

**334. Ferd. Tiemann: Ueber eine synthetische Bildungsweise des Vanillins und einige durch Reduction des letzteren darstellbare Verbindungen. (Hydrovanilloin und Vanillylalkohol.)**

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

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich der Gesellschaft eine Mittheilung über die Darstellung von Vanillinsäure aus Coniferin gemacht. Es war mir damals nicht gelungen, die Bildung dieser Säure direct bei der Oxydation des Vanillins nachzuweisen. Als später die Seite 1118 beschriebene Methode gestattete, selbst Spuren von Säure von grösseren Mengen gleichzeitig vorhandenen Aldehyds zu trennen, konnte mit Leichtigkeit constatirt werden, dass oxydirende Agentien auch Vanillin direct, wenngleich nur langsam und theilweise, in die entsprechende Säure überführen und dass diese Umwandlung noch am schnellsten und vollständigsten erfolgt, wenn man fein vertheiltes feuchtes Vanillin längere Zeit der Einwirkung der Luft preisgibt. Immerhin ist die Menge der auf die eine oder andere Weise sich bildenden Säure so gering, dass sie durch blosses Umkrystallisiren nicht zu isoliren ist und daher bei den früheren Versuchen nicht wohl aufgefunden werden konnte.

Die directe Bildung von Vanillinsäure aus Vanillin ist jedoch insofern interessant, als dadurch der letzte Zweifel an der Zusammengehörigkeit dieser Verbindungen gehoben wird.

Die Vanillinsäure wurde durch die Analyse und durch die bei 140—154° unter der Einwirkung concentrirter Salzsäure erfolgende Zersetzung derselben in Chlormethyl und Protocatechusäure als Monomethylprotocatechusäure erkannt. Sie wird durch mehrstündiges Digeriren mit Jodmethyl und Kaliumhydrat (man wendet auf 1 Mol. Vanillinsäure 2 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Kaliumhydrat an) bei 140° und nachheriges Verseifen des zunächst gebildeten Säureäthers in reine bei 174° (uncorr.) schmelzende Dimethylprotocatechusäure übergeführt.

Das Calciumsalz der Vanillinsäure liefert, wenn man dasselbe gemengt mit Calciumhydrat der trocknen Destillation unterwirft, reines bei 200° siedendes Guajacol, welches in allen Eigenschaften mit dem aus Brenzcatechin synthetisch dargestellten und dem aus Buchenholztheerkreosot isolirten Guajacol übereinstimmt. Zum Ueberfluss wurde die Dampfdichte des aus Vanillinsäure gewonnenen Guajacols genommen; es ergab sich dabei die folgende Zahl:

Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen.	
Berechnet:	Gefunden:
62.00	62.92.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 509.

Durch diese Versuche wird die Auffassung der Vanillinsäure als Monomethylprotocatechusäure von Neuem bestätigt.

Schon in der früheren Mittheilung ist erwähnt<sup>1)</sup>, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. C. Reimer die Vanillinsäure unter den Zersetzungsproducten, welche die Dimethylprotocatechusäure bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 130—140° liefert, aufgefunden habe. Da die Dimethylprotocatechusäure aus Protocatechusäure, diese aus Paroxybenzoësäure, die letztere aus Phenolkalium und Kohlensäure u. s. f. aufgebaut werden kann, so fehlte für die Synthese des Vanillins nur noch die Rückwärtsumwandlung von Vanillinsäure in Vanillinaldehyd. Ich habe mich daher alsbald bemüht, auch diese anzuführen.

Eine Lösung gleicher Mol. von vanillinsaurem und ameisensaurem Calcium wurde zu diesem Zwecke auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Zerreiben im Mörser innig gemischt. Unterwirft man die gepulverte Masse in kleinen Portionen von je 2 bis 3 Gr. der trocknen Destillation, so erhält man ein öliges, nach Guajacol riechendes, nicht erstarrendes Destillat. Dieses wurde mit Aether stark verdünnt und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt. Letztere gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure an Aether Vanillin ab, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in völlig reinem Zustande gewonnen werden konnte. Dasselbe wurde durch den charakteristischen Geruch und Geschmack, sowie den bei 81° liegenden Schmelzpunkt zweifellos als solches erkannt.

Die ätherische durch Schütteln mit Natriumhydrosulfit erschöpfte Lösung hinterliess bei dem Abdestilliren des Aethers Guajacol.

