

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 Hydrovanilloïn und, wie es scheint, ausserdem noch eine in Alkohol leichter lösliche, vielleicht mit Hydrovanilloïn 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 Coniferin¹⁾ 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.

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, d. Berichte VII, 608.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₀	120	66.66	66.34	66.70	66.54	66.26
H ₁₂	12	6.66	7.06	6.99	7.05	7.04
O ₃	48	26.68	—	—	—	—
	100.00.					

Dass aber die obige Formel auch die Molecularformel der fraglichen Substanz ist, darf schon aus dem niedrigen, auf eine einfache Constitution hindeutenden Schmelzpunkt derselben (er liegt bei 74—75°) und besonders aus der Thatsache, dass die Verbindung bei der Oxydation als einzige Zersetzungsproducte Vanillin (Methylprotocatechualdehyd) Protocatechusäure und Essigsäure liefert, gefolgert werden. Die Substanz muss aus diesem Grunde auch von einem Vanillinrest

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ O \\ C \end{array} \right.$ abgeleitet werden, in welchem die Angriffspunkte des

Benzolkerns sich, wie im Vanillin selbst, in den Stellungen der Protocatechusäure befinden. Das Spaltungsproduct muss ferner bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure Jodmethyl abspalten, welches durch Zersetzung der im Vanillinrest vorhandenen Methoxygruppe entsteht. Im letzteren Falle erhält man aber, wie ich schon früher in Gemeinschaft mit Hrn. Haarmann¹⁾ nachgewiesen habe, nicht nur Methyljodid, sondern neben diesem auch Aethyljodid. Dieses konnte nach den vorliegenden Erfahrungen nicht wohl anders als durch Zersetzung eines Aethoxylrestes entstanden sein. Nimmt man auch Aethoxyl in der obigen nach der Bruttoformel C₁₀H₁₂O₃ zusammengesetzten Verbindung an, so kann die Constitution derselben

nur durch die Formel: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OC_2H_5 \\ COH \end{array} \right.$ wiedergegeben werden; sie ist

danach als Aethylvanillin anzusprechen.

In gleicher Weise, wie ich die aus den zuerst erhaltenen Resultaten gefolgerte Constitution des Vanillins durch ein Studium der Abkömmlinge desselben und synthetische Versuche geprüft habe, bemühte ich mich, auch bei dem Spaltungsproduct das Ergebniss der soeben angeführten Schlussfolgerungen einer weiteren Controle auf experimentellem Wege zu unterwerfen und versuchte in diesem Falle sofort, das Spaltungsproduct aus dem Vanillin wieder aufzubauen.

Aethylvanillin (Aethylmethylprotocatechualdehyd).

Nach in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach gemachten Erfahrungen ist der Wasserstoff in Phenolhydroxylgruppen

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, d. Berichte VII, 608.

im Allgemeinen weit leichter und schon bei niederer Temperatur durch Methyl, Aethyl etc. zu ersetzen, als man bisher angenommen hat; bei der Darstellung des Aethylvanillins wurde daher der folgende Weg eingeschlagen:

Man löst gleiche Molecüle von Vanillin und Kaliumhydrat in wenig Weingeist auf und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Kaliumsalz des Vanillins bleibt dabei als krystallinische, wenn trocken, hellgelbe Masse zurück, welche sich mit rother Farbe in Wasser und Alkohol auflöst.

Das trockene Kaliumsalz wird in einem Kolben mit absolutem Alkohol übergossen und mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit krystallisirt Jodkalium aus und nach 3—4 Stunden ist die Umsetzung eine vollständige geworden. Man destillirt darauf das nicht angegriffene Jodaethyl und den grössten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, um das gebildete Kaliumjodid zu lösen und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Ein bei dem Wasserzusatz ausgeschiedenes schweres Oel wird von letzterem rasch aufgenommen. Man hebt den Aether ab und entfärbt ihn möglichst durch Thierkoble. Bei dem langsamen Verdunsten desselben scheiden sich lange prismatische, oft auch grosse tafelförmige Krystalle meist von rein weisser Farbe ab. Dieselben sind durch Schütteln mit heissem Wasser, wobei sie zu einem hellgelben Oele schmelzen, leicht von geringen Mengen unverändert gebliebenen Vanillins zu trennen. Ist das Oel dunkel gefärbt, so löst man es in wenig Aether wieder auf und schüttelt die concentrirte ätherische Lösung mit saurem schwefligsauren Natrium. Letzteres nimmt die neue Verbindung leicht auf. Nach dem Zerstören des Natriumhydrosulfits durch Schwefelsäure krystallisirt dieselbe in völlig farblosen Prismen wieder aus. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in heissem Wasser. Die Verbindung schmilzt in reinem Zustande bei $64-65^{\circ}$, erstarrt wieder bei $62-61^{\circ}$ und ist unzersetzt sublimirbar. Sie ist nach ihrer Bildungsweise und den davon gemachten, hierunter angeführten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen unzweifelhaft

