

Verarbeitung verhältnissmässig kleiner Quantitäten nicht ohne einen beträchtlichen Verlust an Substanz auszuführen ist.

Kaliumhydrat wirkt in alkoholischer Lösung etwas stärker verharzend als Natriumhydrat auf Phenol und die daraus gebildeten Oxysäuren ein; man hat daher bei Anwendung dieses Alkalis besonders Acht zu geben, dass eine genügend verdünnte Lange angewandt und die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werde.

Die Chlorkohlenstoffreaction wird für die technische Gewinnung von Salicylsäure, dem leicht im grossen Maassstabe ausführbaren und sofort ein einheitliches Product liefernden Kolbe'schen Verfahren gegenüber, voraussichtlich ohne Bedeutung sein; sie wird aber, da sie schon bei niederer Temperatur eintritt, vielleicht die Einführung von Carboxylgruppen auch in complicirter zusammengesetzte substituirte Phenole ermöglichen, bei denen die Kohlensäurereaction die Dienste versagt; sie wird ferner wahrscheinlich neben der Bildung der auch mittelst Kohlensäure darstellbaren Oxysäuren das Entstehen einer Reihe von isomeren Verbindungen veranlassen.

Die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf Phenol in alkalischer Lösung entspricht genau der des Chloroforms, denn es werden dadurch direct diejenigen Säuren gebildet, welche auch durch Oxydation der bei der Chloroformreaction entstehenden Aldehyde dargestellt werden können. Die Thatsache aber, dass die nämlichen Verbindungen (Salicylsäure und Paroxybenzoesäure) aus dem Phenol, sowohl bei Anwendung von Kohlensäure, als auch von Chlorkohlenstoff dargestellt werden können, ist eine weitere Stütze für die früher von uns ausgesprochene Ansicht<sup>1)</sup>, dass bei der soeben erwähnten Aldehydbildung die aus dem Chloroform unter dem Einfluss der starken Alkalilauge entstehende Ameisensäure die eigentlich wirkende Substanz sei. Es fragt sich nun, ob es nicht auch gelingen wird, aus Alkaliphenolaten und Ameisensäure direct aromatische Oxyaldehyde darzustellen! Wir werden uns bemühen, eine experimentelle Beantwortung dieser Frage aufzufinden.

### 341. Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann: Ueber die Bestandtheile der natürlichen Vanille.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCIX).

Wir haben vor einem Jahre ein Verfahren<sup>2)</sup> zur quantitativen Bestimmung des in der natürlichen Vanille enthaltenen Vanillins an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, S. 826.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, S. 1115.

gegeben. Dasselbe beruht darauf, dass das Vanillin den zerkleinerten Vanilleschoten durch Aether vollständig entzogen wird, dass der so bereite Vanilleauszug, welcher ausser Vanillin Harze, Fette etc. enthält, beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von saurem, schweflig-saurem Natrium seinen gesammten Vanillingehalt an die letztere abgibt und dass aus der wässrigen Lösung, nachdem man die darin vorhandene Doppelverbindung des Vanillins mit Natriumhydrosulfit durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt hat, das Vanillin durch Ausschütteln mit Aether quantitativ und in chemisch reinem Zustande wiedergewonnen werden kann.

Wir haben nach dieser Methode inzwischen eine grössere Anzahl von Vanillesorten, welche verschiedenen Ländern entstammen, untersucht und stellen im Folgenden die Resultate der in der letzten Zeit ausgeführten Analysen zusammen.

Es ergaben:

#### I. Mexico-Vanille.

1) beste Qualität	1873er	Ernte	1.69 pCt.	Vanillin,
2) " "	1874er	"	1.86 "	"
3) mittlere	"	"	1.32 "	"

#### II. Bourbon-Vanille.

1) beste Qualität	1874er	Ernte	2.48 pCt.	Vanillin,
2) " "	"	"	1.91 "	"
3) " "	"	"	2.90 "	"
4) " "	1875er	"	1.97 "	"
5) " "	"	"	2.43 "	"
6) mittlere	"	"	1.19 "	"
7) geringe	1874er	"	1.55 "	"
8) " "	1875er	"	0.75 "	"

#### III. Java-Vanille.

1) beste Qualität	1873er	Ernte	2.75 pCt.	Vanillin,
2) mittlere	"	"	1.56 "	"

Es wird durch die obigen Resultate eine Folgerung aus früheren Versuchen bestätigt, dass, wenn auch das bessere oder schlechtere Aussehen, nach welchem vornehmlich man verschiedene Qualitäten der Vanille unterscheidet, nicht immer genau einem höheren oder geringeren Vanillingehalt entspricht, die besten Qualitäten der Vanille doch im Durchschnitt 1.5--2.5 pCt. Vanillin enthalten.

