

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER AROMATISCHEN
ALLYL- UND PROPENYLVERBINDUNGEN.

I. UNTERSUCHUNG VON SAFROL UND ISOSAFROL.

VON

H. I. WATERMAN UND R. PRIESTER.

Die Umwandlung von Safrol in Isosafrol und die von Eugenol in Isoeugenol, wobei die Allylgruppe in die Propenylgruppe übergeht, gehören zu den in chemisch-technischer Hinsicht wichtigen Prozessen.

Damit die Umwandlung dieser Allyl- in Propenylverbindungen bequemer untersucht werden kann, haben wir zunächst einige Eigenschaften der beiden Gruppen von Verbindungen näher betrachtet, an erster Stelle sind Safrol und Isosafrol untersucht worden.

Safrol $(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$. Wir hatten zwei Produkte zur Verfügung, geliefert je von einer holländischen und einer amerikanischen Firma, die wir in der Folge mit A und No. 145 bezeichnen werden. Produkt A war schwach gelb gefärbt. No. 145, das als reinstes Fabrikat der betreffenden Firma geliefert wurde und laut Angabe bei 25 mm. zwischen 125—126° C. sieden sollte, war stark gelb gefärbt.

Reinigung durch Destillation im Kathodenvakuum ¹⁾.

Das Produkt A wurde im Kathodenvakuum destilliert. Der Destillierkolben stand in einem Wasserbad, und bei einer Badtemperatur von 47° siedete es bei 38—40° mit einer Destillationsgeschwindigkeit von 12 Tropfen in der Minute. 200 g lieferten einen Vorlauf (Fraktion I) von 20 g, Fraktion II von 90 g, Fraktion III von 57 g und zum Schluss Fraktion IV von 31 g Verlust 2 g. Der Erstarrungspunkt dieser Fraktionen war: von Fraktion I: 10.30°, Fraktion II: 10.60°, Fraktion III: 10.78° und Fraktion IV: 10.69° ²⁾.

Reinigung über die Quecksilberverbindung.

Weil sich zeigte, dass die Reinigung durch Destillation im Kathodenvakuum einer mehrmaligen Fraktionierung bedarf, wurde auch versucht, das Safrol auf anderem Wege zu reinigen. Dabei wurde von der Additionsverbindung mit Mercuriacetat Gebrauch gemacht; für deren Darstellung wurde die Vorschrift von W. Manchot ³⁾ befolgt.

¹⁾ H. I. Waterman u. H. J. Rijks, Z. deut. Oel- Fett Ind. 46, 177 (1926).

²⁾ Der Erstarrungspunkt wurde in einem Beckmannschen Apparat bestimmt; der Stoff wurde stets auf + 5° C. unterkühlt (O. Simon, Laboratoriumsbuch d. Riechstoffind., Halle 1908, S. 5).

³⁾ Ann. 421, 316 (1920). Der Schmelzpunkt der Mercurioxychloridadditionsverbindung 140°—141° (nach Manchot 136°—137°).

Das erhaltene Safrol hatte einen Erstarrungs- und Schmelzpunkt von 11.0° C. und siedete im Kathodenvakuum ungefähr gleich hoch wie das Ausgangsmaterial.

Isosafrol (CH₂)O₂ · C₆H₃ · CH = CH — CH₃. Zwei Produkte wurden untersucht, und zwar ein gelbes Produkt einer holländischen Firma und ein hellgelbes amerikanisches Produkt, die in der Folge mit B und No. 146 bezeichnet werden.

Das Isosafrol B wurde über die *Pikrinsäureverbindung* gereinigt, und nach der Vorschrift von Hoering und Baum⁴⁾ gearbeitet. 100 g Rohstoff lieferten ohne Aufarbeiten der Mutterlauge, 35 g Isosafrol, das Hoering und Baum *β*-iso-safrol genannt haben, und dem Nagai⁵⁾ die Transkonfiguration zuschrieb. Das erhaltene Isosafrol siedete im Kathodenvakuum (Badtemperatur 63°) bei 46.8°, bei einer Destillationsschnelligkeit von 12 Tropfen pro Minute.

Physikalische Konstanten der Rohstoffe und von einigen hieraus hergestellten gereinigten Produkten.

Safrol. Den Erstarrungspunkt, das spezifische Gewicht und die Brechungsexponenten bei verschiedenen Wellenlängen für die Produkte A und No. 145 findet man in der untenstehenden Tabelle; es sind zum Vergleich einige Werte der Literatur angegeben, die, wo es nötig war, auf 20° umgerechnet sind. Das spezifische Gewicht ist mit dem Koeffizienten $\frac{\Delta \text{S.G.}}{\Delta t} = -0.0010$ ⁶⁾ umgerechnet, die Brechungsindices mit $\frac{\Delta n}{\Delta t} = -0.00045$ ⁷⁾.

Die Refraktionsindices sind mit dem Refraktometer nach Pulfrich bestimmt worden, Prisma Id; die Reihenfolge der Farben ist umgekehrt.

