

ständig zu entfernen; es erstarrte hierauf zu einer durchsichtigen, bei niederer Temperatur spröden Masse. Dieselbe ist leicht löslich in siedendem, weniger löslich in kaltem Alkohol sowie Aether und unlöslich in Wasser.

Wir haben die Verbindung durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt und so schliesslich in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlags gewonnen; deutliche Krystalle haben wir jedoch bis jetzt nicht erhalten können.

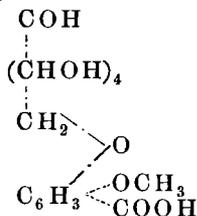
Die krystallinische Substanz erweicht bereits bei 90° und schmilzt bei 125° — 126° (uncorr.) zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchsichtig bleibenden Masse erstarrt.

Die von der Verbindung gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen führen zu dem Schlusse, dass dieselbe in der That Tetracetoconiferin, $C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$, ist; penta- oder höher acetylrte Verbindungen werden durch die erhaltenen Zahlen ausgeschlossen. Eine nach der von Schiff¹⁾ angegebenen Methode ausgeführte Acetylbestimmung, wobei das Acetoderivat durch längeres Kochen mit reinem Magnesiumhydrat zersetzt und die Anzahl der Acetylgruppen aus der Menge der als Magnesiumacetat in Lösung gegangenen Magnesia erschlossen wird, lieferte einen weiteren Beleg für diese Ansicht.

Da jedoch bei einer nicht gut krystallisirenden Verbindung, wie der beschriebenen, absolute Garantien für ihre Reinheit nicht beigebracht werden können, so haben wir uns beeilt, das obige Resultat durch Darstellung des analogen Acetoderivats der sich von dem Coniferin ableitenden Zuckervanillinsäure zu controliren.

Tetraceto-zuckervanillinsäure.

Die Zuckervanillinsäure, welche, wenn die oben gemachten Schlussfolgerungen richtig sind, nach der Formel:



zusammengesetzt ist, enthält im Zuckerrest ebenfalls 4 Hydroxyle, in welchen ebenso wie bei dem Coniferin die Wasserstoffatome durch Acetylgruppen ersetzbar sein müssen. Die durch längeres Digeriren von Zuckervanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° erhaltene Flüssigkeit scheidet, wenn dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser

¹⁾ H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. CLIV, 10.

versetzt wird, ein dickflüssiges Oel ab, welches durch mehrfaches Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt wird. Die Verbindung krystallisirt dabei zuletzt in Gestalt zarter, weisser Nadeln aus, welche, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, constant bei 181—182° (uncorr.) schmelzen.

Die von der reinen Substanz gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen beweisen, dass dieselbe Tetraceto-zuckervanillinsäure ($C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4, O_9$) ist; das, bei der nach der Schiff'schen Methode ausgeführten Acetylbestimmung erhaltene Resultat steht mit dieser Auffassung vollständig im Einklang. Nur muss man bei der Acetylbestimmung berücksichtigen, dass, wie experimentell festgestellt worden ist, die aus Tetraceto-zuckervanillinsäure regenerirte Zuckervanillinsäure bei fortgesetztem Kochen mit Magnesiumhydrat in Traubenzucker und Vanillinsäure zerfällt, und dass letztere, indem sowohl der im Phenolhydroxyl als in der Carboxylgruppe vorhandene Wasserstoff durch Magnesium ersetzt wird, unter den obwaltenden Bedingungen 2 Aequivalente = 1 Mol. Magnesiumhydrat auflöst.

Tetraceto-zuckervanillinsäure löst sich fast gar nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sowie Aether und sehr leicht in siedendem Alkohol.

Acetovanillinsäure.

In gleicher Weise wie aus Coniferin und Zuckervanillinsäure haben wir ein Acetoderivat auch aus der Vanillinsäure $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \\ COOH \end{matrix}$ dargestellt. Die Acetovanillinsäure bildet sich durch Austausch des im Phenolhydroxyl der Vanillinsäure enthaltenen Wasserstoffs gegen Acetyl und ist daher nach der Formel $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ OC_2H_3O \\ COOH \end{matrix}$ zusammengesetzt.

Die Acetovanillinsäure ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether und wird aus verdünntem Alkohol am besten krystallisirt erhalten. Sie bildet feine, farblose Nadeln, welche bei 142° (uncorr.) schmelzen. Durch Kochen mit Kalilauge wird sie zu vanillinsaurem und essigsaurem Kalium zersetzt. Die von der reinen Substanz gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ergaben Zahlen, welche mit den aus der obigen Formel berechneten Werthen genau übereinstimmten. Nun ist die procentige Zusammensetzung der Acetovanillinsäure von der der Vanillinsäure allerdings kaum verschieden; nichtsdestoweniger wird die Acetovanillinsäure durch die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen in Verbindung mit dem trotz mehrfachen Umkrystallisirens durchaus constanten, von dem der Vanillinsäure sehr ver-

schiedenen Schmelzpunkt und der oben erwähnten Zersetzung in Essigsäure und Vanillinsäure scharf als solche charakterisirt.