Der Geruch und Geschmack des Vanillins machten es von vornherein unzweifelhaft, dass diese Verbindung das eigentlich aromatische Princip der Vanille sei; aber als man anfang, reines Vanillin in den Handel einzuführen, um dadurch die Vanille in ihren technischen An-

wendungen zu ersetzen, stellte sich nichts destoweniger immer mehr die Nothwendigkeit heraus, experimentell festzustellen, ob das Vanillin die einzige von den in der natürlichen Vanille vorkommenden Verbindungen sei, welche in hervorragender Weise Geruch und Geschmack besitzt, oder ob neben dem Vanillin noch ein zweiter Körper vorhanden sei, durch welchen das Aroma wesentlich beeinflusst werden kann.

Erst wenn man sich auf eine genaue Kenntniss aller dieser Verhältnisse stützen konnte, durfte man hoffen, den Vorurtheilen, welche von dem grossen Publicum jedem neuen industriellen Product und noch mehr jeder neuen durch die Industrie geschaffenen Form eines alten Naturproductes entgegengebracht werden, wirksam zu begegnen.

Wir haben bereits in der oben erwähnten Mittheilung angeführt, dass den zerkleinerten Vanilleschoten die riechenden Substanzen durch Aether vollständig entzogen werden; Körper, welche an dem Aroma der Vanille irgend einen Antheil haben konnten, mussten sich daher in dem ätherischen Auszuge befinden.

Frühere Forscher, wollen in der Mexico-Vanille etc. Benzoesäure in grösserer Menge gefunden haben.

Um zu entscheiden, ob diese oder irgend eine andere, namentlich riechende organische Säure vorhanden sei, wurde der von Vanillin befreite Aetherauszug mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt.

Der von der Aetherschicht getrennten wässrigen Lösung entzog reiner Aether nach dem Ansäuern allerdings eine krystallisirbare organische Säure; aber diese wurde, nachdem man sie durch Ueberführen in ihr Bleisalz, Zersetzen des letzteren durch Schwefelwasserstoff und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt hatte, durch den bei 207° liegenden Schmelzpunkt, die Krystallform, das Verhalten ihrer Salze u. s. f. als Vanillinsäure erkannt. Die früher für Benzoesäure gehaltene Substanz wird daher wahrscheinlich Vanillinsäure oder ein Gemisch von Vanillinsäure und Vanillin, ihrem Aldehyd, gewesen sein.<sup>1)</sup>

Wenn man von dem ätherischen, zuvor mit Natriumhydrosulfit- und Natriumcarbonat-Lösung behandelten Vanilleauszug den Aether abdestillirt, so bleibt eine fade schneckende, fettige, harzige Masse zurück, welche zuweilen stechend ranzig, meist aber schwach aromatisch riecht. Ein Theil derselben, der trocknen Destillation unterworfen, lieferte namhafte Mengen von Acrolein, ein Beweis, dass darin Fette

---

<sup>1)</sup> Dies gilt natürlich nur von unverfälschter Vanille; denn es ist bekannt, dass man die Vanilleschoten häufig mit Benzoesäure überstreut, um einen nicht vorhandenen Krystallüberzug zu ersetzen.

enthalten sind.<sup>1)</sup> Man kochte die obige Masse, um die Fette durch Verseifen zu entfernen, längere Zeit mit Alkalilauge aus; es hinterblieb dabei ein Harz, welches selbst von concentrirtester Kalilauge nur schwierig angegriffen wurde. Dasselbe zeigt namentlich beim Erhitzen einen charakteristischen Geruch, welcher sich, obwohl er weit schwächer ist, nur mit dem des Biebergeils vergleichen lässt. Es ist uns jedoch nicht gelungen, daraus ein krystallisirtes, chemisch fassbares, einfaches Umwandlungsproduct darzustellen.