Aethylvanillin, also nach der Formel $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ OC_2H_5 \\ | \\ COH \end{matrix}$ zusammengesetzt.

Bei den Elementaranalysen wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{10}	120	66.66	66.74	66.39	66.48
H_{12}	12	66.6	7.11	6.91	6.75
O_3	48	26.68	—	—	—
	180.				

Aethylvanillin ist in verdünnter Kali- oder Natronlauge nicht löslicher als in Wasser; Lösungen desselben in Wasser oder verdünntem Weingeist werden durch verdünnte Mineralsäuren nicht afficirt. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit keine Reaction, sondern löst die Substanz unverändert mit schwach gelber Farbe auf. Bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure werden leicht Nitrosubstitutionsproducte der Verbindung erhalten.

Aethylvanillinsäure (Aethylmethylprotocatechusäure).

Durch oxydirende Agentien wird Aethylvanillin glatt in reine bei 193—94° (uncor.) schmelzende Aethylvanillinsäure übergeführt, welche durch die damit angestellten Elementaranalysen unschwer als solche erkannt wurde. Gräbe und Borgmann¹⁾ haben eine Aethylmethylprotocatechusäure schon vor einigen Jahren bei der Oxydation von Aethyleugenol erhalten und Erlenmeyer und Wassermann²⁾ haben die so gebildete Säure neuerdings wieder untersucht. Hr. Matsmoto hat die Güte gehabt, die letztere Säure für mich darzustellen; bei einem Vergleich derselben mit der aus Aethylvanillin gewonnenen Aethylmethylprotocatechusäure konnte keinerlei Verschiedenheit aufgefunden werden; die auf verschiedenen Wegen entstandenen Verbindungen sind danach identisch.

Coniferylalkohol.

Das vorstehend beschriebene synthetisch dargestellte Aethylvanillin ist in seinen äusseren Eigenschaften und seinem chemischen Verhalten von dem Spaltungsproduct des Coniferins durchaus verschieden. Letzteres schmilzt erst bei 74 und 75° (also 10° höher) und ist weit schwieriger krystallisirt zu erhalten. Aus Lösungen desselben in Wasser und verdünntem Weingeist scheiden verdünnte Mineralsäuren sofort eine weisse, nach Art der Harze zwischen 150—60° erweichende amorphe Verbindung ab, welche auch direct aus dem Coniferin, beim Kochen einer wässerigen Lösung des letzteren mit verdünnten Säuren, gewonnen werden kann und bislang für ein polymerisirtes Spaltungsproduct gehalten wurde.

Das krystallisirte Spaltungsproduct ist in verdünnter Kali- oder Natronlauge leicht löslich und scheidet sich bei raschem Eindampfen dieser Lösungen als gelbes Oel wieder ab. Verdünnte Säuren fällen aus der alkalischen Lösung selbst bei dem vorsichtigsten Neutralisiren nicht die unveränderte, sondern die amorphe Verbindung, welche von überschüssigem Alkali leicht wieder aufgenommen wird.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sowohl das krystallisirte,

²⁾ Gräbe und Borgmann, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 282.

¹⁾ Erlenmeyer, Sitzungsberichte der k. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München 1857, Heft I, 119.

als auch das amorphe Spaltungsproduct zunächst roth gefärbt und darauf mit rothvioletter Farbe gelöst; durch concentrirte Salpetersäure werden beide Verbindungen, je nach den verschiedenen Bedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgt (Concentration der angewandten Säure, Einwirkung bei höherer oder niederer Temperatur), entweder vollständig zerstört oder in Pikrinsäure übergeführt. Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln in saurer oder alkalischer Lösung werden beide, obschon nur langsam und unvollständig zu Vanillin oxydirt, nie konnte in einem solchen Falle das Auftreten von Aethylvanillinsäure beobachtet werden.