	A.	No. 145	Werte der Literatur
Erstarrungspunkt	10.45° C.	10.10°	11.0° ⁸⁾
S.G. 20°/4°	1.099	1.097	1.102 ⁹⁾
n _c ²⁰	1.5322	1.5321	1.5344—1.5332/3 ⁹⁾
n _D ²⁰	1.5374	1.5372	1.5397—1.5384/5 ⁹⁾
n _F ²⁰	1.5507	1.5505	1.5381 ^{9a)} 1.5403 ¹⁰⁾
n _{G'} ²⁰	1.5626	1.5624	1.5531—1.5520/1 ⁹⁾
			1.5648—1.5636/43 ⁹⁾
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \dots \dots D$	46.1	46.2	46.1 46.0 (Eykmann) 45.4 (berechnet nach Eisenlohr).

⁴⁾ P. Hoering und F. Baum, Ber. 42, 3076 (1909).

⁵⁾ Nagai, J. Coll. Eng. Tokyo Imp. Univ. 11, 83 (1921); Ref. Ber. Schimmel & Co., S. 162 (1922). Die Firma Schimmel & Co. stellte uns das Original freundlichst zur Verfügung.

⁶⁾ u. ⁷⁾ W. A. Roth u. F. Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch 1911, S. 75 u. 76.

⁸⁾ W. J. Sanderson & W. J. Jones, J. Soc. Chem. Ind. 42, 1T (1923). Sie erhielten das Safrol vom Schmelzpunkt 11.0° durch wiederholtes Ausfrieren und Abnutschen von Rohsafrol, bis der Erstarrungspunkt konstant blieb. Das von uns über die Quecksilberverbindung gereinigte Produkt zeigte genau denselben Erstarrungspunkt.

⁹⁾ A. F. Holleman, Recherches réfractométriques de feu J. F. Eykman, Natuurk. verhandel. Hollandsche Maatsch. Wetenschappen te Haarlem, Derde verzameling, 8 (1919), blz. 60 und J. F. Eykman, Ber. 23, 862 (1890).

^{9a)} W. A. Perkin Jr. u. V. M. Trikojus, J. Chem. Soc. 1927, 1663. Es handelt sich hier um synthetisches Safrol.

¹⁰⁾ G. Abati, Gazz. chim. ital. 40, II, 89 (1910).

Das Produkt von Eykman hatte einem Schmelzpunkt von 8° C. Verschiedene Konstanten der Fraktionen II und III, durch Destillation von Safrol A im Kathodenvakuum erhalten, sind in untenstehender Tabelle aufgenommen:

	Safrol A.	Frakt. II.	Frakt. III.	Safrol Hg.
Erstarrungspunkt.	10.45°	10.60°	10.78°	11.0°
S.G. 20°/4°	1.099	1.098	1.100	1.100
n _c ²⁰	1.5322	1.5323	1.5327	1.5331
n _D ²⁰	1.5374	1.5375	1.5378	1.5383
n _F ²⁰	1.5507	1.5511	1.5513	1.5518
n _{G'} ²⁰	1.5626	1.5630	1.5633	1.5638

Der höhere Erstarrungspunkt von Fraktion III deutet auf grössere Reinheit gegenüber Fraktion II, die Brechungsindices von Fraktion II und III zeigen wenig Unterschied mit denen von Safrol A; die von Fraktion III sind etwas höher. Das Safrol, das über die Quecksilberverbindung gereinigt wurde, und das in der Folge Safrol Hg genannt wird, ist auch in obenstehender Tabelle aufgenommen. Es hat die höchsten physikalischen Konstanten.

Isosafrol. Eine Übersicht der Konstanten der Produkte B und No. 146 findet man in untenstehender Tabelle.

	B.	No. 146.	Werte der Literatur umgerechnet auf 20°.
S.G. 20°/40°	1.1208	1.1213	1.120/19 (Eykmann (l.c.))
n _c ²⁰	1.5681	1.5681	1.5657—1.5647 } Eykmann (l.c.)
n _D ²⁰	1.5754	1.5754	1.5727—1.5716 } [1.5733 n _D ²⁰
n _F ²⁰	1.5950	1.5951	1.5927—1.5909 } Abati, l.c.]
n _{G'} ²⁰	1.6138	1.6140	1.6119—1.6095 }
Molekular Refraktion (D)	47.8	47.8	47.7 47.6 45.4 (berechnet nach Eisenlohr).

Das von uns über die Pikrinsäureverbindung gereinigte Produkt werden wir weiter *β*-Isosafrol P nennen, seine physikalischen Konstanten und die Zahlen von Hoering und Baum sind in folgender Tabelle angegeben.

	<i>β</i> -isosafröl P	<i>β</i> -isosafröl (H. u. B.)
S. G. 20°/4°	1.122	1.122
n _c ²⁰	1.5708	
n _D ²⁰	1.5782	1.5777
n _F ²⁰	1.5986	
n _{G'} ²⁰	1.6183	

Unser Produkt *β*-Isosafrol P zeigt fast die gleichen Konstanten wie das *β*-Isosafrol von Hoering u. Baum.

