

Fractionen (9 pCt. der ganzen erhaltenen Menge) sich durch anderes Aussehen, gelbliche Färbung, niedrigeren und ungenauen Schmelzpunkt (143—156°) als ein Gemenge erwiesen. Die weitere Trennung der Letzteren durch fractionirte Krystallisation gelang nicht. Aus den Krystallen der ersten Fractionen wurden nach Entfernung der Acetgruppe durch Kalilauge die Aniline mittelst Salzsäure geschieden. Hierbei fanden sich neben dem octaëdrischen Bromanilin nur noch sehr geringe Mengen von Dibromanilin und kein Tribromanilin. — Das Monobromacetanilid zeigte den Schmelzpunkt 165° (Körner giebt 165.4° an) und charakterisirte sich dadurch, sowie durch die Analyse und seine äusseren Eigenschaften als rein. Das aus ihm dargestellte octaëdrische Bromanilin erwies sich bei der Untersuchung und Analyse als vollständig rein.

Ueber die Krystallform des Monobromacetanilids soll später berichtet werden. Es geht hieraus hervor, dass, wenn auch nicht die genaue Trennung des rohen Bromirungsproductes in Mono- und Dibromacetanilid, so doch die Reindarstellung des ersteren durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu bewerkstelligen ist. Das leichter lösliche Dibromacetanilid (vom Schmelzpunkt 146°) bleibt dabei in der Mutterlauge.

Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

333. Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann: Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Nachdem der eine von uns begonnen hatte, das Vanillin für die Zwecke der Industrie auf dem von uns aufgefundenen Wege im grösseren Maassstabe darzustellen, kam es zunächst darauf an, einen sicheren Anhaltspunkt für die Werthbestimmung des neuen Fabrikates zu finden.

Die natürliche Vanille verdankt ihre Anwendung den darin vorhandenen aromatischen Principien, die würzende Kraft derselben ist von der relativen Menge der letzteren abhängig.

Da man nun aus der Identität des Geruchs und Geschmacks mit Recht folgern durfte, dass das Vanillin das alleinige, oder doch allein in Frage kommende, aromatische Princip der Vanille sei, dass mithin in der Vanille nur das Vanillin bezahlt werde, so war die gedachte Aufgabe gelöst, sobald es gelang, das Vanillin quantitativ in der Vanille zu bestimmen.

Allein unter den bis in die jüngste Zeit beobachteten Eigenschaften dieses Körpers war keine einzige, welche eine scharfe, jeden Verlust ausschliessende Trennung desselben von den in einem solchen Falle in Frage kommenden Substanzen (Pflanzenextractivstoffen, Harzen etc.) gestattete und besonders erwies sich eine, wenn auch nur annähernde Scheidung des Vanillins von den in Aether ebenfalls löslichen und zugleich in Wasser und Alkohol nicht ganz unlöslichen Bestandtheilen der natürlichen Vanille als unausführbar. Die letzteren Körper sind es auch gewesen, welche die Darstellung grösserer Mengen reinen Vanillins und damit ein eingehendes Studium desselben verhindert haben, so lange die Vanille die einzige Quelle für die Gewinnung dieser Verbindung war.

Unter diesen Verhältnissen hatten wir auf eine directe quantitative Bestimmung des Vanillins in der Vanille vorläufig verzichten zu müssen geglaubt und gesucht, den Vanillingehalt der natürlichen Vanille auf empirischem Wege festzustellen und denselben namentlich aus der gleichen Wirkung zu erschliessen, welche bestimmte Mengen von Vanillin und natürlicher Vanille bei ihrer Anwendung zum Würzen von Speisen, zum Parfümiren u. s. w. hervorbrachten.