Das Spaltungsproduct kann nach diesem durchaus abweichenden Verhalten nicht länger als Aethylvanillin aufgefasst werden; es ist mit letzterem allerdings isomer, auch ist im Molecul desselben un-

$$\begin{array}{c} \text{OCH} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \cdots \\ \text{C} \cdots \end{array}$$

zweifelhaft ein Vanillinrest $\text{C}_6\text{H}_3\text{O} \cdots$ enthalten, aber die dieses Molecul ausserdem noch zusammensetzenden Elemente müssen in anderer Weise als der hisher angenommenen, gruppirt sein.

Aus den in letzterer Zeit von den verschiedensten Seiten gemachten Beobachtungen darf man als Regeln ableiten, dass Seitenketten in rein anisolartigen Verbindungen (z. B. Anethol, Methyleugenol, Aethylvanillin etc.) mit gleicher Leichtigkeit und ebenso vollständig, d. i. bis zu direct an dem Benzolkern haftenden Aldehyd-COH oder Carboxylgruppen CO OH, oxydirt werden, wie in Substanzen, bei denen die Seitenketten mit einem nicht modificirten Benzolrest verbunden sind (z. B. Toluol, Xylol, Zimmtsäure u. s. f.), dass dagegen eine gleiche Oxydation bei Verbindungen, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, entweder gar nicht oder doch nur langsam und unvollständig eintritt (z. B. Kresol, Kreosol, Orcin, Eugenol, Vanillin u. s. w.); dass ferner die erste Klasse von Verbindungen bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure leicht Nitrosubstitutionsproducte der unveränderten oder der durch obige Säure in der Seitenkette oxydirten Verbindungen liefert (z. B. Methylkresole, Anethol, (Nitroanissäure) Aethylvanillin u. s. w.); während phenolartige Substanzen nur bei Anwendung sehr verdünnter Salpetersäure und strenger Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln einfache Nitroderivate geben (z. B. Salicylsäure, Paroxybenzoësäure u. s. f.) und entweder vollständig zerstört (z. B. Eugenol, Protocatechusäure u. s. w.) oder in Pikrinsäure übergeführt werden (z. B. Salicylsäure und Methylprotocatechusäure, so wie Vanillin, die beiden letzteren nach im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen), wenn man concentrirte Salpetersäure darauf einwirken lässt.

Das Verhalten des Coniferinspaltungsproductes gegen Salpetersäure und bei der Oxydation ist, von diesen Gesichtspunkten aus be-

trachtet, ganz das einer phenolartigen Verbindung; ich habe daher alsbald Schritte gethan, um die Frage, ob eine freie Phenolhydroxylgruppe in dem Molecul desselben vorhanden ist oder nicht, definitiv zu entscheiden.

Das Spaltungsproduct musste in diesem Falle noch im Stande sein, Salze zu bilden. Nun ist bereits erwähnt, dass dasselbe sich in verdünnter Kali- oder Natronlauge zwar mit Leichtigkeit löst, sich aber bei dem schnellen Verdunsten dieser Lösungen als Oel wieder abscheidet. In dem letzteren Verhalten glaubten Haarmann und ich einen wesentlichen Stützpunkt für die Annahme, dass die Verbindung eine rein anisolartige sei, gefunden zu haben. Bei den erneuerten Versuchen zeigte sich jedoch, dass wohl charakterisirte, krystallisirte Kalium- und Natriumsalze des Spaltungsproductes entstehen, wenn man Lösungen desselben in verdünnter Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und vermindertem Druck langsam verdunsten lässt. Auch ein krystallisirtes Ammoniaksalz kann erhalten werden.