Die Reinigung nach der Pikratmethode hat die Konstanten des Isosafrols bedeutend erhöht, n ist von 1.5754 auf 1.5782 gestiegen.

Unerklärt bleibt das starke Abweichen der Bestimmungen von Nagai¹¹⁾ der für das „Trans“isosafröl folgendes fand:

¹¹⁾ Nagai l. c.

S. P.: 247°—248°	umgerechnet auf 20°
S. G.: $^{15}/_4$: 1.1230—1.1259	$d^{20}/_4$: 1.118—1.121
n_D^{15} : 1.5711—1.5736	n_D^{20} : 1.5688—1.5713
F. P. Pikrat: 73.5—74°	

Die Werte von Nagai für S.G. und n sind bedeutend niedriger als die von Hoering und Baum und die unseren.

Die Werte der Refraktion sind sogar niedriger als die von unserem Ausgangsprodukt.

Verhalten von Safrol und Isosafrol¹²⁾ gegen Jod.

Bezugnehmend auf die Untersuchungen von van der Steur¹³⁾ wollten wir versuchen, Jodgeleichgewichtskonstanten von Safrol und Isosafrol zu bestimmen, da es möglich war, dass bedeutende Unterschiede auftreten würden. Die Lage des Gleichgewichtes ist in vielen Fällen charakteristisch für die Art der ungesättigten Körper.

$$K = \frac{C_{\text{Jodadditionsverbindung}}}{C_{\text{Jod(End)}} \cdot C_{\text{dopp. Bindung (End)}}$$

Die Bromzahlen (Methode Mc. Ilhney), Einwirkungsdauer 3 Minuten, bei 0° sind:

	Durchschnitt	Berechnete Jodzahl in Gew. % Jod (Theor. 156.6)
Safrol A	97.5—98.3	97.9
„ A Fr _{II}	98.6—97.9	98.2
„ A Fr _{III}	98.9—97.7	98.3
„ No. 145	97.9—97.6	97.75
Isosafrol B	95.9—95.9	95.9
„ No. 146	98.7—98.3	98.5

Beobachtungen.

Wir suchten die Erklärung für Unregelmässigkeiten in den Gleichgewichtskonstanten bei einigen vorläufigen Versuchsreihen mit Safrol A, Safrol A, Fr. II und III, Safrol 145, Isosafrol B und Isosafrol 146 hauptsächlich in dem Einfluss des Lichtes. Ausserdem war es möglich, dass Verunreinigungen in den gebrauchten Präparaten (bei den nicht gereinigten Produkten) ihren Einfluss zeigten.

Darum wurden einige Versuche bei 0° (in schmelzendem Eis) in einem Eisschrank ausgeführt, in welchen kein Licht eindringen konnte. Zur bequemeren Ausführung der Versuche wurde von dem zu untersuchenden Körper eine 1 %ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gemacht, wovon 10 bzw. 15 bzw. 20 bzw. 25 ccm eingesetzt wurden; hinzugefügt wurden 20 ccm 0.1 n. Jodlösung in CCl₄, und immer wurde mit Tetrachlorkohlenstoff bis 50 ccm aufgefüllt.

Bei den ersten zwei Proben war das Jod im Überschuss, bei den beiden anderen die ungesättigte Verbindung. Die Resultate von 2 Versuchsreihen bei 0° im Dunkeln mit Safrol A Fraktion II sind hier angegeben.

¹²⁾ Bis jetzt wurde bei unseren Untersuchungen kein α -Isosafrol verwendet.

¹³⁾ Van der Steur, Rec. trav. chim. 46, 278—283, 409—413, 414—416 (1927), Dissertation, Technische Hochschule Delft, 1928.

Einwirkungsdauer 5 × 24 Stunden bei 0° (dunkel).

1 %ige Safrollösung.	Tetrachlorkohlenstoff zugegeben.	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1046 n.	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.0970 n.	K.
10 ccm	20 ccm	20 ccm	21.25 ccm	1.3
15	15	20	20.95	1.7
20	10	20	20.70	1.8
25	5	20	20.16	2.4

Die Titration geschah bei Kunstlicht, Jodwasserstoffsäure hatte sich nicht gebildet (Zugabe von KJO₃).

Einwirkungsdauer 10 × 24 Stunden bei 0° (dunkel).

1 %ige Safrollösung.	Tetrachlorkohlenstoff zugegeben.	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1046 n.	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.0970 n.	K.
10 ccm	20 ccm	20 ccm	21.20 ccm	1.5
15	15	20	20.70	2.4
20	10	20	20.25	2.8
25	5	20	19.30	4.1

Es zeigt sich also, dass im Dunkeln die Werte von K bedeutend kleiner sind. Das nicht die niedrigere Temperatur von 0° (bei früheren Versuchen 0—6°) diesen Einfluss bewirkt, beweist eine dritte Versuchsreihe mit demselben Präparat, im Dunkeln bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Einwirkungsdauer war 5 × 24 Stunden.