Die hierbei von erfahrenen und geübten Praktikern (Chocoladenfabrikanten, Conditoren, Parfümeuren) erhaltenen Resultate wichen jedoch, selbst wenn man die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Versuche angestellt wurden, mit peinlichster Sorgfalt dieselben sein liess, sehr erheblich von einander ab; bald sollte ein Theil Vanillin bei der Bereitung von Vanillespeisen, Vanilleparfums 80, 100 ja 500 Theile der besten mexicanischen Vanille ersetzen können, bald sollte 1 Theil Vanillin nur dieselbe Wirkung wie 20, 10, ja 5 Theile der nämlichen Vanille haben.

Nicht constantere Zahlen wurden erhalten, wenn wir die als Vergleichsobject dienende mexicanische Vanille durch Bourbon- oder Java-vanille ersetzten; kurz wir kamen schliesslich zu der Ueberzeugung, dass der empirische Weg uns nicht weiter führe und dass die Geruchs- und Geschmacksnerven zu wenig empfindlich oder doch unter nicht festzustellenden Bedingungen zu ungleichmässig empfindlich sind, um quantitative Schätzungen allein mit ihrer Hilfe ausführen zu können.

Je weiter aber die Fabrikation des Vanillins fortschritt, desto dringender trat die Nothwendigkeit an uns heran, eine Beantwortung für die Frage: „Welchen Werth hat man dem Vanillearoma bisher beigelegt, welchen Preis also hat man dafür bezahlt?“ zu suchen.

Die praktisch gemachten Erfahrungen liessen keinen Zweifel darüber, dass diese Aufgabe nur auf wissenschaftlichem Wege durch Auffindung einer Methode zur quantitativen Isolirung des Vanillins zu lösen sei.

Das Verhalten des Vanillins den verschiedensten Verbindungen

gegenüber wurde daher einer erneuten, genauen Prüfung unterworfen. Die ausgesprochene Aldehydnatur dieses Körpers, welche sich bei jedem neuen damit angestellten Versuche weiter kund gab, rief immer wieder die Hoffnung in uns wach, dass es gelingen möchte, die am meisten charakteristischen Reagentien auf alle einfachen Aldehyde, „die Alkalihydrosulfite“, unseren Zwecken dienstbar zu machen, und diese Hoffnung hat uns in der That nicht betrogen.

Wenn man geschmolzenes oder in möglichst wenig Wasser oder Aether gelöstes Vanillin mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Kalium oder Natrium schüttelt, so beobachtet man allerdings, selbst nach längerem Stehen, durchaus keine Krystallabscheidung; nichtsdestoweniger geht das Vanillin unter diesen Bedingungen mit den Alkalihydrosulfiten eine wohlcharakterisirte, verhältnissmässig sehr beständige Verbindung ein, welche sich von den analog zusammengesetzten Verbindungen der meisten übrigen Aldehyde nur durch grössere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Dass dies der Fall ist, erhellt schon daraus, dass das Vanillin von einer Alkalihydrosulfidlösung weit leichter und in grösserer Menge als von reinem Wasser aufgenommen wird und dass es einer derartigen Lösung durch Schütteln mit Aether nicht mehr entzogen werden kann. In der That erhält man bei vorsichtigem Verdunstenlassen einer Lösung, in welcher Vanillin neben Natriumhydrosulfit vorhanden ist, schliesslich zarte Krystallnadeln, in denen Vanillin, Natrium und schweflige Säure unschwer nachzuweisen sind.

Das Vanillin wird aber einer wässrigen, mit Alkalihydrosulfid im Ueberschuss versetzten Lösung durch Aether nicht nur nicht entzogen, sondern geht auch, wenn eine ätherische Lösung desselben mit einer wässrigen Lösung der zuletzt genannten Salze geschüttelt wird, vollständig in diese über, während keine Spur von anderen, in der ätherischen Lösung neben Vanillin eventuell anwesenden Substanzen, so lange darunter ebenfalls aldehydartige sich nicht befinden, von der Lösung des Alkalihydrosulfits aufgenommen wird.