Das Spaltungsproduct wird, wie früher mitgetheilt ¹⁾, aus dem Coniferin zunächst als gelbes Oel gewonnen, welches schwierig und erst nach längerer Zeit krystallisirt. Wenn man dieses Oel mit sehr starkem, wässrigem Ammoniak übergiesst, so erstarrt dasselbe unter Wärmeentwicklung sofort zu einer hellgelben, strahlig krystallinischen Masse, dem oben erwähnten Ammoniaksalze. Dasselbe löst sich leicht mit gelbgrüner Farbe in Wasser auf und diese Lösung setzt, wenn man sie einige Zeit in offenen Gefässen stehen lässt, indem das Ammoniak daraus verdampft, schöne, fast farblose, absolut stickstofffreie Krystalle der ursprünglichen Verbindung ab. Es ist dies der beste Weg, dieselbe krystallisirt und rein zu erhalten.

Die Unbeständigkeit des Ammoniaksalzes ist nicht auffallend, da die Ammoniumverbindungen auch der übrigen Phenole nur sehr ephemere sind.

Aus Lösungen des Spaltungsproductes in verdünntem Weingeist wird durch Bleiacetat und Ammoniak das Bleisalz desselben in Gestalt weisser, amorpher Flocken gefällt.

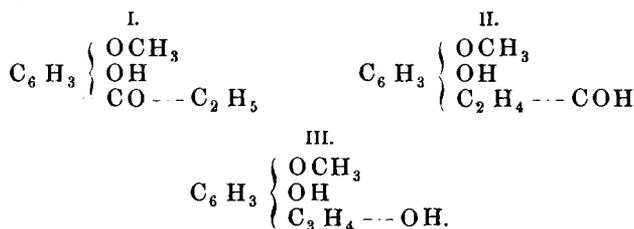
Nach Ausfall dieser Versuche ist an dem Vorhandensein eines Phenolhydroxyls in dem Molecul des Spaltungsproductes nicht mehr

zu zweifeln. Der Vanillinrest $C_6 H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ O \text{ --- } \\ C \text{ --- } \end{matrix}$, von welchem letzteres

sich ableitet, enthält nur noch ein mit einer freien Affinität versehenes, direct am Benzolkern haftendes Sauerstoffatom, welches danach nur mit Wasserstoff und nicht mit Aethyl verbunden sein kann. Die übrigen,

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, die bereits citirte Abhandlung.

das Molecul des Spaltungsproductes $C_{10}H_{12}O_3$ zusammensetzenden Elemente müssen sämmtlich in einer Seitenkette enthalten und das bei Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Verbindung gebildete Jodäthyl kann nur durch Sprengung dieser Seitenkette entstanden sein. Von den drei in der Seitenkette befindlichen, direct mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen kann, da bei der Oxydation des Spaltungsproductes neben Vanillin und Protocatechusäure auch Essigsäure (bei dem Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat) als Zeretzungsproduct auftritt, nicht das mittlere, sondern nur ein Endkohlenstoffatom die Verbindung der Seitenkette mit dem Benzolrest vermitteln; es sind danach nur die folgenden drei Formeln für das Spaltungsproduct möglich:



Die erste Formel ist die eines Ketons. Wenn das Molecul einer so zusammengesetzten Verbindung bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder mit Kaliumpermanganatlösung an der Stelle, an welcher CO mit $C_2 H_5$ verbunden ist, gesprengt wird, so kann nach den bekannten Analogien wohl Vanillinsäure und Essigsäure, nicht aber Vanillin gebildet werden, welches unter gleichen Bedingungen stets aus dem Spaltungsproduct erhalten wird.

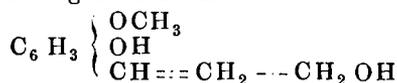
Die zweite Formel ist die eines Aldehyds. Das Spaltungsproduct verhält sich aber in keiner Beziehung wie ein Aldehyd; es wird z. B. einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit saurem schwefligsauren Natrium nicht entzogen, wird überhaupt von einer Lösung dieses Salzes nicht aufgenommen, sondern durch letztere wie durch eine freie Säure sofort verharzt u. s. f.

Beide Formeln sind aus den angeführten Gründen auszuschliessen und es bleibt nur noch die Möglichkeit, dass das Spaltungsproduct, wie aus der dritten Formel erhellt, eine alkoholartige Verbindung ist, für welche ich, um ihre Abstammung anzudeuten, den Namen Coniferylalkohol vorschlage.

