

547.566.2 : 547.538.1

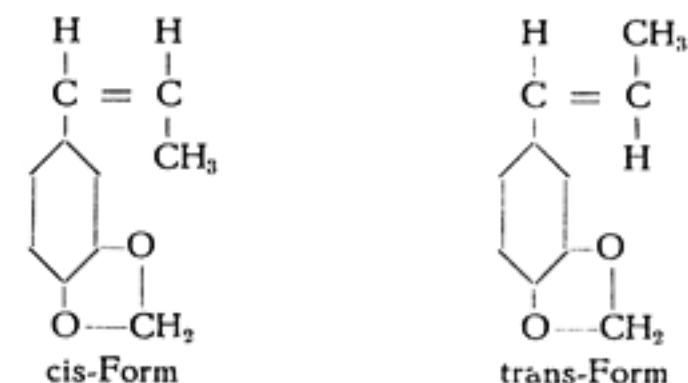
BEITRAG ZUR KENNTNIS DER AROMATISCHEN
ALLYL- UND PROPENYLVERBINDUNGEN. *)

II. Ueber die geometrische Isomerie von Isosafrol

VON

H. I. WATERMAN UND R. PRIESTER.

Von Isosafrol können 2 geometrische Isomeren möglich sein, die cis- und die trans-Form, auch α - und β -Form genannt, die wie folgt aussehen :



Hoering und Baum ¹⁾ waren die ersten, die hierüber eine Untersuchung vornahmen. Von Isosafroldibromid ausgehend, versuchten sie vergebens zu den beiden Stereoisomeren zu gelangen. Da ihrer Meinung nach das Handelsisosafrol beide Stereoisomeren enthalten kann, wurde dieses als Ausgangsmaterial für die Herstellung genommen.

Das gewöhnliche Handelsisosafrol besteht hauptsächlich aus β -Isosafrol (das höchst siedende Isomere). Neben dem niedriger siedenden α -Isosafrol könnte auch noch unverändertes Safrol vorhanden sein.

Obwohl die Siedepunkte der Isomeren ziemlich weit auseinander liegen (ca 10°) gelang es ihnen nicht, durch wiederholte Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck oder unter Vakuum die reinen Komponenten herzustellen. Das β -Isosafrol lässt sich jedoch als Pikrat ausscheiden ²⁾, und hieraus ist es leicht im reinen Zustande zu erhalten. Ein grosser Teil vom β -Isosafrolpikrat bleibt jedoch in der Mutterlauge zurück und zersetzt sich, wenn man z.B. diese mit Dampf übertreibt, sodass wir wieder eine Mischung von Safrol und den beiden isomeren Isosafrolen erhalten; nur ist der Gehalt an β -Isosafrol zurückgegangen.

*) Frühere Mitteilung, Rec. trav. chim. 47, 849 (1928).

¹⁾ Paul Hoering und Fritz Baum, Ber. 42, 3076 (1909).

²⁾ Bruni und Tornani: Atti accad. Lincei [5] 13, II, 184 (1904); Chem. Zentr. 1904 II, 954.

Das Safrol kann hieraus entfernt werden durch Mercuriacetat, das mit Safrol ein in Wasser ziemlich lösliches Additionsprodukt bildet³⁾. Es gelang Hoering und Baum erst reines α -Isosafrol zu gewinnen, als sie von der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, einen ersten Vorlauf (1 Kg) von einer Charge von 450 Kg technischem Isosafrol erhielten.

Dieser Vorlauf enthielt noch viel unverändertes Safrol, sollte aber auch reich an α -Isosafrol sein.

Sie erhielten einige Produkte, die als reines α -Isosafrol angesehen wurden, die Refraktion zeigte jedoch grosse Unterschiede:

Produkt I	$n_{D_{18}} = 1.5678$	$n_{D_{20}} = 1.5667$ ⁴⁾
Produkt II	$n_{D_{15}} = 1.56535$	$n_{D_{18.5}} = 1.56344$ $n_{D_{20}} = 1.5626$

Diese Konstanten zeigen, dass noch kein reines Produkt erhalten wurde, da die Refraktionen mehr als 4 Einheiten in der dritten Dezimale verschieden sind. Hoering und Baum stellten aus ihrem α - und β -Isosafrol die Dibromide her.