1 %ige Safrollösung.	Tetrachlorkohlenstoff zugegeben.	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1046 n.	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.1002 n.	K.
10 ccm	20 ccm	20 ccm	20.76 ccm	0.47
15	15	20	20.52	0.97
20	10	20	20.40	0.97
25	5	20	20.05	1.34

Man sieht, dass jetzt auch die Werte von K niedrig sind, und zwar noch niedriger als bei 0°, was zu erwarten war; bei höherer Temperatur findet weniger Jodaddition statt¹⁴⁾.

Eine einzige Versuchsreihe wurde mit Safrol A bei 0° im Dunkeln bei einer Einwirkungsdauer von 5 × 24 Stunden eingesetzt.

1 %ige Safrollösung.	Tetrachlorkohlenstoff zugegeben.	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff.	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.1002 n.	K.
10 ccm	20 ccm	20 ccm	20.61 ccm	1.1
15	15	20	20.39	1.3
20	10	20	20.20	1.4
25	5	20	19.85	1.8

Auch hier sind die Werte für K niedrig. Auf Grund dieser Versuche war es wahrscheinlich, dass Verunreinigung der Präparate das allmähliche Steigen der K verursachte. Ein noch sorgfältigeres Ausschliessen von Licht, auch während des Ansetzens der Proben, kann den Wert von K noch erniedrigen.

¹⁴⁾ J. P. K. van der Steur l.c.

Den grossen Einfluss von Licht auf die Jodaddition beweisen drei Versuchsreihen, mit Safrol A Fraktion II und mit Isosafrol B, ausgeführt bei 0° in diffusem Tageslicht. Die Kölbchen standen in Glaswannen in schmelzendem Eis, die Einwirkungsdauer war 1, 2 und 4 mal 8 Stunden, Nachts standen die Kölbchen im Eisschrank.

Das unverbrauchte Jod wurde immer bei Kunstlicht zurücktitriert; Jodwasserstoffsäure hatte sich nie gebildet.

1 % Safrolösung in Tetrachlorkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1046 n.	Einwirkungsdauer		
			1 × 8 Stunden.	2 × 8 Stunden.	4 × 8 Stunden.
			K.	K.	K.
10 ccm	20 ccm	20 ccm	73.5	215.1	263.1
15	15	20	65.6	204.4	254.4
20	10	20	64.6	208.3	257.6
25	5	20	65.8	220.0	271.0
<hr/>					
1 % Isosafrolösung in Tetrachlorkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1046 n.	1 × 8 Stunden.	2 × 8 Stunden.	4 × 8 Stunden.
10 ccm	20 ccm	20 ccm	4.3	10.1	19.6
15	15	20	4.7	10.5	21.7
20	10	20	4.3	10.3	19.0
25	5	20	4.3	9.8	18.6

Obwohl der Endzustand noch nicht erreicht ist, da K bei längerer Einwirkungsdauer steigt, zeigen die K-Werte nach 1, 2 und 4 mal 8 Stunden bei jeder Versuchsreihe keine systematische Veränderung bei steigender Konzentration der eingelegten Stoffe, wir schreiben das zufälligen Ursachen zu, auch im Zusammenhang mit der unregelmässigen Beleuchtung, die durch das Eis gestört wird.

Jedenfalls zeigten andere Versuchsreihen bei Zimmertemperatur (also bei gleichmässiger Beleuchtung) ein anderes Bild.

Einwirkungsdauer 2½ Stunden (sehr schwache Beleuchtung).

1 % SafrolHg ¹⁵⁾ -lösung in Tetrachlorkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1107 n	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.1002 n	K
5 ccm	25 ccm	20 ccm	19.92 ccm	27.3
10	20	20	18.38	23.4
15	15	20	17.06	21.9
20	10	20	16.00	20.5
25	5	20	15.00	19.9
30	—	20	14.16	19.2

¹⁵⁾ Bei der Berechnung der K wurde die theoretische Jodzahl: 156.6 benutzt.

Einwirkungsdauer 6 Stunden (Beleuchtung wie oben).

1 % Isosafrol P ¹⁵⁾ -lösung in Tetrachlorkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1107 n	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.1002 n	K
5 ccm	25 ccm	20 ccm	21.79 ccm	2.4
10	20	20	21.59	2.0
15	15	20	21.26	2.2
20	10	20	20.87	2.5
25	5	20	20.46	2.7
30	—	20	20.03	2.9

Wir haben bei den Versuchen bei 0° gefunden, dass K bei längerer Beleuchtungsdauer steigt, bei Isosafrol findet sogar noch eine Verdoppelung der K statt, nachdem schon 2 mal 8 Stunden beleuchtet worden war. Bei Safrol ist nach 2 Tagen der Endzustand ziemlich erreicht, obwohl durch eine kleine Zunahme der Jodaddition K noch enorm steigt. Bei der Konzentration von 100 mg Safrol in 50 ccm sind nach 16 Stunden 72.1 mg, nach 32 Stunden 75.4 mg Jod aufgenommen; die Jodaufnahme geht bei Isosafrol jedoch viel langsamer. Unten wird angegeben, dass, nachdem 16 Stunden Jod eingewirkt hat, nach weiteren 16 Stunden noch sehr viel Jod gebunden wird. Der Endzustand wird hier also viel langsamer erreicht als bei Safrol.

