

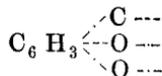
durch die obige Reaction aus Phenol, Salicyl- und Paroxybenz-aldehyd als Endproducte entstehen und veranlasste uns, zu versuchen, aus den genannten Aldehyden, indem wir von Neuem Chloroform in alkalischer Lösung darauf einwirken liessen, dialdehydirte Phenole, d. h. reine Aldehyde der Oxyphthalsäuren darzustellen. Die mit der salicyligen Säure angestellten Versuche haben alsbald gezeigt, dass dies möglich ist; aber wir haben noch nicht Zeit gefunden, die dabei gebildeten Verbindungen (allem Anschein nach sind auch in diesem Falle zwei isomere dialdehydirte Phenole entstanden) näher zu untersuchen und ihre Beziehungen zu den obigen Aldehydoxybenzoesäuren, so wie den daraus entstehenden Oxyphthalsäuren festzustellen.¹⁾

Wir setzen unsere Versuche nach den angedeuteten Richtungen hin fort und hoffen der Gesellschaft in Bälde über weitere Resultate berichten zu können.

339. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen.

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

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in diesen Berichten²⁾ eine Zusammenstellung der wichtigsten Repräsentanten der obigen beiden Reihen gegeben. Er hat gezeigt, dass die Glieder der Coniferylreihe (Eugenol, Coniferylalkohol, Ferulasäure etc.) als Abkömmlinge des Phenylpropylens, die der Vanillinreihe (Kreosol, Vanillylalkohol, Vanillin, Vanillinsäure u. s. f.) als Abkömmlinge des Toluols aufzufassen sind, und ferner auf Grund von eigenen und in Gemeinschaft mit Freunden ausgeführten Versuchen nachgewiesen, dass die genannten Verbindungen zugleich sämmtlich von der Protocatechusäure, der para- und metahydroxylierten Benzoesäure, abgeleitet werden müssen, da sie alle den Protocatechusäurerest:



enthalten. In der angezogenen Abhandlung ist weiter ausgeführt, dass

¹⁾ Hr. H. Ost hat neuerdings (Journ. pr. Chem. 1876, Bd. 14, 93), indem er auf basisch salicylsanres Natrium bei höherer Temperatur Kohlensäure einwirken liess, eine Oxyphthalsäure (Phenoldicarbonsäure) dargestellt. Voraussichtlich wird man auf die nämliche Verbindung bei der Oxydation einer der obigen Aldehydoxybenzoesäuren stossen und auch den dazu gehörigen reinen Aldehyd unter den aus der salicyligen Säure oder dem Paroxybenzaldehyd entstehenden Dialdehyden auffinden.

²⁾ Diese Berichte IX. 409.

bei allen Gliedern der Coniferyl- und Vanillinreihe die freie Affinität des einen der beiden Sauerstoffatome des obigen Protocatechusäurerestes durch Wasserstoff, die des anderen durch Methyl gesättigt ist, und schliesslich festgestellt, dass die Methoxyl- und Hydroxylgruppen bei allen hier in Betracht kommenden Verbindungen sich genau in derselben relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie in der Vanillinsäure befinden. Nur die Frage nach der absoluten Stellung der Methoxyl- und Hydroxylgruppen, die Frage, ob die obigen Körper parahydroxylierte, metamethoxylierte oder umgekehrt paramethoxylierte, metahydroxylierte Beuzoesäurederivate sind, blieb eine offene.

Wir haben versucht, eine Beantwortung für diese Frage durch Umwandlung des Kreosols in ein Methylkresol, durch Umwandlung der Vanillinsäure in eine gechlorte Methoxybenzoesäure u. s. f. zu finden; aber noch ehe die nach dieser Richtung unternommenen Arbeiten zum völligen Abschluss gediehen sind, ist es uns, indem wir uns gleichzeitig auf Resultate stützten, welche Reimer und der eine von uns bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf Phenole in alkalischer Lösung erhalten haben, gelungen, den in Bezug auf die Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen noch dunkelen Punkt auf indirectem Wege aufzuklären.