Die Verbindung von Vanillin mit den sauren schwefligsauren Alkalimetallen ist durch Hinzufügen von Schwefelsäure leicht zu zerstören und die in Freiheit gesetzte schweflige Säure kann durch vorsichtiges Erhitzen fast vollständig ausgetrieben werden, ohne dass ein Verlust an Vanillin eintritt. Schüttelt man die Lösung darauf mit Aether, so geht die gesammte Menge des darin befindlichen Vanillins in diesen über und kann durch Abheben, Abdestilliren oder Verdunstenlassen desselben leicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden.

Das Vanillin ist der einzige in der natürlichen Vanille vorkommende Aldehyd.

Nach Feststellung dieser Thatsachen war der Weg gegeben, wel-

chen man bei der quantitativen Bestimmung des Vanillins in der natürlichen Vanille einschlagen musste; man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

30—50 Grm. feingeschnittene Vanille werden in einer grösseren Stöpselflasche mit 1—1½ Liter Aether übergossen und unter häufigem Umschütteln 6—8 Stunden damit in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Faltenfilter in einen grossen Kolben ab, bringt in die Stöpselflasche von Neuem 800—1000 CC. Aether, schüttelt möglichst oft um, filtrirt nach 1—2 Stunden und wiederholt die Operation des Ausziehens zum dritten Male mit 500—600 CC. Aether. Die nunmehr erschöpften zerkleinerten Vanilleschoten werden mit Hülfe der letzten Aethertheile möglichst auf das Filter gebracht und hier noch einige Male mit geringen Mengen frischen Aethers ausgewaschen. Sie sind nach dieser Behandlung absolut geruch- und geschmacklos; man darf daher mit Sicherheit darauf rechnen, dass das Vanillin vollständig in Lösung gegangen ist. Die in dem grossen Kolben vereinigten Aetherauszüge werden auf dem Dampfbade bis auf 150—200 CC. abdestillirt.

Den Rückstand bringt man in ein hohes, enges Stöpselglas, fügt 200 CC. eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und einer nahezu gesättigten Natriumhydrosulfidlösung hinzu und schüttelt, nachdem man den Stöpsel fest aufgesetzt hat, den Inhalt 10—20 Minuten lang kräftig durch. Man muss die Flasche, namentlich bei Beginn des Schüttelns, von Zeit zu Zeit öffnen und während des Schüttelns den Stöpsel mit der Hand fest umfasst halten, um einem Herausschleudern desselben und dem damit stets verbundenen Verlust an Flüssigkeit vorzubeugen.

Nachdem die gelb gefärbte Aetherschicht sich von der fast farblosen wässrigen Lösung scharf gesondert hat, werden beide mittelst eines Scheidetrichters von einander getrennt. Die erstere bringt man in das Stöpselglas zurück und schüttelt sie hierin nochmals während 5—10 Minuten mit 50 CC. concentrirter Natriumhydrosulfidlösung und 50 CC. Wasser tüchtig durch. Die wässrige Lösung wird, wie vorhin erwähnt, von der Aetherschicht getrennt und zusammen mit der bei dem ersten Schütteln erhaltenen in ein reines Stöpselglas gebracht. Hierin wird die nunmehr alles in der angewandten Vanille vorhandene Vanillin enthaltende Salzlösung kurze Zeit mit 180 bis 200 CC. reinem Aether geschüttelt, um geringe Verunreinigungen (Antheile des ursprünglichen Aetherauszuges der Vanille), welche bei den früheren Schütteloperationen in dieselbe gelangt sein können, vollständig zu entfernen. Nachdem man den Aether abermals abgetrennt hat, giesst man die Salzlösung in einen geräumigen Kolben mit langem, nicht zu weitem Halse. Derselbe wird mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen, in dessen mittlerer Durchbohrung sich ein