Safrol A Fr. II Anfangskonzentration der doppelten Bindung: 0.01228 Gram-Mol./l.

	Endkonz. der Doppelbindung	Doppelbindung mit Jod gesättigt	K
Nach 1 × 8 Stunden bei 0° in diff. Licht:	0.00593	51.7 %	73.5
Nach 2 × 8 Stunden	0.00342	72.1 %	215.1
Nach 4 × 8 Stunden	0.00302	75.4 %	263.1

Isosafrol B Anfangskonzentration der doppelten Bindung: 0.01199 Gram-Mol./l.

	Endkonz. der Doppelbindung	Doppelbindung mit Jod gesättigt	K
Nach 1 × 8 Stunden bei 0° in diff. Licht:	0.01105	7.8 %	4.3
Nach 2 × 8 Stunden	0.01006	16.1 %	10.1
Nach 4 × 8 Stunden	0.00889	25.9 %	19.6

Die Annahme, dass bei den Versuchen bei 0° im Dunkeln (S. 853) die für K berechneten steigenden Werte Verunreinigungen zuzuschreiben sind, wurde durch folgende Versuchsreihe mit Safrol Hg bewiesen.

Es wurde auch für Isosafrol unten diesen Bedingungen ein Wert für K gefunden, der praktisch gleich 0 ist.

Safrol Hg bei 0° im Dunkeln 5 × 24 Stunden.

1 % Lösung in Tetrachlorkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff	Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1046 n	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.0970 n	K
10 ccm	20 ccm	20 ccm	21.57 ccm	
15	15	20	21.55	
20	10	20	21.30	sehr klein
			21.40	

Isosafrol B unter den gleichen Bedingungen 5×24 Stunden.

10 ccm	20 ccm	20 ccm	21.60 ccm	
15	15	20	21.40	
20	10	20	21.42	sehr klein
25	5	20	21.38	

10×24 Stunden.

10 ccm	20 ccm	20 ccm	21.40 ccm	
15	15	20	21.30	
20	10	20	21.38	sehr klein
25	5	20	21.35	

Die Versuche mit Safrol Hg und Isosafrol B zeigen, dass reines Safrol und Isosafrol im Dunkeln praktisch kein Jod binden.

Es wurde noch gezeigt, dass Safrol, welches im Licht für einen Teil Jodadditionsverbindung gebildet hat, nachdem es unter Lichtabschluss hingestellt war, das Jod nicht wieder abspaltet.

2 Kölbchen wurden während 8 Stunden bei 0° ans Licht gestellt, die eine Probe (I) wurde titriert, die andere (II) während 4 Tagen bei 0° unter Lichtabschluss hingestellt und dann titriert.

	Safrol A Fr. II 1 %ige Lösung in Tetrachlor- kohlenstoff	Jodlösung in Tetrachlor- kohlenstoff 0.1046 n	Tetrachlor- kohlenstoff	Zurücktitriert mit Nathiosulfat 0.0970 n	K
I	10 ccm	20 ccm	20 ccm	14.85 ccm	78.6
II	10	20	20	14.50	89.9

K ist bei Probe II noch etwas höher, diese K war jedoch wahrscheinlich schon vorhanden, nachdem das Kölbchen 8 Stunden im Licht gestanden hatte, da die Beleuchtung in Eis unregelmässig ist. Also sehen wir aus diesen und vorigen Versuchen, dass Safrol im Dunkeln bei 0° kein Jod bindet, während die Jodadditionsverbindung im Dunkeln auch kein Jod abspaltet.

Untersuchung von Safrol-, Isosafrolmischungen.

Jetzt wurde die Untersuchung von Mischungen aufgenommen. Es wurde dazu eine Reihe von Proben im Licht bei Zimmertemperatur mit Safrol A Fr. II, Isosafrol B und Mischungen beider Produkte eingesetzt. Das Arbeiten bei Zimmertemperatur hat den Vorteil, dass jetzt gleichmässiger beleuchtet werden kann, was beim Stehen der Kölbchen in Eis, wie sich zeigte, nicht gut möglich war.