Die Ausbeuten an Vanillin waren stets sehr gering. Nur etwa 2 pCt. der angewendeten Vanillinsäure wurden in der angegebenen Weise umgewandelt, der Rest zu Kohlensäure und Guajacol zersetzt. Nichtsdestoweniger zeigt die obige Bildungsweise des Vanillins, dass letzteres hinfort der Klasse der synthetisch darstellbaren organischen Verbindungen zuzuzählen ist.

#### Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Vanillin.

Die den aromatischen Aldehyden entsprechenden Alkohole hat man aus ersteren bislang auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, indem man die Aldehyde entweder längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge kochte, wobei sie gewöhnlich zu Säure und Alkohol zerlegt werden, oder indem man Wasserstoff im Entstehungszustande darauf einwirken liess.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 514.

Der erstere Weg führt bei dem Vanillin ebensowenig wie bei dem ähnlich zusammengesetzten Salicylaldehyd zum Ziele; beide Verbindungen bleiben bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wesentlich unverändert und liefern nur geringe Mengen harziger, nicht definirbarer Producte.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird Salicylaldehyd, wie ich mich durch wiederholt angestellte Versuche überzeugt habe, gerade auf in den schon von Reinecke und Beilstein <sup>1)</sup> auf diesem Wege dargestellten Salicylalkohol (Saligenin) umgewandelt; die meisten übrigen Aldehyde liefern aber in diesem Falle neben dem correspondirenden Alkohol isomere intermediäre, zwischen Alkohol und Aldehyd stehende Verbindungen (Hydrobenzoïn, Isohydrobenzoïn, Hydropiperoin, Isohydropiperoin u. s. w.). Der einzige gut charakterisirte, bis jetzt bekannte, im Benzolkern hydroxylierte Alkohol der aromatischen Reihe, das Saligenin, ist nur in alkalischer oder neutraler Lösung beständig und wird in saurer Lösung unter Wasserabspaltung sofort zu einem Saliretin genannten Harze zersetzt. Auf ein gleiches Verhalten musste ich bei dem aus Vanillin entstehenden Alkohol gefasst sein und wandte daher ein alkalisches Reductionsmittel an.

Vanillin, mit Wasser oder stark verdünntem Alkohol übergossen, löst sich bei dem Hinzufügen von Natriumamalgam in kurzer Zeit zu einer anfangs rothen, nach einigen Tagen hellgelb werdenden Flüssigkeit auf. Man setzt von Zeit zu Zeit kleine Mengen frischen Natriumamalgams hinzu und lässt die Lösung unter häufigem Umschütteln 8—10 Tage damit in Berührung. Nach Verlauf dieser Zeit wird eine nicht zu kleine Probe der Flüssigkeit angesäuert, unbeschadet des dadurch entstehenden Niederschlags mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumhydrosulfid behandelt. Erst wenn sich in letzterem keine Spur von Vanillin mehr nachweisen lässt, operirt man weiter.

#### Hydrovanilloïn.

Die hellgelb gefärbte, von dem Quecksilber durch Abfiltriren getrennte Lösung wird in diesem Falle vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie völlig neutral geworden ist. Noch ehe dieser Punkt ganz erreicht ist, geht die hellgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine schwach rothe über, und zugleich beginnen weisse prismatische Krystalle sich in grösserer Menge auszuscheiden. Nach 6—8 Stunden, sobald die Krystallisation sich nicht mehr vermehrt, wird die neue Verbindung abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Salzlösung befreit. Sie ist unlöslich in Aether, nahezu unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser und siedendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in

<sup>1)</sup> Reinecke und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 179.

dicken, wengleich sehr kleinen Prismen. Sie löst sich dagegen leicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge, schwieriger in Ammoniak, und wird aus diesen Lösungen beim vorsichtigen Ansäuern unverändert wieder abgeschieden.

Die völlig reine Verbindung schmilzt bei 222—225° (uncorr.) unter Bräunung und Zersetzung. Die Zusammensetzung derselben wird nach den damit angestellten Elementaranalysen am besten durch die Formel  $C_{16}H_{18}O_6$  wiedergegeben; sie ist danach durch Zusammentreten von 2 Mol. Vanillin, denen sich 2 Wasserstoffatome hinzuaddirt haben, entstanden und muss, da sie in demselben Verhältniss zu Vanillin wie Hydrobenzoïn zu Benzaldehyd steht, Hydrovanilloïn genannt werden.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.	
$C_{16}$	192	62.74 pCt.	62.51.	62.76 pCt.
$H_{18}$	18	5.88 -	6.01.	6.07 -
$O_6$	96	31.38 -	—	—
	306	100.00.		

