

wie auch nach Liebermann's kurzen Angaben über Reactionen mit Allylsilber zu erwarten war. Es hätte dabei ein Phenylbutylen entstehen sollen, das dem bisher dargestellten isomer wäre.

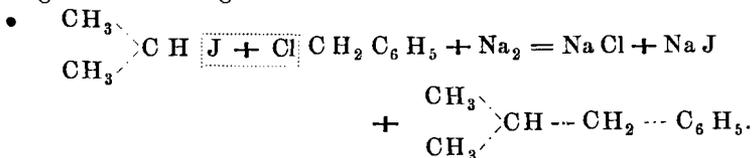
Jodallyl und Quecksilberdiphenyl in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, giebt Jodquecksilber, Jodwasserstoffsäure und ein jodhaltiges Oel (vielleicht Monojodbenzol) neben viel ausgeschiedener Kohle. Auch hier war mithin die Bildung von Allylbenzol nicht eingetreten. Das Oel siedete bei circa 180°, entfärbte eine ätherische Bromlösung nicht, und konnte daher mit Bestimmtheit als frei von Allylbenzol erkannt werden.

Chemisches Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe,  
13. März 1875.

#### 140. H. Köhler und B. Aronheim: Ueber eine neue Synthese des Phenylisobutans.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)  
(Eingegangen am 12. April; verles. in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Lässt man auf ein Gemisch von Isopropyljodid und Benzylchlorid Natrium in ätherischer Lösung einwirken, so erhält man leicht Phenylisobutan mit seinen bekannten Eigenschaften neben Diisopropyl und Dibenzyl. Das Phenylisobutan entstand, wie zu erwarten war, nach folgender Gleichung:



Karlsruhe, April 1875.

#### 141. Ferd. Tiemann: Ueber Vanillinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLIV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wilh. Haarmann nachgewiesen, dass ein in dem Cambialsafte der Coniferen in nicht unbedeutender Menge vorkommendes Glucosid, das Coniferin  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , bei der Einwirkung von Emulsin unter Wasseraufnahme in Traubenzucker  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  und ein krystallisirtes Spaltungsprodukt  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  zerfällt, und dass bei fortgesetztem allmählichem Abbau des Coniferinmoleküls nacheinander Vanillin  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  und Protocatechusäurealdehyd erhalten werden.

<sup>1)</sup> Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, diese Berichte VII, 608.

Vanillin wird durch verdünnte Salzsäure, wenn man letztere einige Stunden bei 160—170° C. im zugeschmolzenen Rohre darauf einwirken lässt, geradeauf in Chlormethyl und reinen bei 150° C. schmelzenden Protocatechusäurealdehyd zerlegt; es wurde auf Grund dieser Thatsachen als Monomethyläther des Protocatechusäurealdehyds erkannt.

Das Spaltungsprodukt  $C_{10}H_{12}O_3$  liefert bei der Digestion mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 140 bis 160° C. ein Gemenge von Methyl- und Aethyljodid und wird durch schmelzendes Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt; es musste mithin als Methylaethyläther des Protocatechusäurealdehyds angesprochen werden.

Wie aus dem Spaltungsprodukt wurde Protocatechusäure auch aus dem Vanillin, dem Protocatechusäurealdehyd und endlich direct aus dem Coniferin dargestellt und als solche durch Ueberführung in Brenzcatechin auf das Bestimmteste charakterisirt. Das bei der trocknen Destillation der auf die eine oder andere Weise gewonnenen, bei 100° C. vollständig getrockneten Protocatechusäure im Wasserstoffstrom sublimirende Brenzcatechin schmolz direct bei 112° C., welcher Schmelzpunkt mit den Angaben der meisten Lehrbücher übereinstimmt. Zu unserer Ueberraschung wurde der Schmelzpunkt ein immer niederer, wenn wir das Brenzcatechin wiederholt umsublimirten und blieb schliesslich bei 102° C. constant. Auch Fittig und Remsen<sup>1)</sup> haben gefunden, dass durch Umkrystallisiren aus Toluol vollständig gereinigtes Brenzcatechin bei 102° C. schmilzt. Der von uns früher beobachtete höhere Schmelzpunkt des Brenzcatechins kann daher nur von einer geringen Beimengung unersetzer Protocatechusäure herrühren und sind danach unsere früheren Angaben, wie die der Lehrbücher zu berichtigen.