Zu den Gliedern der Protocatechusäurereihe stehen, wie die HH. Beckett und Alder Wright¹⁾ nachgewiesen haben, einige aus dem Narcotin durch Oxydation darstellbare Verbindungen in naher Beziehung; nach den Untersuchungen der genannten Herren kann z. B. Hemipinsäure als eine carboxylierte Dimethylprotocatechusäure, Opiansäure als eine Aldehyddimethylprotocatechusäure oder als ein carboxyliertes Dimethylvanillin, Methylnorhemipinsäure als eine carboxylierte Monomethylprotocatechusäure aufgefasst werden.

Verbindungen von der Zusammensetzung der Opiansäure, der Hemipinsäure u. s. f. waren aber darzustellen, sobald es gelang, in methoxylierte, hydroxylierte Benzoesäuren eine Aldehyd- resp. Carboxylgruppe einzuschieben; es sollten dabei zunächst hydroxylierte, methoxylierte, aldehydierte Benzoesäuren, resp. hydroxylierte, methoxylierte Phtalsäuren entstehen, welche durch Methylierung voraussichtlich leicht in dimethoxylierte Verbindungen von gleicher Zusammensetzung wie die obigen Spaltungsproducte des Narcotins übergeführt werden konnten.

Es war denkbar, dass in alkalischer Lösung Chloroform auf aromatische Oxysäuren in derselben Weise wie auf Phenol, d. i. unter Einschiebung einer Aldehydgruppe, einwirkte; man durfte hoffen, so vielleicht die von Beckett und Alder Wright untersuchten Verbindungen entweder selbst zu synthetisiren oder doch zum Aufbau damit isomerer Substanzen zu gelangen.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. March 1876, 281.

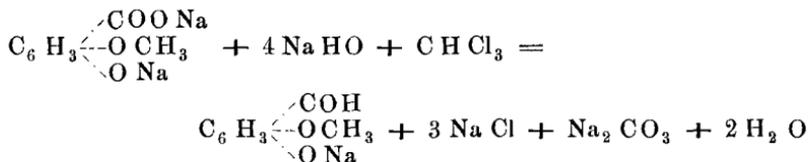
Wir haben in Uebereinstimmung mit Hrn. Reimer diese Reaction alsbald mit der Vanillinsäure auszuführen versucht, da diese, wenn eine Einwirkung in dem gewünschten Sinne überhaupt erfolgte, sofort eine der Opiansäure nahestehende Verbindung zu liefern versprach.

Zu diesem Zwecke wurden 1 Mol. reiner, bei 207° schmelzender Vanillinsäure mit 5 Mol. Natriumhydrat, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser, und 1 Mol. Chloroform 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man löste darauf das Reactionsproduct in der 5—8fachen Menge Wasser und fügte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Es wurde dadurch eine schwerlösliche Verbindung gefällt, welche man nach mehrstündigem Stehen durch Filtriren von der Flüssigkeit trennte.

Vanillin.

Das Filtrat schüttelte man wiederholt mit Aether aus und concentrirte die vereinigten Aetherauszüge durch partielles Abdestilliren des Aethers. Die concentrirte ätherische Lösung wurde mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt; es ging dabei fast die gesammte Menge einer in dem Aether gelösten öligen Verbindung in die wässrige Lösung über und in dem Aether blieb nur eine kleine Menge unveränderter Vanillinsäure zurück. Die natriumhydrosulfithaltige Lösung gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure einen Körper an Aether ab, welcher beim Verdunsten des letzteren als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel zurückblieb. Die Verbindung liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser leicht von Spuren eines anhaftenden, schwerlöslichen Körpers (siehe die im Folgenden beschriebene Aldehydovanillinsäure) befreien und wurde nun durch den bei 81° liegenden Schmelzpunkt, den charakteristischen Geruch und Geschmack, so wie alle übrigen Eigenschaften unzweifelhaft als Vanillin erkannt.

Dasselbe ist aus der reinen, von Vanillin absolut freien Vanillinsäure durch Verdrängung der Carboxylgruppe durch den Aldehydrest nach der Gleichung:



entstanden.