Ausser dem soeben erwähnten Harz (die Vanillinsäure ist nahezu geruchlos) und zuweilen ranzig gewordenen Fetten haben wir riechende Verbindungen in dem von Vanillin befreiten aetherischen Vanilleauszug nicht auffinden können.

Die in Zersetzung begriffenen Fette, welche sich nur in verdorbenen oder theilweise verdorbenen Vanillen befinden, kommen bei der Beurtheilung der das Aroma einer normalen Vanille beeinflussenden Substanzen nicht in Frage.

Das obige fade schmeckende und in Wasser nahezu unlösliche Harz ist bei der Anwendung der Vanille zum Würzen ganz ohne Bedeutung und kann auch in den Vanilleparfüms eine nur sehr untergeordnete Rolle spielen, da sein Geruch vornehmlich erst beim Erhitzen hervortritt und in der Kälte von sehr geringen Mengen Vanillins vollständig verdeckt wird.

Die nämlichen Beobachtungen sind sowohl bei der Mexico-Vanille, als auch bei der Bourbon- und Java-Vanille gemacht worden, und es darf daher aus den beschriebenen Versuchen gefolgert werden, dass in den genannten Vanillesorten neben Vanillin keine andere Substanz vorhanden ist, welche dessen Aroma wesentlich zu beeinflussen vermag.

Dies ist nicht in gleicher Weise bei einer vierten Vanillesorte, dem sogenannten Vanillon der Fall. Man bezeichnet mit diesem Namen die dicken, fleischigen Früchte (nach botanischem Sprachgebrauch Kapseln) einer vornehmlich auf den westindischen Inseln wachsenden Vanillepflanze. Dieselben sind meist von langen, zähen Pflanzenfasern künstlich spiralförmig umwunden, riechen nicht sowohl nach Vanille als vielmehr nach Heliotrop und werden ausschliesslich für Zwecke der Parfümerie zur Herstellung von Heliotropessenzen verwandt.

Der Geruch des Vanillons stimmt auffallend mit dem verdünnter Piperonallösungen überein, und wir vermutheten daher zuerst, dass in demselben das Vanillin, der Methylprotocatechualdehyd, durch das nah verwandte Piperonal, den Methylenprotocatechualdehyd vertreten

<sup>1)</sup> Die Fette werden zum Theil bei der Zubereitung der abgeernteten Vanillefrüchte für den Transport künstlich eingeführt.

sein möchte. Diese Vermuthung ist durch den Versuch nicht bestätigt worden; als Hauptträger des Aromas haben wir auch in dem Vanillon Vanillin (im Durchschnitt 0.4 – 0.7 pCt.) aufgefunden. Allein das nach dem obenerwähnten Verfahren dargestellte Vanillin wurde in diesem Falle nie, wie aus den übrigen Vanillesorten, sofort in reinem Zustande erhalten, sondern es haftete demselben ein öliger Körper, wahrscheinlich ein zweiter Aldehyd, hartnäckig an, der nicht in genügender Menge vorhanden war, um ihn isoliren und als besondere Verbindung charakterisiren zu können. Es wurde jedoch beobachtet, dass das von Filtrirpapier beim Pressen der unreinen Vanillinkristalle aufgesogene Oel durchaus nicht den penetranten Geruch der Piperonals zeigte, so dass selbst ein gleichzeitiges Vorhandensein kleiner Mengen dieser Verbindung im Vanillon ausgeschlossen zu sein scheint; der Geruch des abgepressten Oeles erinnerte vielmehr an den des Bittermandelöls.<sup>1)</sup> Die aus dem Vanillon dargestellte Vanillinsäure war allem Anschein nach ebenfalls von einer zweiten Substanz, scheinbar Benzoesäure (darauf deutet auch hier der Geruch des erhaltenen Products hin) verunreinigt. Vielleicht rührt daher das heliotropartige Aroma des Vanillons von Vanillin her, welchem kleine Mengen von Benzaldehyd beigemischt sind. Die Praxis wenigstens liefert eine Stütze für diese Vermuthung; die Parfümeure pflegen nämlich bei der Bereitung von Heliotropessenzen den Vanillonauszügen geringe Mengen von Bittermandelöl hinzuzusetzen, um den Heliotropgeruch derselben hervorstechender zu machen.