Sie erhielten das gleiche bei 51° schmelzende Produkt, was ihrer Meinung nach mit den in anderen Fällen konstatierten Tatsachen übereinstimmt. Dass jedoch verschiedene Dibromide aus stereoisomeren Verbindungen erhalten werden können, zeigen die Dibromide von Oelsäure-Elaidinsäure⁵⁾. Die Möglichkeit dass ein bestimmtes Dibromid in mehreren Formen vorkommen kann, wird hierbei jedoch nicht in Betracht gezogen.

Die Oxydation mit Mercuriacetat lieferte bei beiden Isosafrolen nur das gleiche Glykol von einem Schmelzpunkt von 102°, worüber H. und B. erstaunt waren.

Zum Schluss machten H. und B. noch einen weiteren Versuch, zwei verschiedene Umsetzungsprodukte aus den beiden Isosafrolen zu erhalten. Sie öffnen mit Natriummethylat den Oxymethylenring⁶⁾, methylieren mit Dimethylsulfat, spalten mit Säure die CH_3OCH_2 -Gruppe ab, die sich unter diesen Umständen gebildet hat, und hoffen auf diese Weise zu zwei isomeren Isochavibetolen zu gelangen.

Genannte Forscher sagen, dass das Ziel dieser Untersuchung nur zum Teil erreicht wurde. Abgesehen davon, dass neben Isochavibetol auch Isoeugenol entstehen kann⁷⁾, sind diese Umsetzungsreaktionen jedoch bekanntlich von so kräftiger Wirkung (z.B. die Oeffnung des Oxymethylenrings durch Natriummethylat unter Druck bei ca. 140°), dass nicht zu erwarten ist, dass die möglicherweise vorhandenen geometrischen Isomeren neben einander ganz unverändert bleiben. Es ist zu bedauern, dass weitere Untersuchungen, die H. und B.

³⁾ Balbiano und Paolini, Ber. 36, 3575 (1903); Gazz. chim. ital. 36, 237 (1906); vgl. auch Ber. 42, 1502 (1909).

⁴⁾ Hoering und Baum l. c. Werte umgerechnet auf 20° mit einem Faktoren dieser Forscher von 0.00055.

⁵⁾ S. H. Bertram, Diss. Techn. Hochschule, Delft 1928.

⁶⁾ Ciamician und Silber, Ber. 25, 1471 (1892). Pomeranz D. R. P. 119253.

⁷⁾ F. Boedeker, Eng. Pat. 285156 und 285551 (1928).

ankündigten, nicht erschienen sind, obwohl sie diese für sich reservieren wollten.

S. Nagai⁸⁾ nahm im Jahre 1921 diese Untersuchung wieder auf. Obwohl er die Veröffentlichung und die Resultate von H. und B. nennt, erhält man aus seiner Arbeit den Eindruck, als ob er als Erster eine neue Form von Isosafrol erhalten habe. Seine Herstellungsmethoden von den beiden Isomeren sind jedoch sehr primitiv. Es war ein glücklicher Gedanke von ihm, ein Produkt herzustellen das viel α -Isosafrol enthalten kann. Er erhitzte Safrol während längerer Zeit mit mässig starkem Kaliumhydroxyd, damit die Möglichkeit bestand, dass die instabile Verbindung erhalten blieb. Die Umsetzung in Isosafrol braucht nicht vollständig zu sein..

Es kann schon hier bemerkt werden, dass die Angaben von Nagai über die Isomerisation mit verdünntem alkoholischen Kaliumhydroxyd, nach eigener Prüfung zu ganz anderen Resultaten führten. Es muss in den Angaben von Nagai ein Fehler enthalten sein, da das von ihm gebrauchte alkoholische Kaliumhydroxyd zu verdünnt ist um Safrol für einen grossen Teil in Isosafrol umzusetzen.