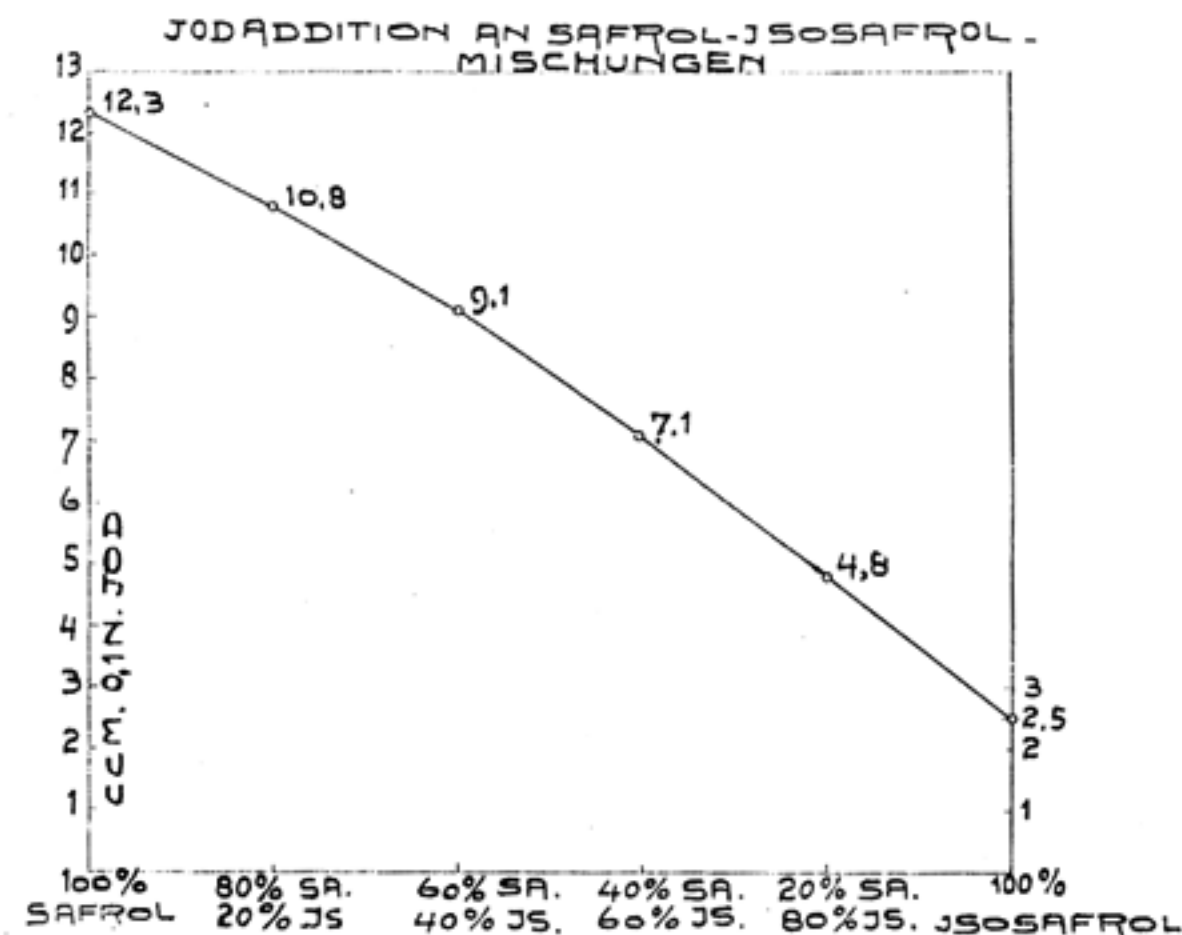
Es hatte weiter auch keinen Sinn, bei diesen neuen Versuchen immer bei konstant bleibender Temperatur zu arbeiten, weil auch die Beleuchtung jeden Tag wechselt und man keinen absoluten Wert für K findet. Nur muss dafür gesorgt werden, dass die Kolben von einer Versuchsreihe stets bei gleicher Temperatur und Beleuchtung gestanden haben. Die Kolben wurden zu diesem Zweck auf Filtrierpapier vor ein grosses Fenster gestellt, wo kein direktes Sonnenlicht eindringen konnte. In einer Tabelle findet man eine Uebersicht von 8 Proben. Die Anzahl ccm 0.1 n Jod, die verbraucht sind, sind graphisch angegeben (Siehe Abb.). Es zeigt sich, dass wir auf diese

Weise die quantitative Zusammensetzung von einer unbekanntem Safrol-Isosafrolmischung experimentell bestimmen können. Wir sind jedoch immer gezwungen, eine Reihe Mischungen von bekannter Zusammenstellung mit einzusetzen.

Mischungen von Safrol A Fr. II und Isosafrol B.

Temperatur ca $19-21^\circ$ C. Einwirkungsdauer 8 Stunden bei Tageslicht.