Aldehydovanillinsäure.

Vanillin ist jedoch nicht die einzige Verbindung, welche unter den angegebenen Bedingungen aus der Vanillinsäure gebildet wird. Oben ist erwähnt, dass bei dem Ansäuern des in Wasser gelösten

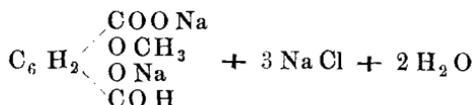
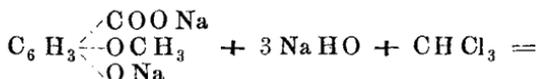
Reactionsproductes aus in überschüssiger Alkalilauge gelöster Vanillinsäure und Chloroform eine schwer lösliche Verbindung gefällt wird. Wenn man dieselbe in Aether löst und die ätherische Lösung mit einer wässrigen Natriumhydrosulfidlösung schüttelt, so wird an die letztere eine vom Vanillin durchaus verschiedene, in Wasser weit schwieriger lösliche Substanz abgegeben und in dem Aether bleibt eine grössere Menge unveränderter Vanillinsäure zurück.

Der neue Körper kann der wässrigen Lösung, nachdem man das darin enthaltene saure, schweflige Natrium durch Schwefelsäure zerstört hat, mittelst Aether leicht wieder entzogen werden.

Derselbe bleibt beim Abdestilliren des Aethers als gelb gefärbte harte Krystallmasse zurück; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird er in feinen, seidenglänzenden Nadeln von schwach gelber Farbe, welche bei 221 — 222° (uncorr.) schmelzen, gewonnen.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, sehr schwer in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser löslich. Sie zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen und verbindet sich, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, mit saurem, schwefligsaurem Natrium; sie besitzt also zugleich in ausgesprochener Weise die Eigenschaften eines Aldehyds und einer organischen Säure.

Die Erwartung, dass in diesem Falle eine Aldehydosäure entstanden sei, dass also neben der bereits angeführten auch die folgende Reaction:



verlaufe, ist durch die Analyse in willkommener Weise bestätigt worden. Es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

		berechnet	gefunden
C ₉	108	55.10	54.85
H ₈	8	4.08	4.57
O ₅	80	40.82	
	196	100.00	

Bei der Einwirkung von Chloroform auf Vanillinsäure in alkalischer Lösung werden mithin zwei Verbindungen, und zwar: Vanillin C₈H₈O₃ und Aldehydvanillinsäure C₉H₈O₅ gebildet.

Reimer und der eine von uns haben inzwischen nachgewiesen (siehe die vorstehende Mittheilung), dass durch die Chloroformreaction aus den verschiedenen Phenolen und phenolartigen Substanzen

fast immer zwei verschiedene mit einander isomere Aldehyde oder Aldehydderivate erhalten werden.

Aus den mit dem Phenol und der Salicylsäure angestellten Versuchen, mit deren Resultaten die bei anderen Phenolen (den Kresolen Guajacol, Brenzcatechin u. s. f.) bis jetzt gemachten Erfahrungen vollständig übereinstimmen, darf man folgern, dass die mit Hülfe von Chloroform aus den Phenolen im Allgemeinen darstellbaren Aldehyd-derivate stets Abkömmlinge entweder der salicyligen Säure oder des Paroxybenzaldehyds sind, so zwar dass auch von den aus dem nämlichen Phenole entstehenden zwei isomeren Aldehyden der eine sich von dem Salicyl-, der andere von Paroxybenzaldehyd ableitet.