Nagai stellte das α - und β -Isosafrol durch Fraktionieren bei gewöhnlichem Druck her. Nach zwei Fraktionierungen nimmt er an, die Produkte in reinem Zustande erhalten zu haben. Dass dieses nicht der Fall sein kann, beweisen schon die untereinander stark abweichenden Konstanten seiner Produkte.

Die physikalischen Konstanten von Nagai für cis (α) Isosafrol sind:

Siedepunkt 242—244°	Umgerechnet auf 20° ⁹⁾
$d_4^{15} = 1.1162 - 1.1172$	$d_4^{20} = 1.1112 - 1.1122$
$n_{D_{15}} = 1.5621 - 1.5642$	$n_{D_{20}} = 1.5598 - 1.5619$

Auch das trans (β) Isosafrol, das er auf diese Weise bereitete, weicht stark vom Produkt, das H. und B. und wir aus Pikrat herstellen, ab. Sein trans (β) Isosafrol hat als niedrigsten Wert für die Refraktion $n_{D_{15}} = 1.5711$ ($n_{D_{20}} = 1.5688$), ein Wert der sich der Refraktion von α -Isosafrol von Hoering und Baum mehr nähert als die Refraktion ihres β -Isosafrols. Die Produkte von Nagai müssen Mischungen gewesen sein.

Wir mussten selbständig einen Weg suchen, um Reaktionsprodukte zu erhalten, die einen hohen Gehalt an α -Isosafrol besitzen könnten, wie dieses von Nagai gefunden worden ist.

Wir glaubten genannte Versuche mit 15 Gew. % igem alkoholischem Kaliumhydroxyd (Kochdauer 30 Stunden) ansetzen zu müssen um ein Reaktionsprodukt zu erzielen, das auf Grund der erhaltenen Brechungsindices von vorläufigen Versuchen mit 10 Gew. % und 20 Gew. % alkoholischem Kaliumhydroxyd reich an α -Isosafrol sein konnte.

⁸⁾ J. Coll. Eng. Tokyo, Imp. Univ. II, 83 (1921).

⁹⁾ Umrechnungsfaktor siehe: H. I. Waterman u. R. Priester, Rec. trav. chim. 47, 851 (1928).

Ausgegangen wurde von 150 g Safrol A (l. c.), 510 g 96^o/_o-igem Alkohol und 90 g Kaliumhydroxyd (in Stangen, technisches Produkt).

Während 30 Stunden wurde am Rückflusskühler gekocht (Temperatur in der Flüssigkeit 82—83^o), und es wurden nach Verarbeiten 136 g Kathodenlichtvakuumdestillat gewonnen $n_{D20} = 1.5640$.

Dieses Produkt wurde bei gewöhnlichem Druck auf ähnliche Weise, wie Nagai es ausführte, destilliert.

		n_{D20}
Fraktion 1 bis 242.4 ^o	3 g	
.. 2 242.4—245 ^o	55 g	
Rückstand		1.5682

Fraktion 2 wurde nochmals destilliert und lieferte:

		n_{D20}
Fraktion 1a bis 241.2 ^o	6 g	
.. 2a 241.2—242.5 ^o	18 g	1.5535
.. 3a 242.5—244 ^o	8 g	1.5572
.. 4a 244—245 ^o	8 g	1.5608
Rückstand	15 g	1.5682

Beide Rückstände wurden zusammen fraktioniert.

89 g lieferten bei gewöhnlichem Druck:

		n_{D20}
Fraktion 1b 245—246 ^o	6 g	1.5649
.. 2b 246—250 ^o	67 g	1.5701

Betrachten wir die Resultate dieser Destillationen, so erhalten wir den Eindruck, dass Fraktion 2 (S. P. 242.4—245^o), wovon 55 g destilliert wurden, keine erhebliche Menge eines Produktes mit konstantem Siedepunkt lieferte. Fraktion 1a, 2a, 3a und 4a wurden zusammengefügt und in aetherischer Lösung mit wässrigem Mercuriacetat nach der Vorschrift von Albiano¹⁰⁾ behandelt, um eventuell unverändertes Safrol zu entfernen. Es ergab sich, dass sich eine bedeutende Menge Additionsprodukt gebildet hatte, denn die Mercuriacetatlösung gab beim Eingiessen in Chlorcalciumlösung einen weissen Niederschlag, der sich in Alkohol löste. Es wurde so lange mit Mercuriacetat behandelt, bis mit Chlorcalcium kein Niederschlag mehr entstand. Die jetzt übrigbleibende aetherische Lösung wurde ausgewaschen, getrocknet und der Aether abdestilliert. Der Rückstand wurde im Kathodenlichtvakuum destilliert, und wir erhielten ein farbloses Oel mit $n_{D20} = 1.5761$, welches ungefähr mit β -Isosafrol übereinstimmt. Es zeigte sich also, dass kein α -Isosafrol vorhanden war, sondern eine Mischung von β -Isosafrol und unverändertem Safrol. Ausserdem zeigte sich, dass sogar Fraktion 2b (246—250^o) die nach Nagai trans-Isosafrol sein müsste, Safrol enthielt, den bei Zugabe von Salzsäure und einer Lösung von Phloroglucin in Alkohol entstand deutliche Rotfärbung¹¹⁾.

¹⁰⁾ Albiano, Ber. 42, 1502 (1909).

¹¹⁾ K. Kobert, Z. anal. Chem. 46, 711 (1907).

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Produkte von Nagai, die zwischen 246 und 250^o kochten, kein reines β -Isosafrol waren, jedoch Safrol enthielten. Auch die zwischen 242 und 243.6^o siedenden Produkte brauchen kein α -Isosafrol zu sein; die Möglichkeit ist aber vorhanden, dass es Mischungen von β -Isosafrol und Safrol sind, da sogar die höher siedenden Produkte safrolhaltig waren. Da das zwischen 246^o und 250^o siedende Produkt Safrol enthielt, ist zu erwarten, dass es in noch grösseren Mengen in den niedriger siedenden Fraktionen vorhanden sein wird.

Alsdann wurde eine grössere Menge (1 Kg) Safrol durch mässige Einwirkung von Kaliumhydroxyd teilweise in Isosafrol umgesetzt. 1 Kg Safrol wurde mit 2.5 Kg Alkohol 96^o/_o-ig(den.) und 450 g Kaliumhydroxyd während 25 Stunden gekocht. Es wurde ein Oel mit einer Refraktion (n_{D20}) von ca 1.5600 erhalten. Dieses wurde nun im Vakuum mit hoher Fraktionierkolonne destilliert.

1e Destillation (Füllung 985 g.).

	Dampftemperatur	Druck in mm Hg	Destillationsgeschwindigkeit	n_{D20}	Gewicht in g
Fr. 1	114 —114.2	14		1.5460	89
.. 2	114.2—115	14		1.5477	92
.. 3	—113.4	12 ¹ / ₂	60 Tropfen p. Minute	1.5492	101
.. 4	—114.2	11 ¹ / ₂		1.5530	93
.. 5	—115	11		1.5545	92
.. 6	—116.5	11		1.5611	97
.. 7	—118	11		1.5649	92
.. 8	—119	11		1.5713	89
.. 9	—120.2	11		1.5751	95
Rückstand				1.5776	128
				Verlust	17

Auf folgende Weise wurde weiter gearbeitet:

Eingefüllt: Fr. 1, 2 und 3.

	Dampftemperatur	Druck in mm Hg	Destillationsgeschwindigkeit	n_{D20}	Gewicht in g
Fr. 1a	103 —104	9—8 ¹ / ₂	40 Tropfen p. Minute	1.5389	59
.. 2a	104 —104.6	8 ¹ / ₂		1.5420	47
Fr. 3a	104.5—105	9 ¹ / ₂ —9		1.5428	39
.. 4a	105 —105.2	9		1.5434	74
.. 5a	105.2—106	9		1.5452	39
Fr. 6a	—106	9		1.5457	19
.. 7a	106 —106.5	9		1.5490	89
.. 8a	106.5—107	9		1.5510	24
.. 9a	—109	9		1.5524	27
.. 10a	109 —112	9		1.5621	101
Fr. 11a	109 —111	9—8		1.5660	54
.. 12a	111 —112	8		1.5712	11
.. 13a	112 —113	8		1.5729	9
Rückstand				1.5774	145
				Verlust	8

Bemerkungen zu den Vakuumdestillationen.