Am Schluss unserer letzten Mittheilung machten wir auf die nahen Beziehungen, in welchen Vanillin und das Spaltungsprodukt des Coniferins zu Guajacol, Anissäure und Anisaldehyd stehen, aufmerksam und gründeten hierauf die Hoffnung, dass die Darstellung der genannten, aus Coniferin gewonnenen Verbindungen auch auf synthetischem Wege möglich sein werde. Hr. Wilh. Haarmann, welcher sich jetzt damit beschäftigt, die bislang erhaltenen Resultate industriell zu verwerthen, ist dadurch verhindert worden, an der Weiterführung der gemeinschaftlich begonnenen wissenschaftlichen Untersuchung theilzunehmen; derselbe hat mir jedoch bereitwillig das für meine Untersuchungen erforderliche Rohmaterial (Coniferin) zur Verfügung gestellt.

Das Vanillin ist seiner Aldehydnatur gemäss ein nur wenig stabiler und nicht ganz leicht zu handhabender Körper; ehe ich daher

<sup>1)</sup> Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 143.

den Wiederaufbau desselben aus einfacheren, synthetisch darstellbaren Verbindungen versuchte, hielt ich es für angezeigt, zunächst die dem Vanillinaldehyd entsprechende, voraussichtlich beständigere Vanillinsäure aufzusuchen und näher zu studiren. Alle Versuche, den Vanillinaldehyd durch Oxydation direct in Vanillinsäure überzuführen, scheiterten jedoch; es wurden Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Chromsäure und Essigsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel angewandt; aber entweder erlitt das Vanillin dadurch keine Veränderung oder wurde in amorphe Produkte übergeführt, welche von einer zu weit gegangenen Oxydation herrührten.

Dieses eigenthümliche Verhalten des Vanillins ist allerdings kein ganz alleinstehendes, da Seitenketten, selbst theilweise umgewandelte, wie Alkohol- oder Aldehydreste, in phenolartigen Körpern, d. h. in vom Benzol sich ableitenden Verbindungen, welche ausser der Seitenkette eine freie Hydroxylgruppe enthalten im Allgemeinen nur sehr schwierig zu oxydiren sind; die freie Hydroxylgruppe scheint das Angegriffenwerden oder Weiterangegriffenwerden der Seitenketten bei der Oxydation zu verhindern.

Die verschiedenen Kresole werden z. B. nicht durch die bekannten Oxydationsmittel in neutraler, saurer oder alkalischer wässriger Lösung, sondern erst durch schmelzendes Kaliumhydrat in die entsprechenden hydroxylierten Benzoësäuren übergeführt; ebenso verhält sich nach den Beobachtungen von Fittig und Remsen<sup>1)</sup>, welche ich in allen Theilen bestätigt fand, der Protocatechusäurealdehyd, und auch Eugenol, der Hauptbestandtheil des Nelkenöls, dessen Zusammensetzung nach den darüber vorliegenden Untersuchungen durch die Formel:

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3 \end{array}$$

ausgedrückt wird, ist, obschon es bei dem Schmelzen  $\text{C}_3\text{H}_5$

mit Kaliumhydrat zu Protocatechusäure oxydirt wird, nach den Angaben von Graebe und Borgmann<sup>2)</sup> durch weniger energisch wirkende, die Methoxylgruppe unverändert lassende Oxydationsmittel nicht in eine Monomethylprotocatechusäure umzuwandeln u. s. w.