No.	Tetrachlor- kohlenstoff	Safrollös. 1 % in Tetrachlor- kohlenstoff	Isosafrollös. 1 % in Tetrachlor- kohlenstoff	Jodlösung in Tetrachlor- kohlenstoff 0.1046 n	Zurück mit Nathiosulfat 0.0970 n	K
1	5 ccm	25 ccm	— ccm	20 ccm	8.90 ccm	77.0
2	5	25	—	20	8.95	
3	5	20	5	20	10.45	53.8
4	5	15	10	20	12.18	36.2
5	5	10	15	20	14.27	22.0
6	5	5	20	20	16.58	11.9
7	5	—	25	20	18.94	4.9
8	5	—	25	20	19.08	



Eine Situationsskizze (die Kölbchen sind durch \times angegeben) von diesem Versuch ist folgende:

Fenster					
\times No. 1					\times No. 7
Safrol A Fr. II					Isosafrol B
Isosafrol	20 %	\times No. 3	40 %	\times No. 4	60 %
Safrol	80 %		60 %		40 %
				\times No. 5	80 %
					20 %
\times No. 8					\times No. 2
Isosafrol B					Safrol A Fr. II

Die Aufstellung war auf diese Weise gewählt worden, damit man kontrollieren konnte, ob die Beleuchtung überall gleich war. Aus den beiden Proben No. 1 und 2 und No. 7 und 8 mit den unvermischten Isomeren sieht man, dass praktisch keine Differenz in der Beleuchtung besteht.

Da das Gleichgewicht speziell bei Isosafrol noch nicht erreicht sein konnte, hat die Berechnung der K nur bedingten Wert und ist bloss zum Vergleich angegeben.

Bei einer gleichen neuen Versuchsreihe wurde die Einwirkungsdauer verlängert, damit sich das Gleichgewicht eventuell ganz einstellen konnte. Die Proben, die mit unvermischem Safrol und Isosafrol eingesetzt waren, wurden nach 2, 4 und 5 Tagen Einwirkung titriert, die Mischungen nach 5 Tagen. Bei der Berechnung von K wurde da theoretische Jodzahl verwendet.

Mischungen von Safrol Hg und β -Isosafrol P
bei Zimmertemperatur (ca 19–21° C.)

No.	Tetrachlorkohlenstoff.	Safrol 1 %ig in Tetrachlorkohlenstoff.	Isosafrol 1 %ig in Tetrachlorkohlenstoff.	Jodlös. in Tetrachlorkohlenstoff 0.1046.	Einwirkungsdauer.	Zurück mit Nathiosulfat 0.1002 n.	K
1	5 ccm	25 ccm	— ccm	20 ccm	2 Tage	8.40 ¹⁶⁾	86.4
2	5	25	—	20	4 "	nicht bestimmt ¹⁷⁾	
3	5	25	—	20	5 "	8.75	73.9
4	5	20	5	20	5 "	9.58	60.2
5	5	15	10	20	5 "	10.05	53.7
6	5	10	15	20	5 "	11.47	38.2
7	5	5	20	20	5 "	12.90	27.—
8	5	—	25	20	2 "	16.85 ¹⁶⁾	10.6
9	5	—	25	20	4 "	14.84	16.4
10	5	—	25	20	5 "	14.45	18.2

Wir sehen, dass die längere Einwirkungsdauer von Jod auf Safrol kein weiteres Steigen von K verursacht; es wurde im Gegenteil eine Abnahme konstatiert, die durch Zersetzungsprozesse verursacht war; es entstand nämlich nach etwa 4 Tagen eine feste Abscheidung an der Kolbenwand und in der Flüssigkeit; bei Isosafrol trat diese Erscheinung nicht auf, dagegen wohl bei den safrolreichen Mischungen. Das Isosafrol-Jodadditions-gleichgewicht hatte sich noch immer nicht eingestellt (steigende K). Für eine quantitative Bestimmung von Safrol neben Isosafrol ist es empfehlenswert, das Jod nur einige Stunden bei Tageslicht einwirken zu lassen, die Zeitdauer kann man der Lichtstärke anpassen. Es ist von Vorteil, wenn die Zimmertemperatur niedrig ist, da bei niedriger Temperatur die Unterschiede in der Jodaddition zwischen den reinen Komponenten grösser werden, und so die Bestimmung an Genauigkeit gewinnt.

Das Jodadditions-gleichgewicht scheint für Safrol nach 1–2 Tagen erreicht zu sein. Man soll diesen Zustand jedoch auch erreichen

¹⁶⁾ Normalität der Natriumthiosulfatlösung 0.0970.

¹⁷⁾ Da die Flüssigkeit bei der Titration dunkel blieb, gelang es nicht, den Farbumschlag zu sehen, nach einiger Uebung ist est jedoch möglich (No. 3).

können, wenn man von der Jodadditions-Verbindung ausgeht, statt von Safrol und Jod, wie dies bis jetzt üblich war. Da die Reindarstellung der Jodadditions-Verbindung wahrscheinlich nicht leicht ausführbar sein wird, haben wir auf einfache Weise eine an Jodadditions-Verbindung reiche Mischung gemacht, die entsteht, wie wir dies schon früher zeigten, wenn Jod auf Safrol in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° einwirkt.