Obwohl noch bedeutende Mengen Safrol, auf Grund der niedrigen Refraktion, im Ausgangsprodukt vorhanden sein müssen, da nicht anzunehmen ist, dass alles in α -Isosafrol umgesetzt ist, hat bei der Fraktionierung die erste Fraktion schon eine bedeutend höhere Refraktion, als reines Safrol. Hieraus ist schon ersichtlich, wie schwer eine Trennung durch Destillation auszuführen ist. Die Fraktion 9 hat eine Refraktion, die nahe bei derjenigen vom β -Isosafrol liegt; diese wird also nicht weiter verarbeitet, der Rückstand ist fast reines β -Isosafrol wenn man die Refraktion betrachtet. Bei der zweiten Fraktionierung ist die Menge, die eine Refraktion unter 1.5500 hat, schon bedeutend grösser geworden. Wir sehen bei Fr. 10a einen Sprung in der Temperaturzunahme, indem eine grössere Menge überdestilliert, auch Fr. 11a hat ziemlich den gleichen Siedepunkt; dann nimmt die Destillatmenge schnell ab, und der Rückstand ist wieder fast reines β -Isosafrol.

Die Refraktionen von Fraktion 10a und 11a haben fast den gleichen Wert, wie diejenige von α -Isosafrol. Auffallend ist die grosse Menge Rückstand (β -Isosafrol) bei der zweiten Destillation.

Da es möglich ist, dass α -Isosafrol sich bei der Destillationstemperatur schon beträchtlich in β -Isosafrol umwandelt, wurden jetzt Fr. 10a und 11a, die reich an α -Isosafrol sein könnten, im Kathodenlichtvakuum fraktioniert.

Die Badtemperatur war 57—60°, während die Dampftemperatur zwischen 42.6 und 43° variierte

	n_{D20}	Gew.
Fr. 1	1.5473	20 g
.. 2	1.5590	81 g
.. 3	1.5737	52 g
Rückstand	—	wenig

Es zeigt sich also, dass das erhaltene Produkt weit davon entfernt ist, einheitlich zu sein und neben Safrol auch grössere Mengen β -Isosafrol enthält. Da bei den früheren Versuchen bei gewöhnlichem Druck kein α -Isosafrol gefunden wurde, und nur eine Mischung von Safrol und β -Isosafrol entstand, musste zum Schluss die Vermutung auftauchen, dass auch hier nur eine ziemlich konstant siedende Mischung von Safrol und β -Isosafrol erhalten worden war. Die Fraktion von n_{D20} 1.5590 von der letzten Fraktionierung im Kathodenlichtvakuum wurde für eine Untersuchung in dieser Richtung gewählt. Obwohl hier sicher kein α -Isosafrol in reinem Zustande vorliegt, sollte es doch eine an α -Isosafrol reiche Mischung sein.

Das Oel wurde mit Mercuriacetat, zur Entfernung von Safrol, behandelt. Solange Safrol in der Mischung vorhanden ist, wird das Isosafrol nicht angegriffen; ist jedoch alles Safrol als Mercuriadditionsverbindung in Lösung gegangen (die Löslichkeit des Additionsproduktes in Wasser ist ziemlich gross), so wirkt weiteres Mercuri-

acetat oxydierend auf das Isosafrol, das Mercuriacetat wird zu dem in Wasser unlöslichen Mercuroacetat und zum Schluss zu Quecksilber reduziert.