nahezu bis auf den Boden reichendes, also in die Flüssigkeit eintauchendes Trichterrohr befindet. Ein zweites ebenso langes Rohr vermittelt die Verbindung des Kolbens mit dem Dampfapparat oder einer Wasserkochflasche, und ein drittes, mit der unteren Fläche des Korkes abschneidendes Glasrohr gestattet, die entwickelte schweflige Säure in ein vorgelegtes Gefäss zu leiten, in welchem sich krystallisirte Soda und etwas Wasser befindet. Zweckmässig schaltet man zwischen diesem Gefässe und dem Zersetzungskolben eine leere Waschflasche ein, um geringe Mengen eventuell übergerissener Flüssigkeit in den Zersetzungskolben zurückbringen zu können.

Benutzt man den vorstehend beschriebenen Apparat, so kann man die Zersetzung der Alkalihydrosulfite durch Schwefelsäure ausführen, ohne im geringsten durch die dabei entwickelte schweflige Säure belästigt zu werden. Man giesst zu diesem Zwecke durch das Trichterrohr allmählich verdünnte Schwefelsäure ein (auf je 100 CC. der angewandten concentrirten Natriumhydrosulfidlösung 150 CC. einer Säure, welche durch Vermischen von 3 Volumtheilen conc. Schwefelsäure und 5 Volumtheilen Wasser erhalten worden ist) und lässt, wenn die Entwicklung von schwefliger Säure geringer wird, Wasserdampf eintreten, um letztere möglichst auszutreiben. Sobald die eingeschaltete leere Waschflasche im Inneren stark beschlägt, unterbricht man die Operation und lässt abkühlen. Der Inhalt des Zersetzungskolbens wird danach in eine gut schliessende Stöpselflasche gebracht und in dieser 3—4 Mal mit nicht zu geringen Mengen Aether (je 400 bis 500 CC.) ausgeschüttelt, welcher alles vorhandene Vanillin aufnimmt. Man trennt den Aether mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Lösung und destillirt die vereinigten Aetherauszüge in einem grossen Kolben zuletzt sehr vorsichtig (mit wenig Dampf, damit der Kolbeninhalt an keiner Stelle auf mehr als 50—60° C. erwärmt werde) bis auf 15—20 CC. ab. Die zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Lösung bringt man auf ein gewogenes Uhrglas, spült mit reinem Aether sorgfältig nach und lässt den Aether bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdunsten. Es krystallisirt dabei, wenn man genau gearbeitet und namentlich ein zu starkes Erhitzen der concentrirten Vanillinlösung vermieden hat, sofort reines, bei 81° C. schmelzendes Vanillin. Dasselbe wird über Schwefelsäure getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu constatiren ist.

Wie ersichtlich, kann bei der obigen Zersetzung stets saures schwefligsaures Natrium wiedergewonnen werden.

Um die Genauigkeit unserer Methode zu prüfen, haben wir zunächst die folgenden Versuche angestellt:

1) 0.417 Grm. reines Vanillin wurden in etwa 200 CC. Aether gelöst. Mit der ätherischen Lösung wurde auf die angegebene Weise

verfahren; man erhielt dabei 0.400 Grm. Vanillin, also 95.92 pCt. der angewandten Menge zurück.

2) 0.508 Grm. reines Vanillin wurden in einem concentrirten ätherischen Auszuge von 60 Grm. natürlicher Vanille, dem man zuvor durch wiederholtes Schütteln mit Natriumhydrosulfatlösung jede Spur von ursprünglich vorhandenem Vanillin entzogen hatte, gelöst. Mit dem so künstlich hergestellten Vanilleextract von bekanntem Vanillin-gehalt wurde auf die angegebene Weise verfahren; man erhielt dabei 0.502 Grm. Vanillin, also 98.81 pCt. der angewandten Menge zurück.

Berücksichtigt man den geringen Procentgehalt der Vanille an Vanillin, so lässt die Methode in Bezug auf Genauigkeit nichts zu wünschen übrig und entspricht, da sie bedeutende Hilfsmittel nicht erfordert, auch im Uebrigen den Anforderungen, welche man an ein gutes gewichtsanalytisches Verfahren zu stellen berechtigt ist.