In der That ist das chemische Verhalten des Coniferylalkohols ganz das eines phenolhydroxylierten aromatischen Alkohols; man glaubt, Saligenin oder Vanillylalkohol vor sich zu haben, wenn man mit diesem Körper experimentirt

Der in der Seitenkette vorhandene Alkoholrest muss, wie aus der Formel weiter ersichtlich, von einem ungesättigten Kohlen-

wasserstoffrest $C_3 H_5$ abgeleitet werden. Ist, und das erscheint wahrscheinlich, der Coniferylalkohol ein primärer Alkohol, so kann derselbe nur nach der folgenden Formel:

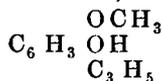


zusammengesetzt sein und muss in diesem Falle als methoxylirter, hydroxylirter Phenylallyl- oder Zimmtalkohol angesprochen werden. Die Bildungsweise von Vanillin bei der Oxydation des Spaltungsproductes, das Auftreten von Essigsäure neben Protocatechusäure bei dem Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat stehen mit dieser Annahme im Einklang; denn Zimmtalkohol liefert unter den gleichen Bedingungen neben Essigsäure die im Benzolkern nicht modificirten, genau analog zusammengesetzten Verbindungen Benzaldehyd und Benzoësäure.

Die der Styrylreihe angehörenden Körper, zu denen nach der zuletzt erwähnten Auffassung auch der Coniferylalkohol gehört, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht in polymere Verbindungen übergehen; das bei Einwirkung verdünnter Säuren auf das krystallisirte Spaltungsproduct sich bildende Harz ist daher möglicherweise, wie bisher angenommen wurde, nichts als ein Polymeres desselben; kann aber auch nach Art des Saliretins durch Wasserabspaltung aus dem Caniferylalkohol entstanden sein. Die von der getrockneten Verbindung bis jetzt gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sprechen mehr für die erste Auffassung; doch darf man nicht ausser Acht lassen, dass derartig harzige Verbindungen hygroskopisches Wasser nur schwierig vollständig verlieren und daher bei der Analyse leicht zu niedere Kohlenstoffprocente geben. Ich bin damit beschäftigt, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege weiter aufzuklären.

Die Formel des Coniferylalkohols $C_6 H_4 \overset{OCH_3}{\underset{C_3 H_4 OH}{OH}}$ lässt, selbst

wenn man dabei von der Art und Weise der Anordnung der die Gruppe $C_3 H_4$ zusammensetzenden Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, sowie von der Stelle, an welcher das Hydroxyl in der Seitenkette anhaftet, vorläufig absieht, gleichwohl die nahen Beziehungen dieser Verbindung zu einem anderen Abkömmling der Protocatechusäure, dem Eugenol, welches unzweifelhaft ¹⁾ nach der Formel:



zusammengesetzt ist, klar erkennen.

¹⁾ Siehe auch Erlenmeyer, die bereits citirte Abhandlung, sowie Ferd. Tiemann und Carl Reimer, diese Berichte VIII, S. 511. 512.

Nachdem es Fittig¹⁾ gelungen war, durch Reduction von Zimmtalkohol Phenylpropylen (Phenylallyl) darzustellen, erschien die Ersetzung des mit der Atomgruppe $C_3 H_4$ verbundenen Hydroxyls durch Wasserstoff auch im Coniferylalkohol ausführbar; es musste in diesem Falle Eugenol oder ein Isomeres desselben entstehen.

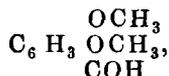
Coniferylalkohol löst sich bei dem Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam rasch auf und die Lösung nimmt nach einiger Zeit in der That einen deutlichen Nelkenölgeruch an, welcher noch schärfer hervortritt, wenn man die heisse alkalische Flüssigkeit mit Säuren versetzt. Denselben Geruch hat bereits Haarmann²⁾ beim Eintragen von Coniferin in mit nicht zu wenig Wasser versetztes, eben zum Schmelzen erhitztes Kaliumhydrat bemerkt.

Löst man die erkaltete Schmelze in Wasser auf und versetzt man diese, oder die durch längeres Kochen des Coniferylalkohols mit Natriumamalgam und Wasser erhaltene Lösung mit Schwefelsäure, so scheiden sich neben harzartigen Producten auch geringe Mengen eines Oeles von besonders charakteristischem Eugenolgeruch ab.