Die Ausführung dieser Trennung wurde wie folgt vorgenommen:

20 g Oel wurden mit 200 ccm Aether in einen Scheidetrichter gefüllt und 20 ccm Mercuriacetat 10⁰/₀-ig (ca 2 g Mercuriacetat) zugefügt, dann eine Stunde geschüttelt; bleibt die wässrige Schicht klar, so werden (ohne Ablassen der unteren Schicht) wieder 20 ccm zugefügt und wie oben behandelt. Wir fahren so fort, bis ein weisser Niederschlag entsteht, aus dem zu ersehen ist, dass alles Safrol gebunden ist. Alsdann wird die wässrige Schicht in eine gesättigte Kochsalzlösung abgelassen, und es entsteht quantitativ die Mercurioxychloridverbindung. Diese wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Wir haben jetzt eine Mischung von Mercurioxychloridverbindung und Mercurochlorid. Die Additionsverbindung wird in siedendem Alkohol gelöst und filtriert, vom Filtrat wird der Alkohol abdestilliert und der Rest, der aus reiner Oxychloridadditionsverbindung besteht, gewogen. Nach Zugabe von 18 g Mercuriacetat zeigte sich eine weisse Absonderung gegen die Wand des Scheidetrichters, auch entstand ein graues Pulver (Quecksilber).

Es wurden 22.1 g Mercurioxychloridadditionsverbindung (M.G. 415) gewonnen.

Der $\frac{162}{415}$ ste Teil hiervon = 8.6 g ist Safrol.

Also waren 43⁰/₀ Safrol in der Mischung vorhanden. Die Mercurioxychloridverbindung hatte einen Schmelzpunkt von 140—141°. Dieser Schmelzpunkt wurde schon früher gefunden¹²⁾, auch eine Mischung mit reiner Mercurioxychloridverbindung, aus Safrol hergestellt, ergab denselben Schmelzpunkt.

Durch verdünnte Salzsäure wurde die Additionsverbindung zersetzt, das abgeschiedene Oel in Benzol aufgenommen, ausgewaschen und das Benzol entfernt. Das übrigbleibende Oel hatte eine Refraktion von: $n_{D20} = 1.5387$ (reines Safrol $n_{D20} = 1.5383$).

Die Aetherschicht, die nach Ablassen von der Mercuriacetatadditionsverbindung übrig blieb, wurde im Vakuum eingedampft, bis der Aether verschwunden war, dann im Kathodenlichtvakuum destilliert. (Dieses ist nötig, da Glykol von viel höherem Siedepunkt, vorhanden ist). Das Destillat hatte eine Refraktion von n_{D20} 1.5776 (reines β -Isosafrol n_{D20} 1.5782), kann also als fast reines β -Isosafrol aufgefasst werden. Aus der *Molekularrefraktion* kann man das Verhältnis von Safrol und Isosafrol in einer Mischung berechnen, vorausgesetzt, dass nichts anderes vorhanden ist.¹³⁾

¹²⁾ H. I. Waterman und R. Priester, l. c.

¹³⁾ Eisenlohr, Spektrochemie org. Verb. S. 39 (1912).

Safrol Hg $d_4^{20} = 1.100$
 $n_{D20} = 1.5383$ } M. R. = 46.10 Diese Zahlen sind in der ersten
 Abhandlung aufgenommen.