Da ich nach alledem die Hoffnung aufgeben musste, den Vanillinaldehyd in die correspondirende Säure überzuführen, kam ich dazu, die Darstellung der letzteren Verbindung aus dem Coniferin zu versuchen. Ausschliesslich in saurer Lösung wirkende Oxydationsmittel blieben hierbei ausgeschlossen, weil Coniferin, wie ich bereits früher gefunden hatte, unter diesen Bedingungen nur bis zum Vanillinaldehyd oxydirt, ja durch die vorhandene freie Säure zum Theil sofort

<sup>1)</sup> Fittig und Remsen Ann. Chem. Pharm. CLIX, 129.

<sup>2)</sup> C. Graebe und E. Borgmann, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 282.

in Traubenzucker und ein selbst gegen energisch oxydirende Agentien sich sehr indifferent verhaltendes, bereits in der vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> beschriebenes Harz (das polymerisirte Spaltungsprodukt) zerlegt wird; ich habe mich aus diesem Grunde des Kaliumpermanganats, welches auch in alkalischer oder neutraler Lösung leicht einen Theil seines Sauerstoffs an gleichzeitig vorhandene organische Substanzen abgibt, als Oxydationsmittel bedient und dieses Mal mit gewünschtem Erfolge.

Versetzt man eine etwas erwärmte Lösung von 1 Theil Coniferin in 30—40 Theilen Wasser mit einer Lösung von 2—3 Theilen Kaliumpermanganat in 60—90 Theilen Wasser, so scheidet sich sofort sehr voluminöses Mangansuperoxydhydrat ab, welches durch Filtriren und Auswaschen oder besser noch durch Coliren und Abpressen von der darüberstehenden, klaren und fast farblosen Flüssigkeit leicht getrennt werden kann. Die letztere wird auf etwa ein Fünftel ihres ursprünglichen Volums eingedampft und darauf mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bei dem Eindampfen zuerst gelb, später gelbroth; die Farbe verschwindet jedoch bei dem nachherigen Säurezusatz fast vollständig. Die angesäuerte Lösung erhält man 20—30 Minuten auf einer Temperatur von 60—70° C. lässt erkalten und schüttelt mit Aether. Dieser nimmt eine Säure auf, welche bei dem Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers als blättrig krystallinische Masse meist von rein weisser, selten gelber oder gelbrother Farbe zurückbleibt. Dieselbe löst sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, schwer in kaltem und leichter in heissem Wasser und krystallisirt aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel beim Erkalten in durchscheinenden, glänzend weissen Nadeln.

Dieselben besitzen einen schwachen Vanillegeruch, schmelzen bei 211—212° C. (uncorr.) und sind unzersetzt sublimirbar. Beim Erhitzen tritt der Vanillegeruch stärker hervor.

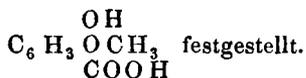
Die von der reinen Verbindung gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen beweisen, dass dieselbe nach der Formel  $C_8 H_8 O_4$  zusammengesetzt ist. Diese Formel sowohl, als auch die Darstellungsweise und der charakterische Geruch machen es zweifellos, dass man es hier mit der dem Vanillinaldehyd entsprechenden Säure zu thun hat.

Vanillinsäure giebt mit Eisenchlorid keinerlei Reaction. Lässt man ein Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure von 1.10 spezifischem Gewicht und Wasser bei 150—160° C. im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden darauf einwirken, so wird sie in Chlormethyl und Protocatechusäure zerlegt, auch schmelzendes Kaliumhydrat führt sie in Protocatechusäure über. Die letztere wurde durch

<sup>1)</sup> Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, diese Berichte VII, 613.

die Schmelzpunktbestimmung und die sehr empfindliche Eisenchlorid-Natriumcarbonat-Reaction identificirt.