Das Hydrovanilloïn nimmt in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine glänzend grüne Farbe an und wird darauf zu einer rothvioletten Flüssigkeit gelöst.

#### Vanillylalkohol.

Die von dem Hydrovanilloïn abfiltrirte, völlig neutrale Flüssigkeit wird mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Von den vereinigten Aetherauszügen wird der grösste Theil des Aethers auf dem Dampfbade abdestillirt, den Rest lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es hinterbleibt dabei ein hellgelb gefärbtes Oel, welches leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Wasser ist und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausschütteln mit Aether von Spuren darin vorhandener harziger Verunreinigungen befreit werden kann. Bei längerem Stehen über concentrirter Schwefelsäure erstarrt die Verbindung zu einer krystallinischen Masse, welche ich jedoch bis jetzt noch nicht völlig trocken habe erhalten können.

Eine wässrige Lösung derselben scheidet beim Hinzufügen von verdünnten Mineralsäuren ein weisses, in Wasser fast unlösliches, in Aether schwer lösliches Harz ab. Die Substanz verhält sich in dieser Beziehung fast genau wie Saligenin, nur tritt die fragliche Verharzung etwas langsamer als bei diesem ein.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper sofort verharzt und darauf mit rothvioletter Farbe gelöst.

Die Bildungsweise, die Löslichkeitsverhältnisse und das chemische Verhalten der neuen Verbindung lassen keinen Zweifel darüber, dass dieselbe der dem Vanillin entsprechende Alkohol ist.

Ich habe eine Verbrennung des Vanillylkohols unterlassen, weil ich denselben, wie schon bemerkt, bis jetzt nur als krystallinisch erstarrte Masse und nicht in Gestalt wohlausgebildeter, leicht völlig zu trocknender Krystalle gewonnen habe. Die Zusammensetzung des Vanillylkohols ist von der des Vanillins und der hier in Frage kommenden Zwischenproducte zu wenig verschieden, als dass die Elementaranalyse desselben, so lange in der zu analysirenden Probe noch Spuren von Wasser zugegen sind, zu Zahlen führen wird, welche in dem vorliegenden Falle irgend einen weiteren Anhalt gewähren können.

Der Vanillylkohol ist nicht destillirbar, sondern zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das bei Einwirkung verdünnter Säuren daraus sich bildende Harz wird höchst wahrscheinlich durch Wasserabspaltung entstanden und dem Saliretin analog zusammengesetzt sein; es ist in diesem Falle Vanilliretin zu nennen.

Nach den bisherigen Beobachtungen krystallisirt Vanillylkohol am besten bei möglichst niederer Temperatur; ich habe daher die weitere Untersuchung desselben bis zum Winter verschoben.

Wenn man die ursprüngliche, durch Ausschütteln mit Aether von Vanillylkohol befreite Lösung zur Trockne verdampft, die zurückbleibende bräunlich gefärbte Salzmasse mit Alkohol auskocht und den letzteren verdunstet, so erhält man einen krystallisirten Rückstand, in welchem sich Hydrovanilloin und, wie es scheint, ausserdem noch eine in Alkohol leichter lösliche, vielleicht mit Hydrovanilloin isomere Verbindung befindet. Die Untersuchung der letzteren ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

Die genannten durch Reduction des Vanillins entstehenden Substanzen besitzen sämmtlich einen charakteristischen, von dem des Vanillins zwar verschiedenen, aber doch an letzteres erinnernden Geruch und werden bei Einwirkung oxydirender Agentien leicht in Vanillin zurückverwandelt.

### 335. Ferd. Tiemann: Ueber Coniferylalkohol, das bei Einwirkung von Emulsin auf Coniferin neben Traubenzucker entstehende Spaltungsproduct, sowie Aethyl- und Methylvanillin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLVII; vorgetragen in der Sitzung v. Verf.)

Das nach der Formel  $C_{16}H_{22}O_8$  zusammengesetzte Coniferin<sup>1)</sup> zerfällt bei der Einwirkung von Emulsin unter Wasseraufnahme in Traubenzucker und eine krystallisirte Verbindung, welche nach der soeben angeführten Bildungsweise und den nachfolgenden bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen nur nach der Formel  $C_{10}H_{12}O_3$  zusammengesetzt sein kann.

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