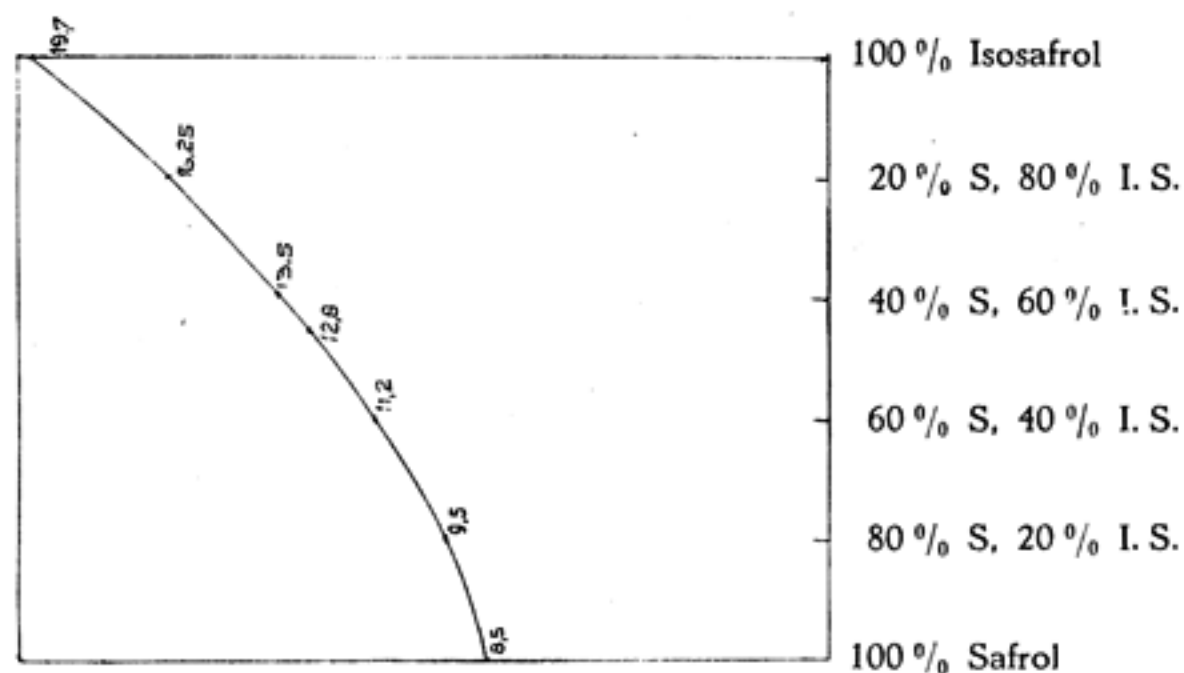
β -Isosafrol P $d_4^{20} = 1.122$
 $n_{D20} = 1.5782$ } M. R. = 47.95

Die untersuchte $d_4^{20} = 1.111$
 Mischung $n_{D20} = 1.5590$ } M. R. = 47.11

Hierin ist $100 \times \frac{47.11 - 46.10}{47.95 - 46.10} \% \beta$ -Isosafrol = $\frac{101}{1.85} = 54.6 \% \beta$ -Isosafrol,
 und also 45.4 % Safrol enthalten.

Zum Schluss kann mit der *Jodadditionsmethode* die Zusammen-
 setzung festgestellt werden¹⁴⁾, wiederum vorausgesetzt, dass nur
 Safrol und β -Isosafrol vorhanden sind.

Kolben No.	1 %-ige Safrolösung in Tetrachlor- kohlenstoff	1 %-ige Isosafrol- lösung in Tetrachlor- kohlenstoff	1 %-ige Lösung in Tetrachlor- kohlenstoff von der zu untersuchen- den Mischung	Jodlös. in Tetrachlor- kohlenstoff circa 0.1 n.	Zurücktitriert mit Natrium- thiosulfat circa 0.1 n.
1	25	0		20	8.50
2	20	5		20	9.48
3	15	10		20	11.22
3a	15	10		20	11.28
4	10	15		20	13.52
4a	10	15		20	13.58
5	5	20		20	16.25
6	0	25		20	19.68
7	0	0	25	20	12.77



Abweichend von der früheren Methode, wurden die Mengen (ccm)

Natriumthiosulfat, die benötigt wurden um das addierte Jod zu binden, graphisch angegeben. Der Titer der Natriumthiosulfat- und Jodlösung braucht nicht bekannt zu sein, zweckmässig verwendet man ca 0.1 n. Lösungen.

Gefunden werden $45\frac{1}{3} \%$ Safrol, wobei aus den Kontrollversuchen (3a und 4a) hervorgeht, dass der Fehler der Methode innerhalb 1% liegt.

Die Annahme, dass nur Safrol und β -Isosafrol vorhanden sind, führt also zu einem Safrolgehalt, der praktisch gleich dem ist, der durch die Mercuriacetatmethode bestimmt und aus der Molekularrefraktion berechnet wurde.

Nagai giebt an, dass hohe Temperatur die Umlagerung von α - in β -Isosafrol begünstigt. Obwohl er keine Einzelangaben macht, kann man doch annehmen, dass bei unserem Produkt, das nach Nagai reich an α -Isosafrol sein sollte, diese Umlagerung durch Erhöhung der Refraktion bemerkbar werden musste, nachdem man mehrere Stunden auf hohe Temperatur erhitzt hatte.