Wenn aber auch aus einer grösseren Anzahl von Versuchen hervorging, dass die Chloroformreaction im Allgemeinen die gleichzeitige Bildung eines Paroxy- und eines Orthoxybenzaldehydabkömmlings aus ein und demselben Phenole veranlasste, so konnte sie doch gleichwohl nicht genau in derselben Weise bei parasubstituirten Phenolen verlaufen. Aus diesen Verbindungen konnte wohl ein Derivat des Orthoxybenzaldehyds nicht aber, ohne dass tiefer gehende Veränderungen eintraten, auch ein Abkömmling des Paroxybenzaldehyds entstehen, da nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen und den darauf gestützten zur Zeit herrschenden theoretischen Ansichten die Parastellung im Benzol nur einmal vorkommt und mithin nicht ohne Weiteres von einer neu hinzutretenden Gruppe eingenommen werden kann, wenn sie bereits von einer Atomgruppe oder einem Element besetzt ist, welche fester haften als das sonst vorhandene Wasserstoffatom. In voller Uebereinstimmung mit den sich so ergebenden Schlussfolgerungen hat sich, wie aus der vorstehenden Mittheilung ersichtlich ist, gezeigt dass die Paroxybenzoesäure, der Chloroformreaction unterworfen, nur eine Aldehydsäure und zwar eine Orthoaldehydoxydracylsäure (wenn man die Ortsbezeichnung der Aldehydgruppe auf die Stellung des Hydroxyls im Benzolkern bezieht) liefert; zugleich aber ist festgestellt worden, dass an Stelle des bei den übrigen Phenolen auftretenden Paroxybenzaldehydderivats aus der Paroxybenzoesäure ihr Aldehyd selbst zurückgebildet wird, indem ein Aldehydrest die Carboxylgruppe derselben verdrängt.

Genau ebenso verhält sich die Vanillinsäure; der Schluss ist daher durchaus berechtigt, dass auch sie eine Paraoxysäure ist, d. h., dass auch in ihrem Molecüle die Carboxylgruppe dem Hydroxyl gegenüber die Parastellung einnimmt. Aus diesem Grunde und nach den im Anfang dieser Mittheilung gegebenen Erläuterungen muss daher die Vanillinsäure als eine metamethoxylierte Paroxybenzoesäure und Vanillin als ein metamethoxyliertes Paroxybenzaldehyd aufgefasst werden.

Zu der nämlichen Schlussfolgerung führt auch die von Reimer und dem einen von uns aufgefundene Bildung des Vanillins aus Guaja-

col, ¹⁾ dem Orthoxymethoxybenzol, wenn man sich erinnert, dass nach den vorliegenden Erfahrungen durch die Chloroformreaction aus den orthosubstituirten Phenolen (Salicylsäure), wie aus dem Phenol *par excellence*, gleichzeitig Derivate sowohl des Orthoxy- als auch des Paroxybenzaldehyds gebildet werden, dass aber ausserdem ein dritter isomerer Aldehydabkömmling, welcher von dem noch unbekanntem Metoxybenzaldehyd abgeleitet werden müsste, nie beobachtet worden ist.

Aus dem Guajacol entsteht, wie neuere Versuche gezeigt haben, in Uebereinstimmung mit den bei der Salicylsäure gemachten Erfahrungen neben Vanillin ein zweiter Aldehyd, welcher flüchtiger als das erstere ist und mit dessen genauerer Untersuchung Reimer und der eine von uns noch beschäftigt sind. Der eine dieser Aldehyde muss nach dem Vorbergehenden als ein metamethoxylirter Orthoxybenzaldehyd, der zweite als ein metamethoxylirter Paroxybenzaldehyd angesprochen werden. Die Constitution des Vanillins kann aber nur die des zuletzt erwähnten Aldehyds sein, denn nur dieser erweist sich wie das Vanillin selbst als ein Abkömmling der Protocatechusäure; ein Körper von der Zusammensetzung des zweiten Aldehyds muss dagegen von einer Oxysalicylsäure abgeleitet werden.

Es ist daher nicht mehr zweifelhaft, dass die Glieder der Coniferyl- und Vanillinreihe parahydroxylirte metamethoxylirte Benzoesäurederivate sind und hoffen wir, dass es nun auch gelingen wird, die aus der Vanillinsäure bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehende Chlormethoxybenzoesäure als Parachlormetamethoxybenzoesäure zu charakterisiren, sowie aus dem Kreosol durch Eliminiren des Hydroxyls ein Methylmetakresol darzustellen.