Das wiederholte Umgiessen von Flüssigkeiten und das Abheben des Aethers ist ohne jeden Verlust auszuführen, wenn man sorgfältig mit Aether und Wasser nachspült.

Die folgenden Resultate haben wir bei der Untersuchung einiger Proben der im Handel am meisten geschätzten Vanillesorten erhalten; die Proben No. I, II und III verdanken wir der Güte des Hrn. A. Max in Paris, die Probe No. IV, dem äusseren Ansehen nach eine gute Bourbonvanille, ist als beste Vanille von den HH. Rump und Lehnern in Hannover bezogen worden.

No. I. Mexicanische Vanille.

32.257 Grm. Vanille, in der angegebenen Weise behandelt, gaben 0.548 Grm. reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält danach 1.69 pCt. Vanillin.

No. II. Bourbon-Vanille.

29.969 Grm. Vanille, auf die beschriebene Weise behandelt, gaben 0.745 Grm. reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält danach 2.48 pCt. Vanillin.

No. III. Java-Vanille.

32.739 Grm. Vanille, in der angegebenen Weise behandelt, gaben 0.903 reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält danach 2.75 pCt. Vanillin.

No. IV. [Bourbon-Vanille.]

49.441 Grm. Vanille gaben, auf die angegebene Weise behandelt, 0.947 Grm. reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält dannach 1.91 pCt. Vanillin.

Wir haben in gleicher Weise Proben bester Vanille auch von anderen Bezugsquellen, Vanillesorten geringerer Qualität, sowie im Handel befindliche Extracte aus natürlicher Vanille in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und setzen die letztere noch fort. Die

bisher erhaltenen Resultate führen uns zu dem Schluss, dass der Vanillingehalt wirklich guter Vanillen zwischen 1.5 und 2.5 pCt. schwankt und dass Bourbon- und Javavanillen meist etwas mehr Vanillin als mexicanische Vanille enthalten.

Es ist nicht uninteressant, sich, gestützt auf die angeführten analytischen Daten, einmal Rechenschaft von den Preisen zu geben, welche für das Vanillearoma in der natürlichen Vanille bezahlt worden sind.

1) 1 Ko. mexicanischer Vanille No. I wurde im Frühjahr dieses Jahres auf dem Pariser Markt mit 208 Rm. bezahlt. Da die Vanille der analysirten Probe nach 1.69 pCt. Vanillin enthält, so kostete ein Grm. Vanillin in derselben 12 Rm. 30 Pf.

2) 1 Ko. Bourbon-Vanille No. II wurde ebendasselbst mit 192 Rm. bezahlt. Da die Vanille der analysirten Probe nach 2.48 pCt. Vanillin enthält, so kostete 1 Grm. Vanillin in derselben 7 Rm. 74 Pf.

3) 1 Ko. Java-Vanille No. III wurde ebendasselbst mit 168 Rm. bezahlt. Da die Vanille der analysirten Probe nach 2.75 pCt. Vanillin enthält, so kostete 1 Grm. Vanillin in derselben 6 Rm. 10 Pf.

4) 1 Ko. Vanille No. IV kostete im April dieses Jahres 240 Rm. (Droguistenpreis). Da die Vanille der analysirten Probe nach 1.91 pCt. Vanillin enthält, so bezahlte man 1 Grm. Vanillin in derselben mit 12 Rm. 56 Pf.

Nimmt man an, dass die untersuchten Vanillen im grossen Durchschnitt 2 pCt. Vanillin enthalten haben, so stellt sich der Preis von 1 Grm. Vanillin in Vanille No. I auf 10 Rm. 40 Pf., in Vanille No. II auf 9 Rm. 60 Pf., in Vanille No. III auf 8 Rm. 40 Pf. (Pariser Marktpreise) und in Vanille No. IV auf 12 Rm. (Droguistenpreis.)

