sein Brom gegen Wasserstoff austauschte, so ist kaum daran zu zweifeln, dass das Bromatom ein Wasserstoffatom in der Benzolgruppe substituirt hatte. Das Resubstitutionsproduct zeigte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Eugenäthyls, von welchem ausgegangen worden war.

Es ist bemerkenswerth, dass das Anethol, dessen Constitution ohne Zweifel durch die Formel



ausgedrückt werden muss, sich nur mit 2 Atomen Brom verbindet, nicht aber 1 Atom Wasserstoff gegen Brom austauscht. Auch muss daran erinnert werden, dass das Anethol bei der Behandlung mit Chromsäure-Oxydationsgemisch zunächst in Aethylaldehyd und Anisaldehyd ge-

spalten wird, welche sich ihrerseits weiter oxydiren zu den entsprechenden Säuren, während in dem Eugenol die Benzolgruppe so ungemein leicht vollständig zerstört wird, wenn man nicht vorher das Hydroxyl in ein Alkyloxyl umgewandelt hat.

Eine ausführlichere Mittheilung wird demnächst in Liebigs Annalen erscheinen.