Zum Vergleich wurde eine Mischung von Safrol und β -Isosafrol (wobei von Umlagerung von Isosafrol keine Rede sein kann) in gleicher Weise erhitzt.

Angesetzt wurde bei 200° im Oelbad während 8 Stunden.

Versuch 1. Mischung von Safrol und β -Isosafrol.
 Anfangsrefraktion $n_{D20} = 1.5591$.
 Endrefraktion $n_{D20} = 1.5622$.

Versuch 2. Fraktion reich an α -Isosafrol (nach Nagai).
 Anfangsrefraktion $n_{D20} = 1.5590$.
 Endrefraktion $n_{D20} = 1.5619$.

Das Erhitzen erfolgte in Röhren, die ausgezogen waren, damit die Luft nicht zu stark Zutreten konnte. Nach dem Erhitzen waren die erst farblosen Flüssigkeiten stark gelb gefärbt, die Refraktion hat bei beiden Versuchen ungefähr gleich viel zugenommen. Es zeigt sich also, dass in dieser Hinsicht kein Unterschied zwischen beiden Produkten besteht. Eine Refraktionserhöhung beim Erhitzen darf man also nicht ohne weiteres einer Umlagerung von α - in β -Isosafrol zuschreiben, diese kann aber durch Zersetzungs-, Oxydations- oder Polymerisationsprozesse verursacht sein.

Zum Schluss haben wir ein Gemisch von Safrol und Isosafrol (ca 40% Safrol und 60% Isosafrol) mit einer Refraktion $n_{D20} = 1.5609$ bei gewöhnlichem Druck ohne Kolonne destilliert.

Der Anfangssiedepunkt lag bei 238° (reines Safrol S.P. ca 230°), bis 242° ging fast nichts über, von 242–245° destillierte mehr als

¹⁴⁾ H. I. Waterman und R. Priester, Rec. trav. chim. 47, 849 (1928).

75⁰/₁₀₀, die Refraktion dieses Produktes war n_{D20} 1.5591. Man ersieht hieraus, dass diese Mischung ziemlich konstant siedet, und man zu Produkten mit ähnlichen Siedegrenzen kommt, wie sie von Nagai für sein α -Isosafrol bestimmt worden sind. Nagai hat also durch eine solche Destillation keine Trennung der Komponenten herbeiführen können. Sein cis-Isosafrol war ohne Zweifel eine Mischung von Safrol und β -Isosafrol.

Bei der Umlagerung von Safrol in Isosafrol unter Bedingungen, bei welchen man die Bildung und das Fortbestehen von α -Isosafrol erwarten könnte, werden also nur Safrol und β -Isosafrol gefunden; man kann annehmen, dass bei den in der Industrie gebräuchlichen Methoden der Umlagerung, auch kein α -Isosafrol im Endprodukt vorhanden ist. Es ist jedoch möglich, dass dieses isomere Isosafrol auf andere Weise zur Darstellung gelangen kann. Unerklärt bleibt, dass Hoering und Baum¹⁵⁾ aus ihren beiden Isosafrolen das gleiche Dibromid vom Schmelzpunkt 51° erhielten.

Bei Isoeugenol wird die Möglichkeit diskutiert¹⁶⁾, dass die flüssige und die feste Form (welch letztere seit einigen Jahren auch im Handel vorkommt) auf einer ähnlichen Isomerie beruht. Auch hier haben wir Andeutungen, dass dieses nicht der Fall ist und die flüssige Form eine Mischung von festem Isoeugenol und Eugenol ist. Diese Untersuchung ist jedoch noch nicht abgeschlossen, die Resultate werden eventuell später bekannt gegeben.

Zusammenfassung.

Bei der Umlagerung von Safrol in Isosafrol mit alkoholischem Kaliumhydroxyd entsteht nur *eine* der geometrisch isomeren Formen, die möglich sind. Das in der Literatur beschriebene α -Isosafrol ist als eine Mischung von Safrol und β -Isosafrol zu betrachten.

Delft, *Laboratorium für Chemische Technologie der Technischen Hochschule*, August 1928.

¹⁵⁾ Hoering und Braun, l. c.

¹⁶⁾ Ber. von Schimmel & Co., 138 (1927).