Auffallend ist aber, dass bei dem Vermischen reiner Vanillinlösungen mit Spuren von Bittermandelöl die Gerüche beider Substanzen lange Zeit deutlich neben einander zu erkennen sind und erst nach monatelangem Stehen zu einem mehr einheitlichen heliotropartigen Geruch verschmelzen.

Nachdem man die zerkleinerten Vanilleschoten mit Aether vollständig erschöpft hat, bleibt eine holzfaserartige, mit einer grossen Anzahl schwarzer Samenkörnchen erfüllte Masse zurück. Wenn man dieselbe mit Wasser auskocht, so erhält man eine fade süsslich schmeckende Lösung, welche stark reducirend auf alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) einwirkt, in welcher also durch diese Reaction das Vorhandensein von Traubenzucker angezeigt wird. Wenn man die Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und einige Zeit kocht, so wird ein gelbes Harz gefällt; es ist daher möglich, dass in die wässrige Lösung ein durch Schwefelsäure zersetzbares Glucosid über-

<sup>1)</sup> Die absolute und inzwischen von vielen Personen constatirte Identität des Geruchs der Heliotropblüthen und des Piperonals macht es fraglich, ob nicht in den ersteren Piperonal vorhanden ist; wir werden versuchen, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

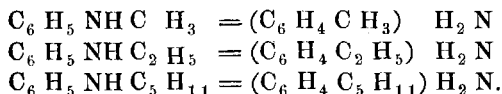
geht, welches vielleicht auch mit der Bildung des Vanillins durch den Lebensprocess der Vanillepflanze in irgend einem Zusammenhang steht.

Wir haben unsere Untersuchung der natürlichen Vanille vorläufig abgeschlossen und theilen die zuletzt erwähnten Beobachtungen nur deshalb mit, weil die sich daraus ergebenden Andeutungen bei späteren, von anderen Gesichtspunkten aus mit der natürlichen Vanille anzustellenden Versuchen vielleicht in irgend einer Weise zu verwerthen sind.

### 342. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Xylidine.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCC.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass sich im Methyl-, Aethyl- und Amylanilin durch starkes Erhitzen ihrer Chlor-, Brom- oder Jodhydrate eine Verschiebung des Alkoholradicals aus der Amidgruppe in den Benzolkern bewerkstelligen lässt, so zwar, dass aus den secundären Monaminen primäre von höherem Kohlenstoffgehalt entstehen:



Neuerdings habe ich diese Versuche wieder aufgenommen, einerseits um die noch wenig erforschten höheren Homologen des Anilins einem genaueren Studium zu unterwerfen, andererseits aber, um die zahlreichen Nebenproducte, welche bei so hoher Temperatur entstehen — die Reaction vollzieht sich bei 300 bis 330° — näher kennen zu lernen.

Für die Darstellung der höchsten Homologen des Anilins, der Amine z. B. mit vier- und fünffach methylirter Phenylgruppe, schien es zweckmässig, nicht von dem Anilin selbst auszugehen, sondern vielmehr die in den rohen Anilinölen bereits vorhandenen, mehrfach methylirten Amine, also die verschiedenen Toluidine, namentlich aber Xylidine anzuwenden, insofern in dieselben nur noch eine geringere Anzahl von Methylgruppen einzuführen war.

Ich behalte mir vor, später eingehender über diese Versuche zu berichten, und will heute nur einige Beobachtungen mittheilen, welche bei der Darstellung der Xylidine gemacht wurden. Angesichts der verschiedenen Isomeren, welche die Theorie hier in Aussicht stellt, war es vor Allem wünschenswerth, über eine grössere Quantität Material zu verfügen, und ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, Hrn. Weiler meinen verbindlichsten Dank für die liebenswürdige Bereitwilligkeit auszusprechen, mit welcher mir derselbe nicht nur