Was nun die Aldehydovanillinsäure anbetrifft, so darf man dieselbe nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres als ein Derivat der salicyligen Säure als eine Orthoaldehydovanillinsäure ansprechen, indem man für die zuletzt gebrauchte Ortsbezeichnung der Aldehydgruppe die Stellung des Hydroxyls im Benzolkern maassgebend sein lässt. In der That zeigt die Aldehydovanillinsäure die in der Mittheilung von Reimer und Tiemann erwähnten, für die Abkömmlinge der salicyligen Säure charakteristischen Reactionen, d. h. sie giebt, mit Natronlauge übergossen, eine intensiv gelb färbende Lösung und ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid, wenn auch etwas schmutzig, so doch deutlich rothviolett gefärbt.

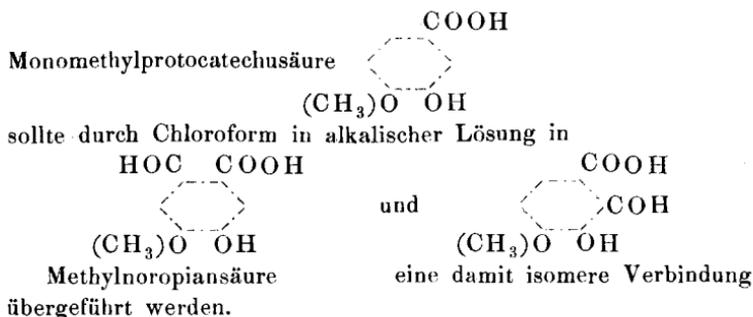
Durch Kohlensäureabspaltung wird daraus wahrscheinlich dasselbe sich von einer Oxysalicylsäure ableitende isomere Vanillin entstehen, welches neben Vanillin bei der Einwirkung von Chloroform auf Guajacol erhalten wird.

Wenn man den Wasserstoff des am Benzolkern haftenden Hy-

¹⁾ Diese Ber. IX, 424.

droxyls der Aldehydvanillinsäure durch Methyl ersetzt, so muss ein Körper von der Zusammensetzung der Opiansäure gebildet werden; aber schon jetzt darf man nicht mehr hoffen, dass die so dargestellte Substanz mit der Opiansäure identisch sein wird, da diese nach Beckett und Alder-Wright durch Kohlensäureabspaltung in Dimethylvanillin, einen Protocatechusäureabkömmling, und nicht in ein von einer Oxysalicylsäure sich ableitendes isomeres Methylvanillin, wie es aller Wahrscheinlichkeit nach aus der methylierten Aldehydvanillinsäure entsteht, umgewandelt wird.

Dagegen sollte eine mit der Opiansäure nahe verwandte Verbindung, welche, wenn man die von den HH. Beckett und Alder-Wright in ihrer Abhandlung angewandte Nomenclatur gebrauchen will, als Methylnoropiansäure (d. i. eine Opiansäure, in welcher das Methyl in einer der beiden Methoxylgruppen gegen Wasserstoff ersetzt ist) zu bezeichnen sein wird, aus der mit der Vanillinsäure isomeren bei 250—51° schmelzenden Monomethylprotocatechusäure, der Paramethoxymetahydroxybenzoesäure zu erhalten sein. Aus der zuletzt genannten Säure werden nämlich durch die Chloroformreaction voraussichtlich zwei Aldehydsäuren entstehen, deren Bildung, in der Form der zur Zeit üblichen Darstellungsweise ausgedrückt, sich durch das folgende Schema versinnlichen lässt. Die bei 250° schmelzende



Man sieht alsbald, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung der ersteren Substanz durch Kohlensäureabspaltung in ein Glied der Protocatechureihe überzuführen ist und daher die Reaction geben wird, welche für die Opiansäure nach Beckett und Alder-Wright charakteristisch ist.

Wir werden die gemachten Folgerungen einer weiteren genauen experimentellen Prüfung unterwerfen und namentlich versuchen, die stickstofffreien Spaltungsproducte des Narcotins, sowie deren Isomere auf den angedeuteten Wegen synthetisch darzustellen. Wir hoffen, der Gesellschaft hierüber in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.