Essigsäure - Acetovanillinaldehyd.

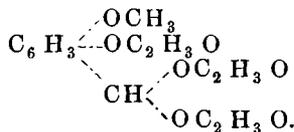
Bereits vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Haarmann¹⁾ Acetovanillin dargestellt, damals jedoch nicht in völlig reinem Zustande gewonnen. Wir haben daher die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Vanillin einem erneuten Studium unterworfen.

Vanillin löst sich in Essigsäureanhydrid leicht auf. Aus der 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirten Lösung scheidet sich, wenn man dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, ein rothgelb gefärbtes Oel ab. Dasselbe wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt. Letztere nimmt geringe Mengen unangegriffenen Vanillins, so wie das gebildete Acetovanillin auf und in dem Aether bleibt eine Verbindung zurück, welche sich bei dem langsamen Verdunsten desselben in regelmässigen sechsseitigen Tafeln ausscheidet. Die so dargestellte Substanz kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in reinem Zustande gewonnen werden. Sie besitzt nicht mehr den eigenthümlichen Vanillegeruch, schmilzt bei 88—89° und ist nach den damit angestellten Elementaranalysen nach der Formel $C_{14}H_{16}O_7$ zusammengesetzt.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C_{14}	168	56.76	56.69	56.75
H_{16}	16	5.40	5.61	5.53
O_7	112	37.84	—	—
296		100.00.		

Die obige Formel enthält die Elemente von Acetovanillin und Essigsäureanhydrid; die fragliche Verbindung ist demnach durch Zusammentreten der Molecule der beiden genannten Körper entstanden und als Essigsäure-Acetovanillinaldehyd zu bezeichnen.

Die Zusammensetzung derselben erhellt aus der folgenden Constitutionsformel:



Essigsäure-Acetovanillinaldehyd geht unter bis jetzt nicht genau festgestellten Bedingungen in eine, wie es scheint, dem Cumarin analog zusammengesetzte Verbindung über; wir hoffen, auf diesem Wege

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, diese Ber. VIII, S. 620.

weilerschreitend, zur Synthese einer hydroxylierten, methoxylierten Zimmtsäure gelangen zu können. Die letztere Verbindung ist vielleicht die dem Coniferylalkohol correspondirende Säure. Eine sich ebenfalls von der Protocatechusäure ableitende Substanz von gleicher Molecularzusammensetzung ist die Ferulasäure, zu der die Kaffeesäure in naher Beziehung steht. Wir werden versuchen, die für diese Verbindungen gefolgerte Constitution¹⁾ auf synthetischem Wege zu controliren.

Aus der Natriumhydrosulfidlösung haben wir von Vanillin absolut freies Acetovanillin bislang nicht erhalten und müssen daher die genaue Charakterisirung dieser Verbindung weiteren Versuchen vorbehalten.

338. Kaeta Ukimori Matsmoto: Ueber Phenyloxycrotonsäure (Zimmtmandelsäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLX; vorgetr. in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Tiemann.)

Schon vor länger als vierzig Jahren hat Winkler²⁾ nachgewiesen, dass bei dem Kochen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure Mandelsäure, d. i. Phenyloxyessigsäure entsteht; zu der nämlichen Zeit hat Liebig³⁾ diese Substanz analysirt und die bei ihrer Bildung vor sich gehende Reaction und besonders den Antheil, welchen die Cyanwasserstoffsäure daran nimmt, in einer Weise interpretirt, welche sich noch bei dem heutigen Stande unserer Wissenschaft als ausreichend erweist. Einer weit späteren Periode angehörende Versuche (von Strecker, Wislicenus und Anderen) haben gezeigt, dass diese Reaction eine allgemeine, auf alle einfachen Aldehyde anwendbare ist, dass also bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf diese Körper stets Oxysäuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe erhalten werden. Durch die Auffindung einer intermediären, zwischen dem Aethylaldehyd und der Gährungsmilchsäure stehenden Verbindung des Aldehydcyanhydrats durch Simpson und Gautier⁴⁾, von der man Analoga auch bei anderen Aldehyden in neuerer Zeit mehrfach beobachtet hat, sind selbst die Details der bei der Umwandlung der Aldehyde in Oxysäuren verlaufenden chemischen Prozesse in erwünschtester Weise klar gestellt worden.

Der Verfasser hat nun versucht, die obige Reaction auch auf

¹⁾ Siehe Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1866, S. 476 und Hlasi-metz, Ann. Chem. Pharm. CXLII, 228.

²⁾ Winkler, Ann. Chem. Pharm. XVIII, 310.

³⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. XVIII, 319.

⁴⁾ Simpson und Gautier, Ann. Chem. Pharm. CXLI, 254.