Die Vanillinsäure wird durch dieses Verhalten, wie dies von vornherein nicht anders zu erwarten war, als Monomethylprotocatechusäure



Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsals der Vanillinsäure (durch Versetzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Kaliumhydrat, Natriumhydrat oder Ammoniak und vorsichtiges Eindampfen der neutralen Flüssigkeiten erhalten) sind schön krystallisirende, leicht lösliche Verbindungen. Auch die übrigen Salze der Säure sind in Wasser leicht löslich und nur das Bleisalz ist durch eine bemerkenswerthe Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Dasselbe wird bei dem Versetzen einer wässrigen Lösung von vanillinsaurem Ammoniak mit Bleiacetat als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten. Silbernitrat fällt aus einer sehr concentrirten Lösung von Ammoniumvanillat das Silbersalz der Vanillinsäure in Gestalt weisser, krystallinischer Flocken. Das Silbersalz kann man nicht umkrystallisiren, da es sich bei dem Erhitzen in neutraler und noch mehr in schwach ammoniakalischer Lösung sofort schwärzt und völlig zersetzt. Freie Vanillinsäure kann dagegen in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Silbernitrat zur Trockne verdampft werden, ohne Veränderung zu erleiden.

Nachdem es gelungen war, die Säure des Vanillinaldehyds aufzufinden, habe ich sofort versucht, auch den dazu gehörigen Alkohol zu erhalten und hoffe ich, der Gesellschaft in Bälde über denselben berichten zu können.

In Gemeinschaft mit Hrn. C. Reimer habe ich eine Arbeit unternommen, um auf synthetischem Wege zur Darstellung der Vanillinsäure zu gelangen; wir sind hierbei zunächst von der Protocatechusäure ausgegangen.

Ueber die bisher angestellten Versuche kann ich schon heute Folgendes mittheilen:

Durch partielle Methylierung der Protocatechusäure (Digeriren von 1 Mol. Protocatechusäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl in zugeschmolzenem Rohre bei 140 — 150° C., so wie nachheriges Verseifen des gebildeten Monomethylprotocatechusäuremethyläthers) haben wir bislang Vanillinsäure nicht erhalten können. Es trat bei dem Oeffnen der Röhren allerdings ein schwacher Vanillengeruch auf, aber die gewonnene Säure, über welche wir später Näheres berichten werden, erwies sich, obgleich sie durch die Analyse als Monomethylprotocatechusäure erkannt wurde, vollständig verschieden von der Vanillinsäure.

Dagegen haben wir von der Dimethylprotocatechusäure ausgehend

eine Säure dargestellt, welche in allen Eigenschaften mit der Vanillinsäure übereinstimmt. Dimethylprotocatechusäure ist bereits vor einigen Jahren von Kölle<sup>1)</sup> durch vollständige Methylierung der Protocatechusäure und von Graebe und Borgmann<sup>2)</sup> durch Oxydation des Eugenolmethyläthers erhalten worden. Aus derselben wird, wenn man sie mehrere Stunden bei 140—150° C. mit stark verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre digerirt, ein Theil des Methyls als Chlormethyl abgespalten und neben Spuren von Protocatechusäure und unzersetzter Dimethylprotocatechusäure gewinnt man ein Gemenge vorzugsweise zweier Säuren, von denen die eine sehr schwer löslich, die andere leichter löslich in heissem Wasser ist. Dieselben können durch wiederholtes Umkrystallisiren von einander getrennt und im reinen Zustande erhalten werden. Die erstere ist mit der direct aus Protocatechusäure gewonnenen Monomethylprotocatechusäure, die zweite mit Vanillinsäure identisch.

Kölle führt als bemerkenswerthe Eigenschaft der Dimethylprotocatechusäure einen eigenthümlichen Vanillegeruch an. Die nach den Angaben von Graebe und Borgmann dargestellte Dimethylprotocatechusäure besitzt diese Eigenschaft nicht und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Geruch der Kölle'schen Säure von Spuren von Vanillinsäure herrührt, welche bei der Darstellung von Dimethylprotocatechusäure aus Protocatechusäure gleichzeitig gebildet wurden. Auch der von uns bei der partiellen Methylierung der Protocatechusäure beobachtete Vanillegeruch verdankt voraussichtlich dieser Quelle seinen Ursprung.