Es ist auffallend, dass die billigeren Bourbon- und Java-Vanillen meist etwas mehr Vanillin als die höher geschätzte mexicanische Vanille enthalten. Ein Grund hierfür konnte nur in den das Vanillin in der Vanille begleitenden Stoffen gesucht werden.

Da die mit Aether vollständig erschöpften Vanilleschoten, wie schon bemerkt, Geruch und Geschmack nicht besitzen, so mussten Substanzen, welche das Aroma in irgend einer Weise beeinflussen sollten, in dem ätherischen Auszuge der natürlichen Vanille vorhanden sein. Wir haben diesen daher nach der zuletzt erwähnten Richtung hin alsbald einer genauen Prüfung unterworfen.

Destillirt man von einem ätherischen Vanilleauszuge, nachdem alles vorhandene Vanillin durch Ausschütteln mit saurem schweflig-sauren Natrium entfernt worden ist, den Aether ab, so hinterbleibt ein gelb gefärbtes, im concentrirten Zustande stechend, widerlich riechendes Oel von fadem, harzigem Geschmack, welches nach längerem Stehen theilweise krystallinisch erstarrt. Von diesem übelriechenden Oele, welches das Vanillearoma unzweifelhaft mehr

oder weniger modificirt, findet sich nach unseren bisherigen Beobachtungen weit weniger in der Mexico-, als in den Bourbon- und Java-vanillen; es geht daraus hervor, dass man die Vanille nicht ausschliesslich nach der Stärke, sondern auch nach der Reinheit des vorhandenen Aromas geschätzt hat.

Da das, das Vanillin begleitende Oel in Wasser nur wenig löslich ist, auch keinen sehr ausgesprochenen Geschmack besitzt, so wird es wesentlich nur in der Parfümerie, weit weniger bei dem Würzen von Speisen einen nachtheiligen Einfluss ausüben, und es folgt daraus, dass Chocoladenfabrikanten, Conditoren u. s. w. mit grösserem Vortheil die etwas hochprocentigeren Java- und Bourbon-Vanillen, als die theureren, wenn auch reiner richenden Mexicovanillen anwenden werden.

Wir beabsichtigen, die chemische Untersuchung des obigen Oeles fortzusetzen.

Was nun die geringeren Qualitäten der genannten, verschiedenen Ländern entstammenden Vanillesorten anbelangt, so ist deren Vanillingehalt ein sehr wechselnder, oft sehr niedriger. In den meisten Fällen steht der geringere Preis derselben in gar keinem Verhältniss zu dem weniger vorhandenen Vanillin, so zwar, dass man im Allgemeinen das Vanillearoma in den billigeren Vanillesorten am theuersten bezahlt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass Verfälschungen sich leicht kundgeben, wenn man die Vanille in der angegebenen Weise untersucht. Man erhält in einem solchen Falle wenig oder gar kein Vanillin und die Substanzen, welche man zum Parfümiren der Vanille benutzt hat (Benzoeharz etc.), sind in dem ätherischen, von Vanillin befreiten Auszuge meist unschwer zu entdecken.

Die obige Methode kann aber auch mit Vortheil bei der Isolirung anderer Aldehyde in Anwendung gebracht werden und ermöglicht namentlich eine sehr scharfe Trennung von Aldehyden und Säuren, welche bei Oxydationen organischer Körper so häufig neben einander entstehen, in allen Fällen, wo beide Verbindungen in Aether leicht löslich sind. Nur da, wo Ketone oder hochconstituirte phenolartige Substanzen in's Spiel kommen, wie z. B. bei der Oxydation von Buchenholztheerkreosot u. s. w., resultiren, da die genannten Verbindungen theilweise oder ganz in die Lösung des Natriumhydrosulfits übergehen, nicht sofort reine Aldehyde.