3 Kölbchen (No. 1, 2 und 3) je mit einer Füllung von 20 ccm 1 %iger SafrolHg-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 20 ccm Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff 0.1107 n, wurden während 2 Tagen bei 0° an das Tageslicht gestellt. Dann wurde Kölbchen No. 1 titriert.

Die übrigen Kölbchen (No. 2 u. 3) wurden mit 2 neuen (No. 4 u. 5) die den gleichen Ansatz hatten, noch während 2 Tagen bei Zimmertemperatur ans Licht gestellt. Dann wurden alle titriert, die Resultate sind in einer Tabelle zusammengefasst:

No.	Einwirkungsdauer	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat 0.1002 N.	K
No. 1	2 Tage bei 0°	6.70 ccm	247.4
No. 2	2 Tage bei 0°, dann	11.02	74.0
No. 3		11.00	
No. 4	2 Tage bei Zimmertemperatur	10.73	79.3
No. 5		10.75	

Es zeigte sich, dass die Konstante von No. 2 und 3, die nach 2 Tagen bei 0° ca 247 sein wird, bis 74.0 zurückgegangen ist. No. 4 und 5 hatten eine Konstante von 79.3 erreicht.

In Kölbchen 2 und 3 bemerkten wir feste Ausscheidungen an der Wand und in der Flüssigkeit. Bei einer ähnlich langen Beleuchtungsdauer von 4 Tagen hatten wir das schon früher festgestellt.

Es lässt sich hieraus erklären, dass der Wert von K für No. 2 und 3 etwa niedriger ist, als der von No. 4 und 5, in Uebereinstimmung mit den früher gemachten Beobachtungen.

Jedenfalls sehen wir, dass K bei höherer Temperatur bedeutend gesunken ist, das bedeutet, dass die Jodadditions-Verbindung das Jod bei höherer Temperatur zum Teil wieder abgibt. Abgesehen von den Zersetzungsprozessen scheint also ein Gleichgewicht vorhanden zu sein. Die Jodaddition sowie die Jodabspaltung werden vom Licht beschleunigt.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über Erscheinungen, die während und nach dem Titrieren auftreten können, also, nachdem Jodkalium und Natriumthiosulfatlösung zugefügt sind.

Nach Ablauf der Titration zeigte sich immer, dass bei Lichtzutritt nach kürzerer oder längerer Zeit freies Jod gebildet wurde; die Jodadditions-Verbindung wird Jod abspalten, damit das Gleichgewicht, das durch das Wegnehmen von Jod gestört war, wieder hergestellt wird.

Die Jodabspaltung geht bei Isosafrol schneller als bei einer Probe Safrol, die sich unter gleichen Bedingungen eingestellt hatte, obwohl hier die Konzentration der Jodadditions-Verbindung viel grösser ist.

Später werden wir sehen, dass bei Isoeugenol diese Reaktion so schnell geht, dass eine Titration nicht mehr möglich ist.

Das Jod, das sich bildet, wird von der oberen wässerigen Schicht, die Jodkalium enthält, aufgenommen. Bei einigen Proben Safrol und Isosafrol wurde die Menge Jod, die sich abschied, durch Titration gemessen; die Jodabspaltung geht immer langsamer; nach etwa einer Woche war alles angelagerte Jod zurücktitriert, die Jodabscheidung hörte jedoch jetzt nicht auf.

Es zeigte sich nun, dass eine Safrol- und Isosafrollösung in Tetrachlorkohlenstoff mit einer wässerigen Jodkaliumlösung zusammengebracht und ins Tageslicht gestellt, ebenfalls bald freies Jod abscheidet. Die Safrollösung war wirksamer als die Isosafrollösung.

Auch eine Jodkaliumlösung für sich zeigt im Tageslicht ziemlich schnell freies Jod, aber diese Menge ist gering im Vergleich zu den Beträgen, die sich nach Zugabe einer Safrol- und Isosafrollösung zeigen.

Zusammenfassung.

1. Von einigen Handelssorten Safrol und Isosafrol und von hieraus hergestellten gereinigten Produkten wurden physikalische Konstanten bestimmt.
2. Es wurde Safrol vom Schmelzpunkt 11.0° , gewonnen aus der Quecksilberadditionsverbindung, hergestellt.
3. Das Verhalten von Jod gegen Safrol und Isosafrol wurde untersucht.

Bei Lichtabschluss wird kein Jod gebunden; findet im Dunkeln Addition statt, so deutet es auf die Anwesenheit von Verunreinigungen ungesättigter Natur hin.

Im Tageslicht bindet Safrol bedeutend mehr Jod als Isosafrol.

Bei niedriger Temperatur wird mehr Jod gebunden. Das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur ist für Safrol nach etwa 2 Tagen erreicht, die Einstellung ist jedoch nicht scharf (Nebenreaktionen), Isosafrol hatte nach 5 Tagen das Gleichgewicht noch nicht erreicht.

4. In Zusammenhang mit der verschiedenen Affinität von Safrol und Isosafrol im Licht für Jod lässt sich eine Analysenmethode für Gemische aufstellen.