Obgleich ich nun aus der kleinen Quantität des bislang erhaltenen Oeles reines Eugenol nicht habe isoliren können, so weisen doch schon die angeführten Versuche deutlich auf eine Zusammengehörigkeit von Eugenol und Coniferylalkohol hin und ich hoffe, die Frage, ob letzterer wirklich ein in der Seitenkette hydroxylirtes Eugenol ist, in Bälde definitiv entscheiden zu können.

Methylvanillin. Dimethylprotocatechualdehyd.

In gleicher Weise wie Aethylvanillin entsteht Methylvanillin:



wenn man das Kaliumsalz des Vanillins einige Zeit mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflusskühler kocht. Man verfährt im Uebrigen genau wie bei der Darstellung des Aethylvanillins.

Die nach den damit angestellten Elementaranalysen absolut reine Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges, hellgelbes, specifisch schweres Oel, welches um 285° (uncorr.) unzersetzt siedet und in einer Kältemischung zu zarten Nadeln erstarrt. Letztere schmelzen schon zwischen $15-20^{\circ}$ C.

Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird, wie das Vanillin selbst, einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natriumhydrosulfit schnell und vollständig entzogen. Concentrirte

¹⁾ R. Fittig, diese Berichte VI, S. 214.

²⁾ Wilh. Haarmann, Göttinger Inaugural-Dissertation 1872, S. 14.

Salpetersäure giebt damit Nitrosubstitutionsproducte. Oxydirende Agentien führen die Verbindung leicht in reine, bei 174° (uncorr.) schmelzende Dimethylprotocatechusäure (Dimethoxybenzoësäure) über.

Aethyl- sowohl wie Methylvanillin besitzen einen deutlichen Vanillegeruch.

336. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheerkreosots.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die bis 230° siedenden Antheile des Holztheerkreosots sind zuletzt von S. Marasse¹⁾ eingehend untersucht worden. Derselbe hat nachgewiesen, dass darin neben Guajacol und Kreosol auch Phenol und Homologe des Phenols, Kresol und Phlorol, vorkommen und dass man das Gemisch dieser Verbindungen durch fractionirte Destillation in drei Theile zerlegen kann, von denen der unter 199° siedende wesentlich Phenol, der zweite zwischen 200—203° siedende fast ausschliesslich Guajacol und Kresol und der dritte um 220° siedende ueben geringen Mengen der in den niederen Fractionen vorhandenen Körper Kreosol und Phlorol enthält.

Phenol und Guajacol (Methylbrenzcatechin) sind gut charakterisirte Substanzen; das im Holztheer vorkommende Kresol ist, wie Marasse gezeigt hat, da durch Oxydation seines Methyläthers Anissäure entsteht, Parakresol; über die Stellung dieser Verbindungen im chemischen Systeme kann daher kein Zweifel obwalten.

Dies ist nicht in gleicher Weise bei den Hauptbestandtheilen der um 220° siedenden Fraction, Kreosol und Phlorol der Fall.

Man hat das Kreosol Homoguajacol genannt, ohne jedoch vorher entschieden zu haben, dass dasselbe in der That ein methylirtes Methylbrenzcatechin und nicht ein methylirtes Methylresorcin oder Methylhydrochinon ist; man weiss ferner nicht, ob das Kreosol von der Protocatechusäure oder einer der anderen dibydroxylierten Benzoësäuren abzuleiten ist.

Das Phlorol des Holztheerkreosots muss, da eine gleich zusammengesetzte, bei der nämlichen Temperatur (220°) siedende Verbindung aus der ausser einer Phenolhydroxylgruppe nur eine Seitenkette enthaltenden Phloretinsäure entsteht, und diese, wie vor einigen Monaten Körner und Corbetta²⁾ gezeigt haben, durch Methylierung und nacherige Oxydation in Anissäure übergeführt wird, als Paräthylphenol angesprochen werden; jedoch ist diese Auffassung durch directe Versuche bei dem fraglichen Phlorol nie constatirt worden.

¹⁾ S. Marasse, Ann. Chem. Pharm. CLII, 59.

²⁾ W. Körner und P. Corbetta, *Monit. scientif.* 1875, Juillet 650.