Die Darstellung der Vanillinsäure aus Protocatechusäure besitzt, obschon dadurch die Auffassung der Vanillinsäure als Monomethylprotocatechusäure von Neuem controlirt wird, gleichwohl ein nur untergeordnetes Interesse, weil man auf diesem Wege nicht zu einer weiteren Aufklärung der chemischen Natur der Vanillinsäure gelangt.

Die Protocatechusäure kann je nach den verschiedenen synthetischen Darstellungsweisen als hydroxylierte Metaoxybenzoessäure oder als hydroxylierte Paraoxybenzoessäure aufgefasst werden. Ueberträgt man diese Auffassung auf die monomethylirten Protocatechusäuren, so erhellt sofort, dass jenachdem das Wasserstoffatom in der einen oder anderen Phenolhydroxylgruppe durch Methyl ersetzt wird, zwei verschiedene Monomethylprotocatechusäuren resultiren werden; die eine derselben muss man als hydroxylierte Meta-methoxybenzoessäure, die andere als hydroxylierte Paramethoxybenzoessäure, d. h. als hydroxylierte Anissäure bezeichnen. Durch unsere Versuche, bei welchen wir zwei durchaus verschiedenen Monomethylproto-

<sup>1)</sup> Rud. Kölle, Ann. Chem. Pharm. CLIX. 240.

<sup>2)</sup> C. Graebe und E. Borgmann die bereits citirte Abhandlung.

catechusäuren begegnet sind, wird diese theoretische Voraussetzung vollständig bestätigt.

Welche von den beiden genannten Monomethylprotocatechusäuren ist nun die Vanillinsäure, welche die ausserdem beobachtete schwer löslichere Monomethylprotocatechusäure? Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche auf die Beantwortung dieser Fragen abzielen.

#### 142. Ferd. Tiemann und Carl Reimer: Ueber Zuckervanillinsäure, ein neues Glucosid.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCXLV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Bei der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Darstellung der Vanillinsäure fiel es auf, dass die Ausbeute an dieser Säure eine viel bedeutendere wurde, ja mit der aus der angewandten Coniferinmenge berechneten nahezu übereinstimmte, wenn man die mit Kaliumpermanganat oxydirte Coniferinlösung, anstatt sie nach dem Ansäuern direct mit Aether zu schütteln, zuvor wie angegeben, in saurer Lösung 20—30 Minuten auf eine Temperatur von 60—70° C. erhitzte. Wir haben gemeinschaftlich Versuche angestellt, um den Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung aufzufinden.

Wir bemerkten alsbald, dass die oxydirte Coniferinlösung, wenn man sie auf ein sehr geringes Volum (etwa  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{15}$  ihres ursprünglichen) eindampft oder besser zur Verhütung stärkerer Bräunung in einer Retorte abdestillirt und dann sofort abkühlt, nach dem Ansäuern in kurzer Zeit vollständig zu einem Krystallbrei erstarrt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von Aether nicht aufgenommen, sind daher nicht Vanillinsäurekrystalle, können jedoch durch Schütteln mit Aether leicht von geringen Mengen anhaftender Vanillinsäure befreit werden. Man trennt sie am besten durch Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe von der Flüssigkeit. Sie lösen sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak selbst in sehr verdünnten Lösungen mit Bleiacetat einen weissen, dichten Niederschlag. Dieses Verhaltens kann man sich mit Vortheil bedienen, um die neue Säure alsbald im reinen Zustande zu gewinnen. Das ausgefällte, gut gewaschene Bleisalz wird zu diesem Zwecke in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt. Filtrirt man kurzer Zeit zu einem Brei unendlich feiner, glänzend weisser, prismatischer Krystalle.

Dieselben sind in reinem Zustande vollständig geruchlos, schmel-